



HAL
open science

Étude de la transformation thermique de l'hydroxycarbonate de cérium III (CeOHCO₃) en dioxyde de cérium IV

Jean-Paul Viricelle

► **To cite this version:**

Jean-Paul Viricelle. Étude de la transformation thermique de l'hydroxycarbonate de cérium III (CeOHCO₃) en dioxyde de cérium IV. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT: . tel-00843793

HAL Id: tel-00843793

<https://theses.hal.science/tel-00843793v1>

Submitted on 12 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre 112 CD

THESE

Présentée par

Jean-Paul VIRICELLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L' ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE DE LA TRANSFORMATION THERMIQUE DE
L' HYDROXYCARBONATE DE CERIUM III ($CeOHCO_3$)**

EN DIOXYDE DE CERIUM IV

Soutenue à Saint-Etienne le 12 juillet 1994

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. CAILLET	Président
Madame Monsieur	F. ROUQUEROL L.C. DUFOUR	Rapporteurs
Messieurs	B. DELMON C. ZING	Examineurs
Madame	M. SOUSTELLE M. PIJOLAT	

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

THESE

Présentée par

Jean-Paul VIRICELLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L' ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

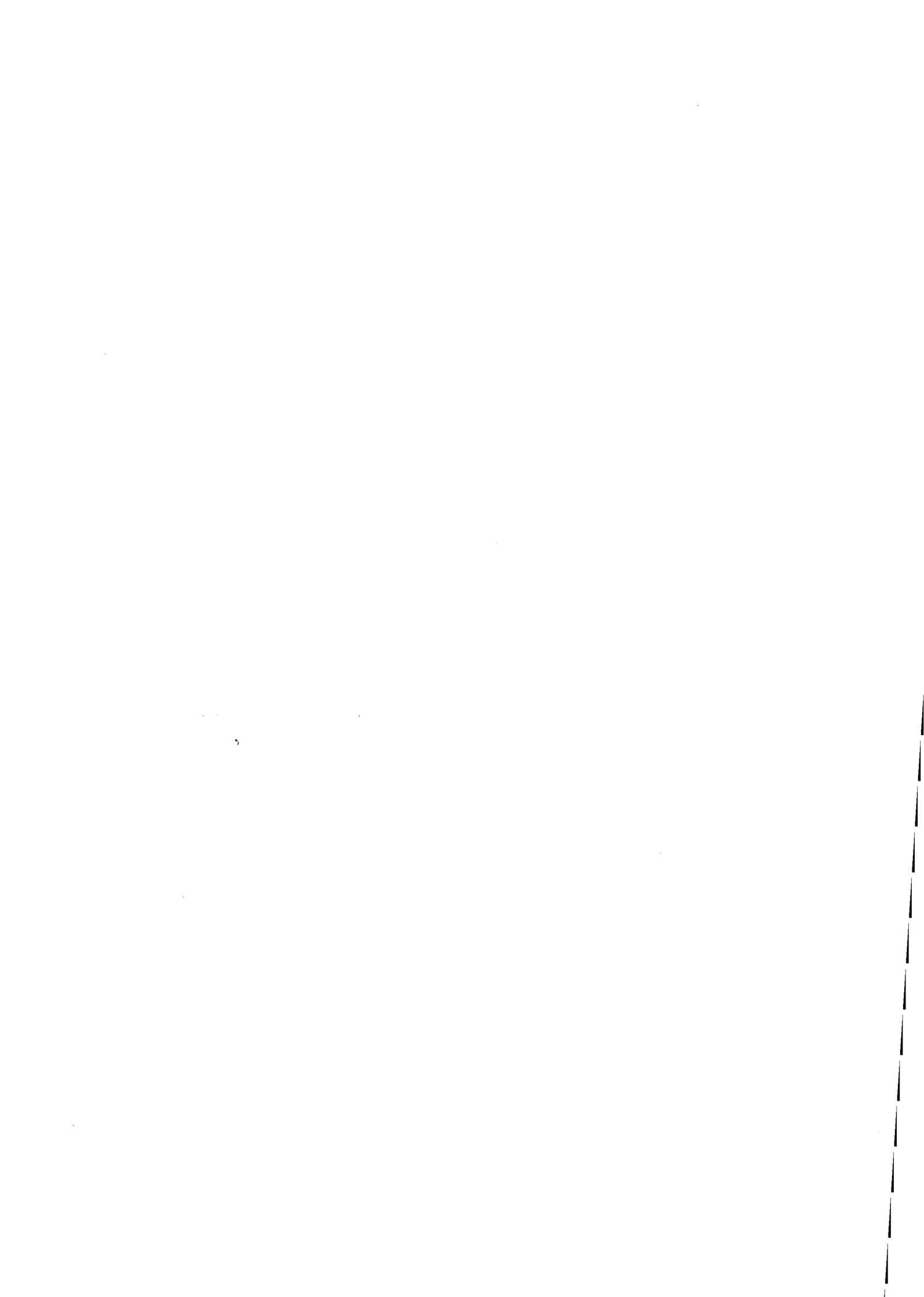
**ETUDE DE LA TRANSFORMATION THERMIQUE DE
L' HYDROXYCARBONATE DE CERIUM III (CeOHCO₃)**

EN DIOXYDE DE CERIUM IV

Soutenue à Saint-Etienne le 12 juillet 1994

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. CAILLET	Président
Madame Monsieur	F. ROUQUEROL L.C. DUFOUR	Rapporteurs
Messieurs	B. DELMON C. ZING	Examineurs
Madame	M. SOUSTELLE M. PIJOLAT	



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	SOUSTELLE
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Albert	MATHON
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PLATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GOEURJOT	Patrice	Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURJOT	Dominique	Matériaux
M.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)



PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BARIBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERUY	Arlette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG
JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joël	ENSIEG
LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIÈRE	Jacques	ENSIMAG
OBLED	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabriele	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Héléne	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	André
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRICQUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIÈRE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUDIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GIROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Joan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul



PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA Francis
BALME Louis
BECKER Monique
BIGON Jean
BINDER Zdeneck
BOE Louis-Jean
BRECHET Yves
CADOZ Claude
CANUDAS DE WIT Carlos
CHAMPENOIS Gérard
CHOLLET Jean-Pierre
COEY Jean-Pierre
CORNUJOLS Gérard
COURNIL Michel
CRASTES DE PAULET Michel
DALLERY Yves
DESCOTES-GENON Bernard
DUGARD Luc
DURAND Madeleine
FERRIEUX Jean-Paul
FEUILLET René
FORAY Pierre
FREIN Yannick
GAUTHIER Jean-Paul
GHBAUDO Gérard
GUILLEMOT Nadine
GUYOT Alain
HAMAR Sylviane
HAMAR Roger
HORAUD Patrice
JACQUET Paul
LATOMBE Claudine
LE HUY Hoang
LE GORREC Bernard
LOZANO-LEAL Rogelio
MACOVSKI Mihail
MAHEY Philippe
METAIS Olivier
MONMUSSON-PICQ Georgette
MORY Mathieu
MULLER Jean
MULLER Jean-Michel
NGUYEN TRONG Bernadette
NIEZ Jean-Jacques
PERRIER Pascal
PLA Fernand
RECHENMANN François
ROGNON Jean-Pierre
ROUGER Jean
ROUX Jean-Claude
SKOTNICKI Tomasz
TCHUENT Maurice
THOMAS Olivier
VAHLAS Constantin

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

DE DOCTEUR D'ETAT INPG

ABDEL-RAZEK Adel
AKSAS Haris
ALLA Hassane
AMER Ahmed
ANCELLE Bernard
ANGENIEUX Gilbert
ATMANI Hamid
AYEDI Hassine Feri
A.BADR Osman
BACHIR Aziz
BALANZAT Emmanuel
BALTER Roland
BARDEL Robert
BARRAL Gérard
BAUDON Yves
BAUSSAND Patrick
BEAUX Jacques
BEGUINOT Jean
BELLISSENT née FUNEZ Marie-Claire
BELLON Catherine
BEN RAIS Abdejjettah
BERGER-SABBATEL Gilles
BERNACHE-ASSOLANT Didier
BEROVAL Abderrahmane
BERTHOD Jacques
BILLARD Dominique
BLANC épouse FOLETIER Mireille
BOCHU Bernard
BOJO Gilles
BOKSENBAUM Claude
BOLOPION Alain
BONNARD Bernard
BORRIONE Dominique
BOUCHACOURT Michel
BRION Bernard
CAIRE Jean-Pierre
CAMEL Denis
CAPERAN Philippe
CAPLAIN Michel
CAPOLINO Gérard
CASPI Paul
CHAN-TUNG Nam
CHASSANDE Jean-Pierre
CHATAIN Dominique
CHEHIKIAN Alain
CHIRAMELLA Yves
CHILO Jean
CHUPIN Jean-Claude
COLONNA Jean-François
COMITI Jacques
CORDET Christian
COUDURIER Lucien
COUTAZ Jean-Louis

CREUTIN Jean-Dominique
DAO Trongtich
DARONDEAU Philippe
DAVID Bertrand
DE LA SEN Manuel
DELACHAUME Jean-Claude
DENAT André
DESCHIZEAUX née CHERUY Marie-Noëlle
DIJON Jean
DOREMUS Pierre
DUPEUX Michel
EL ADHAM Karim
EL OMAR Fovaz
EL-HENNAWY Adel
ETAY Jacqueline
FABRE Suzanne
FAURE-BONTE Mireille
FAVIER Denis
FAVIER Jean-Jacques
FELIACHI Movlout
FERYAL Haj Hassan
FLANDRIN Patrick
FOREST Bernard
FORESTIER Michel
FOSTER Panayolis
FRANC Jean-Pierre
GADELLE Patrice
GARDAN Yvon
GENIN Jacques
GERVASON Georges
GILORMINI Pierre
GINOUX Jean-Louis
GOU MIRI Louis
GROC Bernard
GROSJEAN André
GUEDON Jean-Yves
GUERIN Jean-Claude
GUESSOUS Anas
GUIBOUD-RIBAUD Serge
HALBWACHS Nicolas
HAMMOURI Hassan
HEDEIROS SILVEIR Hamilton
HERAULT Jeanny
HONER Claude
HUECKEL Tomasz
IGNAT Michel
ILIADIS Athanaios
JANIN Gérard
JERRAYA Ahmed Amine
JUTTEN Christian
KAHIL Hassan
KHUONGQUANG Dong
KILLIS Andreas
KONE Ali
LABEAU Michel
LACAZE Alain
LACROIX Jean-Claude
LANG Jean-Claude
LATHULLERE Chantal
LATY Pierre

LAUGIER Christian
LE CADRE Jean-Pierre
LE GARDEVR René
LE THIESSE Jean-Claude
LEMAIGNAN Clément
LEMUET Daniel
LEVEQUE Jean-Luc
LONDICHE Henry
L'HERITIER Philippe
MAGNIN Thierry
MAISON François
MAMWI Abdullah
MANTEL épouse SIEBERT Elisabeth
MARCON Guy
MARTINEZ Francis
MARTIN-GARIN Lionel
MASSE Dominique
MAZER Emmanuel
MERCCKEL Gérard
MEUNIER Jean
MILI Ali
MOALLA Mohamed
MODE Jean-Michel
MONLLOR Christian
MONTELLA Claude
MORET Frédéric
MRAYATI Mohammed
M'SAAD Mohammed
M'SIRDI Kouider Nace
NÉPOMIASTCHY Pierre
NGUYEN Trong Khoi
NGUYEN-XUAN-DANG Michel
ORANIER Bernard
ORTEGA MARTINEZ Roméo
PAIDASSI Serge
PASSERONE Alberto
PEGON Pierre
PIJOLAT Christophe
POGGI Yves
POIGNET Jean-Claude
PONS Michel
POU Tong Eck
RAFINEJAD Paiviz
RAGAIE Haric Fikri
RAHAL Salah
RAMA SEABRA SANTOS Fernando
RAVAINE Denis
RAZBAN-HAGHIGHI Tchanguiz
RAZZOUK Micham
REGAZZONI Gilles
RIQUET Jean-Pierre
ROBACH Chantal
ROBERT Yves
ROGEZ Jacques
ROHMER Jean
ROUSSEL Claude
SAAD Abdallah
SAAD Youcef
SABRY Mohamed Nabi
SALON Marie-Christine

SAUBAT épouse MARCUS Bernadette
SCHMITT Jean-Hubert
SCHOELLKOPF Jean-Pierre
SCHOLL Michel
SCHOLL Pierre-Claude
SCHOULER Edmond
SCHWARTZ Jean-Luc
SEGUIN Jean
SIWY Jacques
SKALLI Abdellatif
SKALLI HOUSSEYNI Abdelati
SOUCHON Alain
SUETRY Jean
TALLAJ Nizar
TEDJAR Farouk
TEDJINI Smail
TEYSSANDIER Francis
THEVENODFOSSE Pascale
TMAR Mohamed
TRIOLLIER Michel
TUFFELIT Denis
TZIRITAS Georges
VALLIN Didier
VELAZCO Raoul
VERDILLON André
VERMANDE Alain
VIKTOROVITCH Pierre
WEISS Guy
YAZAMI François
Rachid

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Il a été financé par le Centre de Recherches Rhône-Poulenc d'Aubervilliers (C.R.A.) avec lequel une collaboration scientifique étroite a été entretenue tout au long de la thèse. Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux nombreuses personnes du département de "Synthèse Minérale" qui ont suivi ce travail avec attention, et tout particulièrement Messieurs P. Nortier, C. Zing, C. Magnier et O. Touret. Je n'oublie pas Messieurs Denaire et Mullard pour leur aide technique lors des synthèses effectuées au C.R.A.

A l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, cette étude a été dirigée par Madame M. Pijolat et Monsieur M. Soustelle que je remercie très sincèrement. En effet, j'ai pu bénéficier d'un encadrement scientifique exceptionnel, mais aussi d'une ambiance de travail très sympathique. Je remercie également les nombreuses personnes du département de Chimie-Physique pour leur grande disponibilité, et qui, de par leurs compétences ont contribué directement ou indirectement à faire avancer ce travail.

Enfin, je tiens à témoigner toute ma gratitude à Madame F. Rouquerol, professeur à l'université de Provence (Marseille), à Messieurs B. Delmon, professeur à l'université catholique de Louvain-La-Neuve (Belgique), M. Caillet, directeur de recherches au C.N.R.S. (E.N.S.E.E.G., Saint-Martin d'Hères), L.C. Dufour, directeur de recherches au C.N.R.S. (Université de Dijon) et C. Zing, ingénieur de recherches (Rhône-Poulenc, C.R.A.) qui ont accepté d'examiner cette thèse et de participer au jury.

SOMMAIRE

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre I: Synthèse de l'hydroxycarbonate de cérium III ancylite</u> Caractérisation physico-chimique des solides obtenus	3
<u>I.1) Généralités sur le système "Oxyde de terre rare - Eau - Dioxyde de carbone"</u>	3
<u>I.2) Etude bibliographique</u>	5
I.2.1) Préparation d'hydroxycarbonates à partir des hydroxydes et des carbonates	5
I.2.2) Préparation d'hydroxycarbonates par précipitation à partir des sels de terres rares	6
I.2.2.1) Précipitations à partir des sels carbonatés	6
I.2.2.2) Précipitations en présence d'urée ou d'acide trichloroacétique	7
I.2.2.2.1) En présence d'urée	
I.2.2.2.2) En présence d'acide trichloroacétique	
I.2.3) Récapitulation des données bibliographiques	8
<u>I.3) Synthèse de l'hydroxycarbonate de cérium III : $CeOHCO_3$, variété Ancylite</u>	9
I.3.1) Hydrolyse du carbonate $Ce_2(CO_3)_3, 8H_2O$	9
I.3.1.1) Hydrolyse dans l'eau "pure"	9
I.3.1.2) Hydrolyse en présence d'acide acétique	10
I.3.2) Précipitation à partir du nitrate de cérium III : $Ce(NO_3)_3, 6H_2O$	10
I.3.3) Récapitulation des synthèses et des solides recueillis	11
<u>I.4) Caractérisation et analyse des solides synthétisés : HC, HCa, PN, PNc</u>	12
I.4.1) Identification des phases	12
I.4.1.1) Analyse par diffraction des rayons X	12
I.4.1.1.1) Solide HC (Hydrolyse du Carbonate)	
I.4.1.1.2) Solide HCa (Hydrolyse du Carbonate en milieu acide)	
I.4.1.1.3) Solide PN (Précipitation à partir de Nitrate)	
I.4.1.1.4) Solide PNc (Précipitation à partir de Nitrate, solide Congelé)	

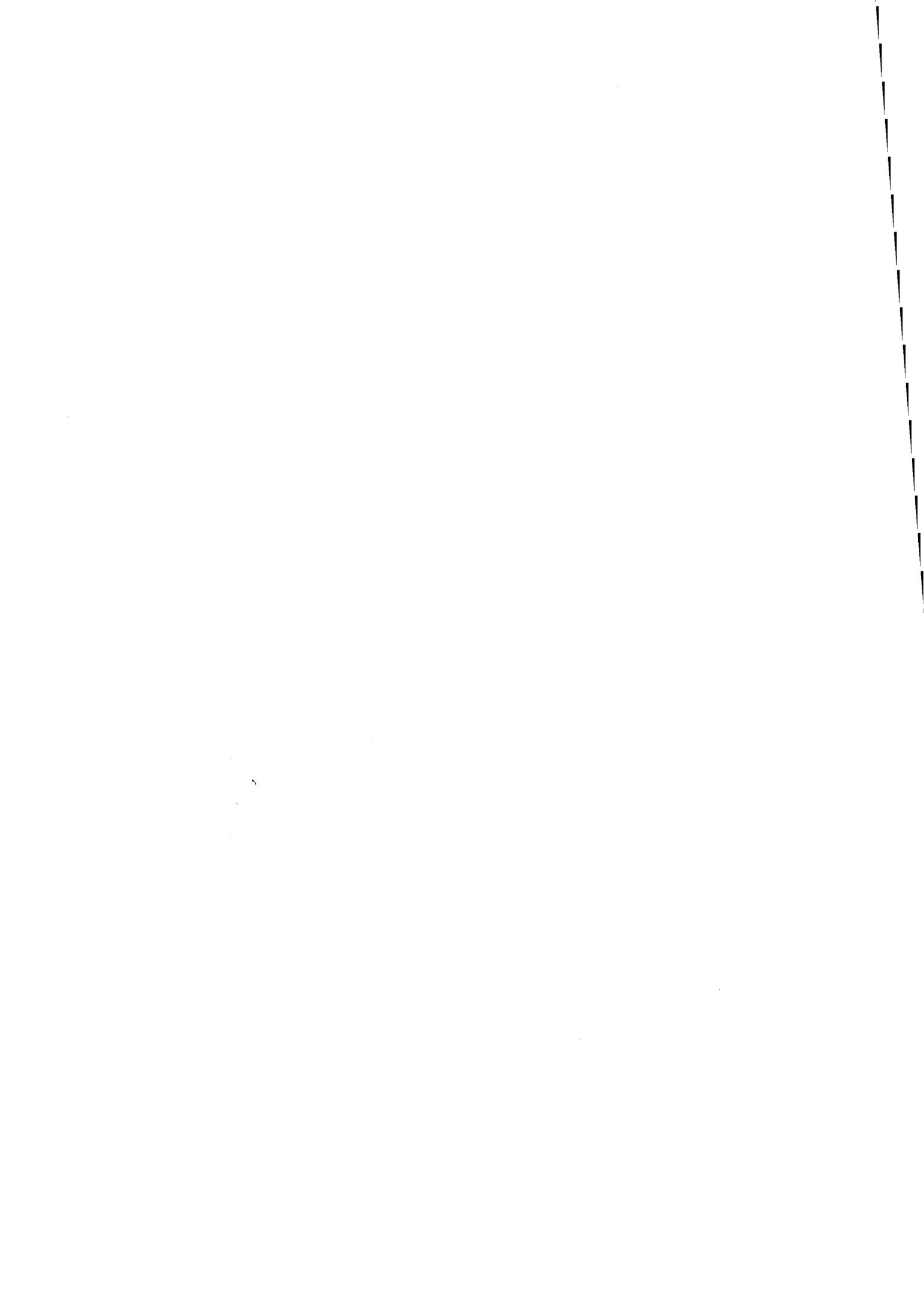
I.4.1.1.5) Remarque concernant le monoxycarbonate $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, n\text{H}_2\text{O}$	
I.4.1.2) Analyse infrarouge à transformée de Fourier	15
I.4.1.2.1) Peut-on confirmer la présence d'une phase carbonate $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 8$) dans le solide HC ?	
I.4.1.2.2) Mise en évidence de nitrates	
I.4.1.2.3) Remarques	
I.4.1.3) Où sont les nitrates ?	21
I.4.1.3.1) Solides PN et PNc	
I.4.1.3.2) Solides HC et HCa	
I.4.1.3.3) Teneur relative en nitrate	
I.4.1.4) Récapitulation sur la nature physico-chimique des phases	24
I.4.2) Ecart à la stoechiométrie	25
I.4.2.1) Effet de la vapeur d'eau	25
I.4.2.2) Effet du dioxyde de carbone	26
I.4.3) Composition chimique des solides étudiés	26
I.4.3.1) Solides HC et HCa	26
I.4.3.2) Solides PN et PNc	27
I.4.4) Caractérisation texturale des solides HC, HCa, PN, PNc	29
I.4.4.1) Aspects morphologiques : observations par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) et à transmission (M.E.T.)	29
I.4.4.1.1) Solide HC	
I.4.4.1.2) Solide HCa	
I.4.4.1.3) Solide PN	
I.4.4.1.4) Solide PNc	
I.4.4.1.5) Récapitulation des observations microscopiques	
I.4.4.2) Surface spécifique	37
I.4.4.3) Solide PNc : granularité, masse volumique	37
I.4.4.3.1) Granularité	
I.4.4.3.2) Masse volumique, volume molaire	
<u>I.5) Vieillessement et conservation des solides PN et PNc</u>	39
<u>Conclusion du chapitre I</u>	42

<u>Chapitre II: Détermination des chemins réactionnels</u>	43
<u>Introduction</u>	43
<u>II.1) Evolution thermique sous atmosphère inerte d'hélium</u>	43
II.1.1) Solides HC et HCa	43
II.1.1.1) Evolution thermique du solide HC	44
II.1.1.1.1) Thermogravimétrie - analyse des gaz émis	
II.1.1.1.2) Analyse des phases	
II.1.1.2) Comparaison avec le carbonate de cérium $Ce_2(CO_3)_3, 8H_2O$	48
II.1.1.2.1) Thermogravimétrie - analyse des gaz émis	
II.1.1.2.2) Analyse des phases	
II.1.2) Solides PN et PNc	50
II.1.2.1) Thermogravimétrie - analyse des gaz émis	50
II.1.2.2) Analyse des phases	53
II.1.3) Récapitulation des résultats obtenus sous atmosphère inerte	55
<u>II.2) Evolution thermique en présence d'oxygène</u>	55
II.2.1) Evolution thermique des solides HC, HCa, PN, PNc et du carbonate de cérium III sous un mélange hélium - oxygène	55
II.2.2) Effet de la pression partielle d'oxygène sur l'évolution thermique	57
II.2.3) Calcination isotherme en présence d'oxygène	58
<u>II.3) Rôle des nitrates dans l'évolution thermique</u>	59
<u>II.4) Chemins réactionnels</u>	60
II.4.1) Chemin réactionnel sous hélium, en l'absence d'ions nitrate	60
II.4.1.1) Chemin réactionnel	60
II.4.1.2) Vérification du chemin réactionnel par bilan massique	61
II.4.1.2.1) Solide HC	
II.4.1.2.2) Monoxycarbonate ou hydroxycarbonate ?	
II.4.2) Chemin réactionnel sous hélium avec action des nitrates	63
II.4.2.1) Chemin réactionnel	63
II.4.2.2) Vérification du chemin réactionnel par bilan massique	64
II.4.3) Chemin réactionnel sous oxygène	65
<u>II.5) Récapitulation des réactions de la phase hydroxycarbonate</u>	66
<u>Conclusion du chapitre II</u>	67

<u>Chapitre III:</u>	Etude cinétique de la réaction Gaz-Solide :	
	$4 \text{ CeOHCO}_3 + \text{O}_2 = 4 \text{ CeO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ CO}_2$	69
III A) Méthodologie		69
<u>III A.1) Phénomènes de germination-croissance</u>		69
III A.1.1) Définition des phénomènes de germination-croissance		69
III A.1.2) Hypothèses		70
III A.1.3) Définition des zones réactionnelles et des vitesses		71
III.A.1.4) Construction de la loi cinétique avancement-temps		73
III A.1.4.1 Cas complexe : germination-croissance		73
III.A.1.4.2) Cas limites		75
III.A.1.4.2.1) Germination instantanée		
III.A.1.4.2.2) Croissance instantanée		
III.A.I.4.3) Choix du type de cas (limite ou complexe) d'après la forme des courbes cinétiques		77
III.A.I.5) Détermination de la vitesse spécifique de croissance v et de la fréquence de germination γ : stratégie de recherche		77
<u>III.A.2) Détermination expérimentale des variations v (P_i) : méthode des "décrochements"</u>		78
III.A.2.1) Principe de la méthode		78
III.A.2.2) Autre application de la méthode des "décrochements" : test d'unicité de la réaction		80
<u>III.A.3) Modélisation géométrique du phénomène de germination-croissance</u>		80
III.A.3.1) Hypothèses générales, choix du modèle		81
III.A.3.1.1) Modèle à vitesse de croissance anisotrope		81
III.A.3.1.2) Modèles à vitesse de croissance isotrope		81
III.A.3.2) Le modèle de Mampel généralisé		82
III.A.3.2.1) Rappels sur le modèle de Mampel		82
III.A.3.2.1.1) Principe de calcul		
III.A.3.2.1.2) Grandeurs caractéristiques du modèle de Mampel		
III.A.3.2.2) Généralisation du modèle de Mampel		84
III.A.3.3) Application des modèles de germination-croissance		85
III.A.3.3.1) Détermination du paramètre "A"		85
III.A.3.3.2) Calcul de v et γ		88

III B) Résultats	90
<u>III.B.1) Obtention des courbes cinétiques et des courbes de vitesse</u>	90
III.B.1.1) Analyse thermogravimétrique	90
III.B.1.1.1) Conditions expérimentales	90
III.B.1.1.2) Choix de la température	90
III.B.1.1.3) Déshydratation préalable du solide	90
III.B.1.2) Calcul de l'avancement, du degré d'avancement et des vitesses absolues et réduites	91
III.B.1.2.1) Calcul de l'avancement, du degré d'avancement	91
III.B.1.2.2) Calcul des vitesses	92
<u>III.B.2) Vérifications expérimentales des hypothèses</u>	93
III.B.2.1) Hypothèses géométriques : observations microscopiques	93
III.B.2.2) Choix du paramètre de modèle A : A faible ou A fort ?	93
III.B.2.3) Unicité de la réaction	96
III.B.2.3.1) Méthode des décrochements appliquée au test d'unicité de la réaction	96
III.B.2.3.2) Teneur en nitrate de la cérine obtenue dans les conditions de l'étude cinétique	97
<u>III.B.3) Application de la méthode expérimentale des décrochements à la détermination des variations de la vitesse spécifique de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques : v (P_i), à 220°C</u>	99
III.B.3.1) Variation de v en fonction de la pression d'oxygène	99
III.B.3.2) Variation de v en fonction de la pression de dioxyde de carbone	100
III.B.3.3) Influence de la pression de vapeur d'eau ?	100
III.B.3.4) Conclusion sur la méthode des décrochements	101
<u>III.B.4) Calcul de v et γ : application du modèle de Mampel généralisé</u>	101
III.B.4.1) Variations de v et γ en fonction de la pression d'oxygène	101
III.B.4.2) Variations de v et γ en fonction de la pression de vapeur d'eau	104
III.B.4.3) Variations de v et γ en fonction de la pression de dioxyde de carbone	106
III.B.4.4) Etalonnage de l'échelle des temps : définition de l'instant zéro de la transformation	107
III.B.4.5) Précision des valeurs des vitesses spécifiques	110
III.B.4.5.1) Vieillissement du solide, reproductibilité	110
III.B.4.5.1.1) Vieillissement du solide	
III.B.4.5.1.2) Reproductibilité	

III.B.4.5.2) Erreur liée à la méthodologie appliquée	112
III.B.4.5.2.1) Influence du paramètre de modèle A	
III.B.4.5.2.2) Influence du temps t_0 correspondant à un degré d'avancement nul	
III.B.4.5.3) Récapitulatif	113
<u>III.B.5) Validation du modèle géométrique et des variations des vitesses spécifiques en fonction des contraintes physico-chimiques</u>	113
<u>Conclusion du chapitre III</u>	116
<u>Conclusion générale</u>	117
 <u>ANNEXES</u>	
<u>Annexe I</u> : Généralités sur le cérium; structures cristallographiques de l'hydroxycarbonate de variété ancyllite et de la cérine.	119
<u>Annexe II</u> : Procédures et techniques expérimentales.	123
<u>Annexe III</u> : Diffraction des rayons X : fiches JCPDS.	133
<u>Annexe IV</u> : L'ion CO_3^{2-} en infrarouge : nombre d'onde et modes de vibration.	135
<u>Annexe V</u> : Composition chimique des solides HC, HCa, PN, PNc : dosages de carbone, hydrogène, azote, bilan matière de la transformation en cérine.	137
<u>Annexe VI</u> : Dérivation d'une fonction intégrale.	143
<u>Annexe VII</u> : Modèles géométriques.	145
<u>Annexe VIII</u> : Organigramme du logiciel de cinétique hétérogène.	151
<u>Annexe IX</u> : Valeurs remarquables pour les modèles géométriques des cas complexes de germination et de croissance.	153
<u>Annexe X</u> : Calcul du degré d'avancement expérimental λ et de la vitesse $\frac{d\lambda}{dt}$.	155
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 159



INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes de terres rares possèdent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique, la métallurgie, l'industrie du verre, les céramiques et la catalyse. En particulier, le dioxyde de cérium (ou cérine) est très utilisé en catalyse de post-combustion automobile où le catalyseur est généralement constitué de particules métalliques (Pt, Rh, Pd) dispersées sur un support oxyde de grande surface spécifique (Int.1 et Int.2). Il est connu que la cérine contribue à stabiliser à haute température, la surface spécifique du support, l'alumine. Mais surtout, les propriétés d'oxydo-réduction de l'élément cérium et l'affinité de la cérine pour l'oxygène, c'est-à-dire sa capacité à réaliser très rapidement l'équilibre avec l'oxygène contenu dans l'atmosphère gazeuse, lui confèrent des propriétés de "stockage d'oxygène" (Int.3). Ainsi, pour un pot catalytique fonctionnant dans des conditions pauvres (excès d'air), la cérine stocke l'oxygène et favorise la réduction des oxydes d'azote et des métaux nobles (Pt, Rh, Pd). A l'opposé, dans des conditions riches (excès de carburant), l'oxygène est libéré et peut oxyder les hydrocarbures et le monoxyde de carbone.

D'une façon générale, les applications en catalyse nécessitent des oxydes minéraux de structure et de texture bien définies, possédant une grande surface spécifique ($>50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Dans un pot catalytique où la température des gaz émis peut dépasser 1000°C , les supports de catalyseurs doivent être particulièrement stables et conserver leur surface.

Les phénomènes responsables de la chute de surface d'une poudre portée à haute température sont le grossissement de grains et la disparition de porosité résultant tous deux d'un transport de matière. Il est d'usage courant de modifier l'oxyde support de catalyseur par addition de dopants afin d'élargir le domaine de stabilité thermique. L'étude de la stabilisation texturale de cérine de grande surface spécifique, c'est-à-dire des mécanismes d'action des dopants a été effectuée au laboratoire par M. Prin (Int.4).

Une autre solution consiste à obtenir, lors de la synthèse à partir de la transformation thermique de précurseurs, des oxydes à propriétés contrôlées. Pour cela, il est nécessaire de maîtriser parfaitement les étapes de leur formation pour être capable d'ajuster les propriétés recherchées. Cette maîtrise est également nécessaire pour optimiser les conditions de calcination (temps, température, pressions...) et pour extrapoler la qualité obtenue au laboratoire à l'échelle d'un four industriel le plus performant possible.

Le but du présent travail est d'étudier la formation de la cérine à partir du précurseur "hydroxycarbonate de cérium III", de variété ancylite, noté CeOHCO_3 , et en particulier de déterminer les lois de variations des vitesses spécifiques de germination et de croissance de l'oxyde en fonction des contraintes physico-chimiques. Pour atteindre cet objectif, l'étude s'est déroulée en trois étapes successives :

- Le précurseur solide "hydroxycarbonate" est synthétisé selon différentes voies. Les poudres obtenues sont caractérisées d'un point de vue physico-chimique et morphologique (chapitre I).

- Une telle caractérisation du solide initial est indispensable pour entreprendre l'étude de sa transformation. Dans un premier temps, il convient d'identifier la nature de la réaction (décomposition, réaction gaz-solide, ...) et son chemin réactionnel, c'est-à-dire l'ensemble des réactions qui, à partir du solide initial conduisent au solide final dans un champ de contraintes données. Ceci est réalisé par le suivi de l'évolution thermique de l'hydroxycarbonate de cérium III pour différentes conditions de calcination (chapitre II).

- Pour une réaction donnée appartenant à un chemin réactionnel, l'étude cinétique est entreprise sur la base des phénomènes de germination et de croissance. Pour chacun d'eux, les vitesses spécifiques doivent être déterminées en fonction des contraintes physico-chimiques de la réaction. Ce but est atteint à partir de l'étude expérimentale et d'une modélisation géométrique (chapitre III).

REFERENCES INTRODUCTION

Int.1) B. HARRISON, A.F. DIWELL and C. HALLETT
Platinum Metals Rev., 32(2), (1988), 73-83

Int.2) J.G. NUNAN, H.J. ROBOTA, M.J. COHN, S.A. BRADLEY
J. of Catalysis, 133, (1992), 309-324

Int.3) C. PADESTE, N.W. CANT, D.L. TRIMM
Catalysis Letters, 18, (1993), 305-316

Int.4) M. PRIN
Thèse, Saint-Etienne (1991)

Chapitre I

Synthèse de l'hydroxycarbonate de cérium III ancylite

Caractérisation physico-chimique des solides obtenus

I.1) Généralités sur le système "Oxyde de terre rare - Eau - Dioxyde de carbone"

L'hydroxycarbonate de cérium III, noté CeOHCO_3 est l'un des éléments du système ternaire " $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ " où "Ln" désigne un élément terre rare de degré d'oxydation (III). Ce système conduit à de nombreuses phases solides qui ont été classées en trois catégories selon que l'anion coordonnant est l'oxygène (oxydes), l'ion carbonate (carbonates, dioxycarbonates) ou l'ion hydroxyle (hydroxydes, oxyhydroxydes) (1). Le tableau I.1 rassemble ces différentes espèces et leurs systèmes cristallins. Cette liste n'est pas exhaustive et correspond aux composés qui ont été obtenus directement par action de l'eau et/ou du dioxyde de carbone sur les oxydes du type " Ln_2O_3 ", en l'absence de tout autre agent réactif. Notamment, certains auteurs (2 à 9) mentionnent l'existence d'un monoxycarbonate noté $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui ne figure pas dans le tableau I.1 car il est obtenu en présence d'urée ou d'acide trichloroacétique ou de carbonate de sodium.

L'hydroxycarbonate, parfois appelé "carbonate basique" est donc un composé mixte qui existe sous deux variétés polymorphiques notées "A" et "B", isomorphes respectivement au minéral ancylite $[(\text{M}_x^{2+}, \text{Ln}_y^{3+}) (\text{OH})_y (\text{CO}_3)_{(x+y)}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, avec $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$ cristallisant dans un système orthorhombique pseudo-hexagonal, et au minéral bastnasite (LnFCO_3) cristallisant dans un système hexagonal.

Dans le cas du cérium, l'oxyde stable correspondant n'est pas " Ce_2O_3 " mais le dioxyde de cérium IV " CeO_2 " de couleur jaune et fréquemment appelé "cérine". En effet, le cérium possède des propriétés particulières d'oxydoréduction ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) liées à sa configuration électronique. Quelques caractéristiques physiques et chimiques du cérium, ainsi que les structures cristallographiques de l'hydroxycarbonate ancylite et de l'oxyde de cérium sont reportées en annexe I.

Dans ce qui précède, excepté l'oxyde de cérium, nous n'avons cité que les composés existant pour un degré d'oxydation (III) de l'élément terre rare. En effet, nous étudions la réaction d'obtention de la cérine par transformation thermique du précurseur hydroxycarbonate de cérium III. Néanmoins, il est possible d'obtenir cet oxyde à partir de sels de cérium (IV), tels que le sulfate double d'ammonium et de cérium IV ($(\text{NH}_4)_4 \text{Ce} (\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (10), le nitrate double d'ammonium et de cérium IV ($(\text{NH}_4)_2 \text{Ce} (\text{NO}_3)_6$) (10, 11, 12) et le sulfate de cérium IV ($\text{Ce} (\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (10, 13). Les précurseurs obtenus à partir de ces sels sont l'hydroxyde ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) (10) et l'oxycarbonate (CeOCO_3) (11, 12) de cérium IV.

Les carbonates et hydroxycarbonates de terres rares ont fait l'objet de nombreuses études. L'ensemble des résultats publiés dans la littérature montre que ces deux types de composés sont obtenus dans des conditions de synthèse très proches et que l'identification des phases n'est pas toujours aisée. Aussi, il nous a paru intéressant d'effectuer un inventaire bibliographique des modes de préparation et des résultats observés.

Deux types de synthèses sont appliqués pour obtenir l'hydroxycarbonate de cérium III, et devant la diversité et parfois les désaccords relevés dans les publications, une caractérisation physico-chimique précise des solides recueillis s'avère indispensable.

Classe	Composition	Notation	Système cristallin
Oxyde	Ln_2O_3	A B C	Hexagonal Monoclinique Cubique
Carbonate	$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$	n = 8 lanthanite n = 2 à 3 tengérite	Orthorhombique Orthorhombique
Dioxycarbonate	$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	I IA II	Quadratique Monoclinique Hexagonal
Hydroxycarbonate ou Carbonate basique	LnOHCO_3	A type ancylite B type bastnasite	Orthorhombique Hexagonal
Hydroxyde	$\text{Ln}(\text{OH})_3$		Hexagonal
Oxyhydroxyde	LnOOH	M T type rutile type diaspoire type bohémite	Monoclinique Quadratique Orthorhombique Orthorhombique Orthorhombique

Tableau I.1 : les composés du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ (Ln : élément terre rare) (1).

I.2) Etude bibliographique

On peut distinguer deux grandes catégories de préparation des hydroxycarbonates de terres rares :

- par hydrolyse, en présence de dioxyde de carbone, des hydroxydes $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ou des carbonates $(\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O})$,
- par précipitation à partir des sels de terre rare (chlorures, nitrates).

I.2.1) Préparation d'hydroxycarbonates à partir des hydroxydes et des carbonates

Ce type de préparation a été effectuée par P. Caro et ses collaborateurs (1, 14, 15) et l'ensemble des résultats est publié dans la thèse de H. Dexpert (1). Les produits de départ, dispersés dans l'eau, sont équilibrés à température ambiante sous différentes pressions partielles de dioxyde de carbone. L'ensemble des préparations qui conduisent effectivement à l'obtention d'un hydroxycarbonate révèle l'existence d'un large domaine non stoechiométrique de formulation $\text{Ln}_2(\text{OH})_{2(3-y)}(\text{CO}_3)_y, n\text{H}_2\text{O}$ représenté sur la figure I.1. Les valeurs de y sont comprises entre 1 et 2,3.

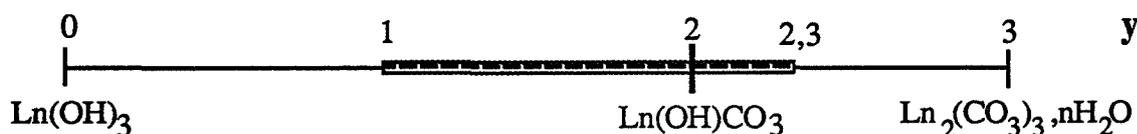
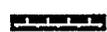


Figure I.1 : Domaine d'existence de la phase non stoechiométrique $\text{Ln}_2(\text{OH})_{2(3-y)}(\text{CO}_3)_y, n\text{H}_2\text{O}$ ()

La phase non stoechiométrique obtenue par carbonatation des hydroxydes ou par hydrolyse des carbonates n'existe à l'état cristallisé que pour des pressions partielles en dioxyde de carbone inférieures ou égales à $3 \cdot 10^{-4}$ atmosphère, c'est-à-dire à celle existant dans l'air. Pour des pressions supérieures, les hydroxydes se transforment en carbonates $(\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O})$. Ceux-ci résistent à l'hydrolyse. La teneur en eau de la phase non stoechiométrique dépend de la méthode de synthèse ainsi que des conditions de séchage et de l'élément terre rare utilisé. L'obtention de phases anhydres n'est pas aisée et il en est de même pour leur conservation, leur composition étant fortement liée au degré hygrométrique et à la teneur en dioxyde de carbone de l'atmosphère environnante. L'évolution vers un carbonate hydraté peut se produire naturellement à l'air. Elle est moins sensible au voisinage de la valeur " $y = 2$ ". La phase stoechiométrique quasi anhydre de composition LnOHCO_3 constitue la variété ancylite des hydroxycarbonates de terre rare.

Remarque : l'hydrolyse du carbonate $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ dans des conditions hydrothermales (200°C , 400 atmosphères) conduit à la variété bastnasite des hydroxycarbonates (1).

I.2.2) Préparation d'hydroxycarbonates par précipitation à partir des sels de terres rares

La plupart des préparations mentionnées dans la littérature sont effectuées à partir des chlorures ou des nitrates de terre rare. Deux types de précipitants peuvent être distingués :

- les sels carbonatés tels que les carbonates ou les hydrogénocarbonates de sodium ou d'ammonium (2, 5, 6, 7, 8, 11, 16) qui peuvent permettre une précipitation à température ambiante.

- l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (2, 3, 4, 9, 17 à 22), ou des acides tels que l'acide trichloroacétique (CCl_3COOH) (23, 24), en présence d'eau à des températures comprises entre 60 et 120 °C.

Pour obtenir des poudres fines homogènes en taille et en forme, de nombreux paramètres doivent être contrôlés au cours de la précipitation : température, temps de séjour, agitation, acidité, concentration des réactants... Ces différents paramètres peuvent influencer non seulement la morphologie, mais aussi la composition chimique ou même la nature des phases obtenues.

I.2.2.1) Précipitations à partir des sels carbonatés

En opérant à 20°C, à partir de chlorures ou de nitrates de lanthane, cérium, praséodyme ou néodyme et du carbonate de sodium (Na_2CO_3), V.D. Savin et ses collaborateurs (5, 6, 7) ont obtenu des carbonates de composition $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Le pH est fixé à 6.0, l'atmosphère gazeuse n'est pas précisée. La composition mentionnée est mesurée sur les poudres séchées à 110°C sous air pendant dix heures. A 25°C et avec un pH compris entre 5 et 7, W. Runde (16) a étudié l'influence de l'atmosphère gazeuse et plus particulièrement de la pression partielle de dioxyde de carbone dans des mélanges de dioxyde de carbone et d'argon lors de la précipitation en présence de tétraoxochlorate de sodium (NaClO_4), d'hydrogénocarbonate de sodium et de soude. Pour une composition volumique en dioxyde de carbone de 0,03%, la phase obtenue est l'hydroxycarbonate de type ancylite LnOHCO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}$ et Eu). Lorsque cette concentration est supérieure ou égale à 1%, le carbonate $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ précipite. Ces résultats sont en accord avec ceux de Dexpert et Caro mentionnés dans le paragraphe précédent (1, 14, 15).

L'influence de la température de précipitation a été étudiée par Nagashima (2). Les essais ont été conduits avec le carbonate et l'hydrogénocarbonate de sodium qui donnent des résultats assez voisins, à des températures comprises entre 20 et 80°C, à l'air ambiant. L'analyse des produits révèle l'obtention de carbonates ($\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) de type lanthanite pour le lanthane et le cérium, de type tengérite pour le néodyme, le samarium et l'yttrium. Les auteurs mentionnent également l'existence d'un "carbonate double" qui serait un carbonate hydraté de terre rare et de sodium, obtenu à partir du carbonate de sodium. Nous n'avons pas trouvé d'autres publications mentionnant l'existence de ce composé. Un monoxycarbonate de cérium de composition $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu (8) par précipitation à 60°C, avec un pH de 8,75 et à partir de nitrate de cérium en présence de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque.

Excepté ce dernier résultat, l'ensemble des synthèses réalisées par précipitation à partir de sels carbonatés montre que l'hydroxycarbonate peut être obtenu sous faible pression de dioxyde de carbone, avec un pH compris entre 5 et 7 et à une température proche de l'ambiante.

I.2.2.2) Précipitations en présence d'urée ou d'acide trichloroacétique

D'après un classement réalisé par Matijevic (25), ce type de précipitation s'effectue avec un "contrôle cinétique de formation de l'anion précipitant" à des températures comprises entre 60 et 120 °C. Il conduit généralement à l'obtention de particules monodisperses, mais dont la morphologie varie selon les conditions : température, pH, concentration en urée ou acide et en terre rare.

I.2.2.2.1) En présence d'urée

Par hydrolyse lente de l'urée (80-90°C) dans des solutions nitriques diluées de terre rare (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), Sawyer et Caro (17) ont obtenu des hydroxycarbonates surstoéchiométriques en carbonate, notés $\text{Ln}(\text{OH})_{3-2y}(\text{CO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où y est supérieur à 1. Ce résultat a été interprété par la présence d'un mélange de deux phases :

- une phase cristallisée LnOHCO_3 ,
- une phase amorphe $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, justifiée par le fait que les carbonates deviennent amorphes au cours de la déshydratation, et que le vieillissement naturel de l'hydroxycarbonate, par adsorption de dioxyde de carbone, conduit à cette phase.

Akinc et Sordelet (18, 19) ont également obtenu des hydroxycarbonates (La, Ce, Nd) surstoéchiométriques dans des conditions semblables, mais réfutent l'hypothèse de Sawyer selon laquelle le produit est un mélange de deux phases. Des hydroxycarbonates sous-stoéchiométriques ont été synthétisés par Moscardini (20) pour les mêmes éléments terres rares.

Les compositions, mais aussi les morphologies observées par microscopie électronique sont différentes : les particules obtenues par Akinc et Sordelet pour le lanthane, le cérium et le néodyme ont la forme de bâtonnets hexagonaux et sont cristallisées (18). Pour l'yttrium et les terres rares plus lourdes (Gd, Dy, Ho, Er, Yb), elles sont sphériques et amorphes. Kang et Eyring ont étudié l'hydroxycarbonate de terbium (21) qui, selon les conditions expérimentales, 15h à 85°C ou 21h à 90°C, est constitué respectivement de particules sphériques ou de particules en forme de "flocons de neige", c'est-à-dire sans contour nettement défini. Ces auteurs ont également montré l'influence de la température de synthèse sur les hydroxycarbonates de néodyme et de praséodyme qui précipitent sous forme de particules sphériques à 95°C, et d'un mélange de particules en forme d'aiguilles et de disques à des températures plus faibles (65, 75, 85°C) (22). Ces résultats soulignent les différences importantes de morphologie que peuvent générer les diverses conditions expérimentales, tandis que la phase cristallisée est toujours l'hydroxycarbonate ancyélite.

Les travaux de Nagashima (2) déjà cités mentionnent l'obtention, dans le cas de la synthèse en présence d'urée à des températures supérieures à 90°C, d'une phase monoxycarbonate $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n \leq 2$), pour le lanthane, le néodyme et le samarium. Cette phase est également citée par Matijevic et Hsu (3), mais uniquement pour le cérium ($\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), et présente une morphologie de particules plates de forme ellipsoïdale. La phase analysée pour les autres éléments terres rares (Gd, Eu, Tb, Sm) est l'hydroxycarbonate. Bentzen (4) et ses collaborateurs ont aussi assimilé la phase obtenue pour le cérium à un monoxycarbonate en se basant sur les résultats de Nagashima. Néanmoins, ces auteurs soulignent que la différence entre monoxycarbonate et hydroxycarbonate n'est pas très nette. D'autres auteurs (9) ont observé, à partir du lanthane, des particules sphériques amorphes ou des bâtonnets cristallisés. Les compositions attribuées à ces particules sont

respectivement $\text{La}(\text{OH})_{3-2x}(\text{CO}_3)_x, n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, n\text{H}_2\text{O}$, la différence de morphologie justifiant une différence de composition selon ces auteurs.

I.2.2.2) En présence d'acide trichloroacétique

L'acide trichloroacétique conduit à la formation de trichloroacétates ($\text{Ln}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_3$) qui se décomposent à partir de 60°C . Ainsi, Eyring et ses collaborateurs ont obtenu pour le néodyme (23) et le praséodyme (24), les carbonates du type $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ lorsque la synthèse est réalisée avec un barbotage de dioxyde de carbone dans la solution, et les hydroxycarbonates de type LnOHCO_3 en l'absence de dioxyde de carbone. Dans les mêmes conditions, en l'absence de dioxyde de carbone, Nagashima (2) observe la formation des monoxycarbonates.

I.2.3) Récapitulation des données bibliographiques

Il semble donc qu'il y ait un doute quant à l'identification précise des phases synthétisées. En particulier, la distinction entre l'hydroxycarbonate $\text{LnOHCO}_3, n\text{H}_2\text{O}$ et le monoxycarbonate $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, n\text{H}_2\text{O}$ n'est pas très bien établie. L'ensemble des publications qui mentionnent cette seconde phase fait référence aux travaux de Nagashima (2). L'existence du monoxycarbonate est remise en cause par Dexpert et Caro (1) qui ont comparé leurs propres données (analyse chimique, spectre infrarouge, distances réticulaires) recueillies pour la composition LnOHCO_3 avec celles obtenues par Nagashima : les résultats sont identiques. On constate effectivement que si l'on réécrit la formule $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, n\text{H}_2\text{O}$ sous la forme $\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2, (n-1)\text{H}_2\text{O}$, les compositions chimiques sont les mêmes, ce qui montre que l'analyse chimique ne permet pas de trancher. Néanmoins, selon Dexpert et Caro, la valeur de la fréquence de vibration de l'ion hydroxyle et sa forme dans le spectre infrarouge démontrent l'existence d'une liaison $\text{Ln}^{3+} - \text{OH}^-$, donc celle d'un hydroxycarbonate et non d'un monoxycarbonate.

Une autre question a été soulevée par Akinc et Sordelet (18) : dans le cas où le solide possède une surstoéchiométrie en carbonate, a-t-on une phase notée $\text{Ce}(\text{OH})_{3-2y}(\text{CO}_3)_y, n\text{H}_2\text{O}$ ($y > 1$) ou le mélange d'une phase cristallisée LnOHCO_3 et d'une phase carbonate amorphe $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$?

Cette analyse bibliographique permet donc de prendre conscience de l'importance des conditions expérimentales lors de la synthèse des hydroxycarbonates de terre rare, mais aussi de la caractérisation physico-chimique qui devra être effectuée sur les solides recueillis, en vue de l'étude ultérieure de leur évolution thermique.

I.3) Synthèse de l'hydroxycarbonate de cérium III : CeOHCO₃, variété Ancylite

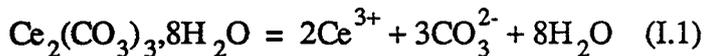
Les différents essais de synthèse ont été réalisés au centre de recherches Rhône-Poulenc d'Aubervilliers selon deux voies :

- par hydrolyse du carbonate de cérium : $Ce_2(CO_3)_3,8H_2O$,
- par précipitation à partir du nitrate de cérium : $Ce(NO_3)_3,6H_2O$.

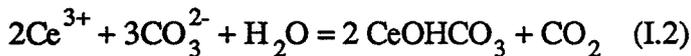
I.3.1) Hydrolyse du carbonate $Ce_2(CO_3)_3,8H_2O$

L'hydrolyse du carbonate se déroule en deux étapes que l'on peut décrire par les réactions suivantes :

1) Mise en solution du carbonate



2) Précipitation de la phase hydroxycarbonate ancylite



On note que la solubilité des carbonates de terre rare est très faible (16, 26) et vaut environ 3,5 milligrammes par litre (26) pour le cérium ($Ce_2(CO_3)_3,8H_2O$, à 20°C, pour des solutions saturées en dioxyde de carbone). Cependant, la précipitation de la phase hydroxycarbonate déplace l'équilibre (I.1) et entraîne la dissolution du carbonate.

Deux essais d'hydrolyse ont été effectués :

- dans l'eau "pure",
- en milieu acide (acide acétique).

I.3.1.1) Hydrolyse dans l'eau "pure"

Le carbonate, mis en dispersion dans l'eau (30% massique) est hydrolysé à 98-100°C pendant trois heures sous barbotage d'azote pour entraîner le dioxyde de carbone formé. Au cours de la réaction, le pH ayant une valeur initiale de 4,7 augmente. En effet, l'appauvrissement en dioxyde de carbone, dû au barbotage d'azote entraîne le déplacement de l'équilibre (I.3) vers la droite : $CO_3^{2-} + 2 H^+ = CO_2 + H_2O$ (I.3).

La filtrabilité de la solution finale étant très mauvaise, le produit est recueilli selon le mode opératoire suivant :

- centrifugation (4000 tr/mn pendant 10 minutes)

- lavage à l'eau (volume égal à celui de dispersion initiale)
- centrifugation
- lavage à l'acétone (quelques millilitres)
- centrifugation
- séchage à l'air ambiant.

Remarque : La durée de l'hydrolyse a été fixée par des essais préliminaires au cours desquels des échantillons ont été prélevés à différents instants (1h, 2h, 3h, 5h) et analysés par diffraction des rayons X. Au bout de trois heures, les pics de diffraction du carbonate ont disparu et la phase hydroxycarbonate est bien cristallisée.

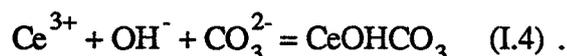
I.3.1.2) Hydrolyse en présence d'acide acétique

Le carbonate (0,5M) est hydrolysé en présence d'acide acétique (20%) pendant quatre heures sous air. Le pH initial est d'environ 4,0 et atteint une valeur de 5,3 en fin de réaction. Le produit est isolé par centrifugation de façon analogue à la synthèse précédente, mais il est séché par lyophilisation.

Nous appellerons HC et HCa les deux solides issus respectivement de l'hydrolyse dans l'eau "pure" et de l'hydrolyse en milieu acide.

I.3.2) Précipitation à partir du nitrate de cérium III : $Ce(NO_3)_3, 6H_2O$

On réalise la précipitation de l'hydroxycarbonate de cérium à partir de solutions de nitrate de cérium (III) et d'hydrogénocarbonate d'ammonium en présence d'ammoniaque selon la réaction (I.4) :



La solution de nitrate de cérium (III) $Ce(NO_3)_3, 6H_2O$ (1 M) et la solution ammoniacale (NH_4HCO_3 (1, 11M) et NH_4OH (2, 22M)) sont introduites en continu à l'aide de pompes volumétriques, dans un réacteur thermorégulé à 30°C. Le débit de chacune des deux solutions est régulé de façon à maintenir un pH constant et égal à 8,0 et un temps de séjour dans le réacteur égal à une heure. Le volume du réacteur étant de un litre, le débit total d'entrée est fixé à un litre par heure, et la solution est recueillie, selon les essais, soit grâce à un système de trop-plein, soit par un pompage rapide à niveau constant dans le réacteur.

Un premier solide que l'on appellera PN (précipitation à partir de nitrates) a été recueilli selon le mode opératoire suivant :

- filtration de la solution finale sur verre fritté,
- essorage du produit,
- lavage avec une solution ammoniacale (NH_4OH , pH = 8, 0),
- filtration,
- séchage à l'air ambiant.

L'évolution du solide PN à la température ambiante (cf I.5) nous a conduit à

resynthétiser un hydroxycarbonate dans des conditions similaires. Seules les étapes de filtration dans le procédé de récupération du solide ont été remplacées par des centrifugations (4000tr/mn pendant 10 mn) pour des raisons de rapidité et de facilité de mise en oeuvre. Le nouveau solide est conservé à basse température (congélation - 18°C, cf I.5) et sera appelé PNc.

Remarques :

1) Lors de la synthèse du solide PNc, plusieurs essais dans des conditions similaires ont été effectués, mais les produits ont été séchés par lyophilisation. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que ceux-ci sont amorphes ou très faiblement cristallisés, alors que les solides PN et PNc séchés à l'air ambiant, sont cristallisés. Il est donc probable que le mode de séchage influence l'état de cristallisation des solides obtenus.

2) Une autre série de synthèse a été effectuée en fixant différentes valeurs de pH (6,5 - 7,0 et 9,0) et en modifiant l'anion initial (nitrate ou chlorure de cérium III). L'analyse des phases par diffraction des rayons X, effectuée sur les solides séchés par lyophilisation donne les résultats du tableau I.2. Ils indiquent que la valeur optimale du pH pour obtenir la phase hydroxycarbonate seule, est comprise entre 7 et 8, quel que soit l'anion considéré (NO_3^- ou Cl^-). Ces différentes précipitations ont été effectuées soit sous air, soit avec un barbotage d'azote : les résultats sont identiques dans les deux cas.

Anion	pH	Phase (s) analysée (s) par diffraction des rayons X
NO_3^-	9,0	$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ très faiblement cristallisé
NO_3^-	6,5	CeOHCO_3 faiblement cristallisé + $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ (cf I.4.1.1.1)
Cl^-	9,0	$\text{CeOHCO}_3 + \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{H}_2\text{O} + \text{CeCl}_3, 4\text{H}_2\text{O}$
Cl^-	7,0	CeOHCO_3

Tableau I.2 : Phases analysées par diffraction des rayons X sur les solides obtenus par précipitation à partir de nitrate ou de chlorure de cérium III et d'hydrogénocarbonate d'ammonium en milieu ammoniacal à 30°C.

I.3.3) Récapitulation des synthèses et des solides recueillis

Les synthèses décrites dans les paragraphes I.3.1 et I.3.2 ont conduit à l'obtention de différents solides dont quatre ont été conservés et analysés. Leurs conditions d'obtention sont reportées dans le tableau I.3.

L'hydroxycarbonate obtenu par précipitation à partir du chlorure de cérium III (cf tableau I.2) n'a pas été retenu pour la suite de l'étude, car l'anion chlore présente un effet accélérateur sur le grossissement ultérieur, sous l'effet de la température, des grains d'oxyde de cérium IV (27).

Nom du solide	Conditions de synthèse / stockage
HC	Hydrolyse du carbonate $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ dans l'eau "pure". Solide séché et stocké à l'air ambiant
HCa	Hydrolyse du carbonate $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ en présence d'acide acétique. Solide lyophilisé, stocké à l'air ambiant
PN	Précipitation à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et (NH_4HCO_3, NH_4OH) à 30°C (pH 8, 0). Solide recueilli par filtration, séché et stocké à l'air ambiant
PNc	Conditions de synthèse identiques au solide PN. Solide recueilli par centrifugation, séché à l'air ambiant, stocké à basse température (congélation - 18°C)

Tableau I.3 : Noms et conditions de synthèse des solides utilisés pour la suite de l'étude

I.4) Caractérisation et analyse des solides synthétisés : HC, HCa, PN, PNc

I.4.1) Identification des phases

L'identification des phases présentes dans les quatre produits est effectuée à l'aide des techniques suivantes : diffraction des rayons X, analyse infrarouge à transformée de Fourier (réflexion diffuse), analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse. Ces différentes techniques expérimentales sont décrites en annexe II.

I.4.1.1) Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des différents solides représentés sur la figure I.2 révèlent que ceux-ci sont bien cristallisés sous la forme $CeOHCO_3$ ancylite d'après la comparaison avec le fichier JCPDS 41 - 0013 (cf annexe III). On observe cependant quelques différences que nous allons décrire, entre les quatre solides.



Figure I.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des quatre solides synthésés selon différentes conditions : a) HC, b) HCa, c) PN, d) PNc

I.4.1.1.1) Solide HC

Sur le diagramme I.3, on remarque la présence d'un pic de faible intensité pour une valeur de l'angle de diffraction $2\theta = 10,4^\circ$. Ce pic supplémentaire peut être attribué au carbonate de cérium III $Ce_2(CO_3)_3, 8H_2O$ (figure I.4). Néanmoins, il n'est pas systématiquement observé pour tous les échantillons prélevés dans le même lot du produit HC. Par exemple, il n'apparaît pas sur le diagramme (I.2a). De plus, si les échantillons sont préalablement étuvés à $120^\circ C$ sous vide, l'ensemble du diagramme de

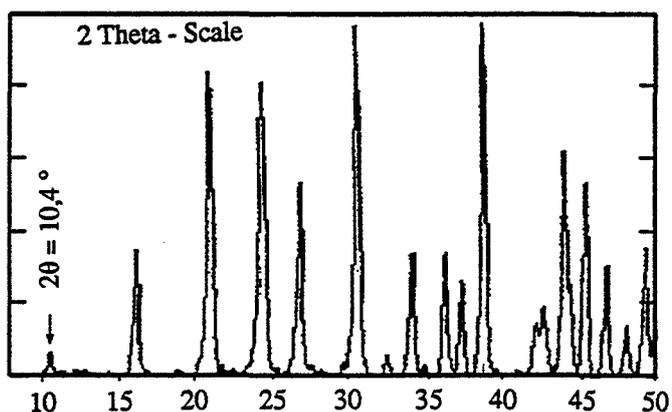


Figure I.3 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide HC.

diffraction n'est pas modifié, mais le pic à $2\theta = 10,4^\circ$ n'est jamais observé. Cette remarque nous a conduit à vérifier l'hypothèse de Dexpert ⁽¹⁾ selon laquelle les carbonates deviennent amorphes au cours de la déshydratation : un échantillon de carbonate de cérium III (figure I.4) étuvé à $120^\circ C$ sous vide devient effectivement amorphe comme en témoigne le diagramme I.5. Seul un pic subsiste à un angle de diffraction $2\theta = 18,6^\circ$. Ce pic est présent sur la diagramme I.2a) du solide HC.

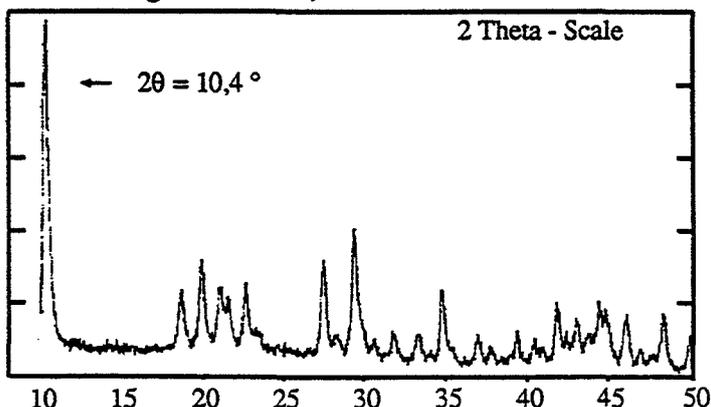


Figure I.4 : Diagramme de diffraction des rayons X du carbonate de cérium III : $Ce_2(CO_3)_3, 8H_2O$.

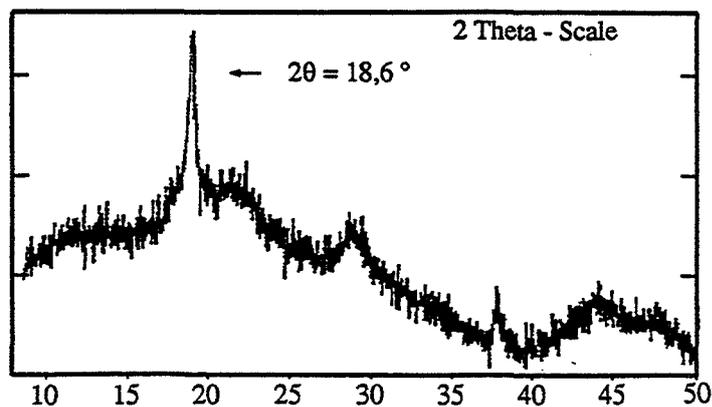


Figure I.5 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de carbonate de cérium III étuvé à $120^\circ C$ sous vide dynamique : $Ce_2(CO_3)_3, nH_2O$ ($n < 8$).

Ces premiers résultats nous permettent de conclure que le solide HC est relativement hétérogène et contient deux phases :

- une phase hydroxycarbonate bien cristallisée
- une phase carbonate $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 8$) plus ou moins cristallisée, donc plus ou moins hydratée. Ils rejoignent donc les observations de Sawyer et Caro (17).

I.4.1.1.2) Solide HCa

Ce produit ayant été lyophilisé, nous ne pouvons pas conclure quant à la présence ou non d'une phase carbonate, celle-ci devant être amorphe étant donné le traitement subi. Nous observons par contre une différence entre le diagramme de diffraction (I.2b) de ce produit et ceux des solides HC (I.2a), PN (I.2c) et PNc (I.2d) concernant les intensités relatives des pics. Pour ces trois solides, elles sont relativement bien en accord avec celles données dans la littérature (fichier JCPDS 41-0013), ce qui n'est pas le cas pour le solide HCa. Cette modification des intensités traduit une orientation préférentielle, confirmée par une morphologie particulière (cf I.4.4.1.2).

I.4.1.1.3) Solide PN

Le diagramme de diffraction (figure I.2c) est semblable à celui du solide HC, mais il comporte un pic supplémentaire de faible intensité, très large, correspondant à un angle de diffraction $2\theta = 28,4^\circ$, caractéristique de l'oxyde de cérium CeO_2 (fichier JCPDS 34-0394). Le produit PN est donc constitué d'une phase hydroxycarbonate et contient de l'oxyde de cérium qui est soit faiblement cristallisé, soit composé de grains très fins.

I.4.1.1.4) Solide PNc

Ce solide est également bien cristallisé et le diagramme de diffraction (I.2d) met en évidence la présence d'une phase unique : hydroxycarbonate. Contrairement au solide PN, on ne distingue pas la présence d'oxyde de cérium par diffraction des rayons X, bien que celle-ci soit mise en évidence par les observations microscopiques en transmission (cf I.4.4.1.4).

On peut donc conclure que les deux solides PN et PNc contiennent de la cérine CeO_2 , mais cette phase n'est détectée par diffraction des rayons X que pour le premier PN. Cela signifie que la quantité d'oxyde de cérium contenu dans le solide PNc est plus faible et/ou que les grains d'oxyde sont plus fins.

I.4.1.1.5) Remarque concernant le monoxycarbonate $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2, n\text{H}_2\text{O}$

Nous avons mentionné dans le premier paragraphe (I.2.3) le doute concernant la distinction entre la phase hydroxycarbonate $\text{LnOHCO}_3, n\text{H}_2\text{O}$ et la phase monoxycarbonate

$\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces deux phases sont donnés dans la littérature (fiches JCPDS 41-0013 et 28-0897 reportées en annexe III) et les références correspondent respectivement aux publications de Akinc, Sordelet (18) et Nagashima (2) citées précédemment. On remarque que les deux diagrammes sont très semblables, excepté quelques pics supplémentaires, dont les plus intenses correspondent aux angles de diffraction $2\theta = 38.1^\circ, 37.8^\circ, 24.0^\circ$ pour la phase hydroxycarbonate. On vérifie que l'on retrouve bien ces pics pour le solide PN (figures I.6 et I.7), et sur les solides HC, HCa et PNc. La phase majoritaire de ces quatre solides est donc la phase hydroxycarbonate ancylite. Certains auteurs (3, 8, 9) dont les diagrammes de diffraction des rayons X des solides contiennent les pics supplémentaires mentionnés, identifient néanmoins la phase cristallisée à un monoxycarbonate.

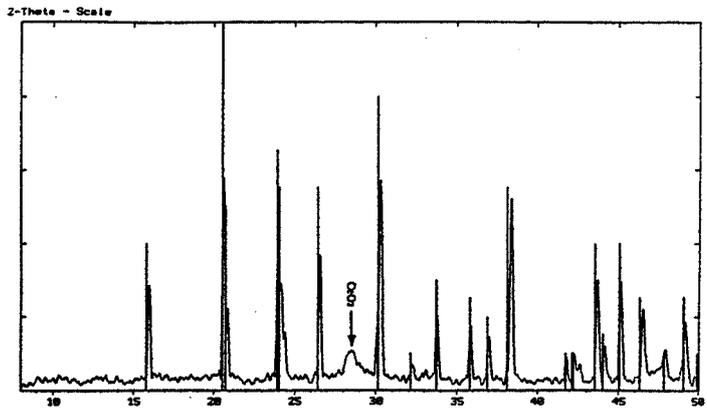


Figure I.6 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide PN ; fiche JCPDS 41-0013 : CeOHCO_3

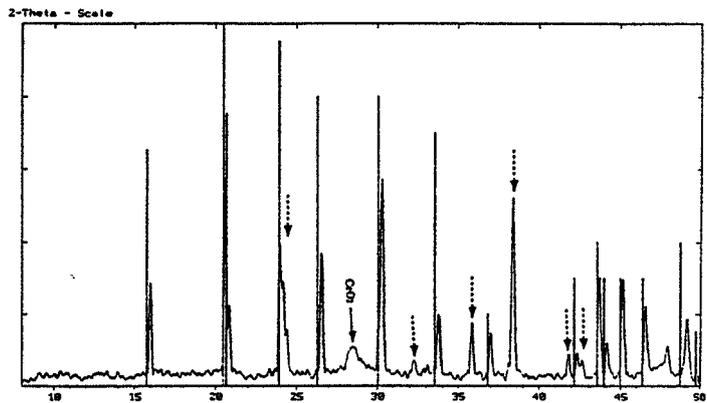


Figure I.7 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide PN ; fiche JCPDS 28-0897 : $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-2$). (---> pics supplémentaires)

I.4.1.2) Analyse infrarouge à transformée de Fourier

L'acquisition des spectres infrarouges est effectuée par la technique de réflexion diffuse (cf annexe II), les échantillons étant dispersés (1% massique) dans du bromure de potassium. Les modes de vibration et les nombre d'onde observés pour l'ion carbonate " CO_3^{2-} " en infrarouge sont rappelés en annexe IV. Les tableaux I.4 et I.5 rassemblent les valeurs des nombre d'onde des bandes carbonates relevées sur les spectres I.8 à I.12, correspondant aux solides HC (I.8), HCa (I.9), PN (I.10) et PNc (I.11) et au carbonate de cérium III (I.12).

Les spectres obtenus pour les quatre ancylites synthétisées sont très proches de ceux publiés dans la littérature pour divers hydroxycarbonates du type LnOHCO_3 (1, 3, 16, 28). A titre de comparaison, nous avons reporté dans le tableau I.4, les nombre d'onde observés pour l'hydroxycarbonate de néodyme par différents auteurs (1, 16, 28) car nous n'avons pas trouvé de données infrarouges concernant l'hydroxycarbonate de cérium (III). On remarque des écarts pour la valeur du nombre d'onde ν_1 (caractéristique de la vibration de valence symétrique du groupe $\text{C}\overset{\text{O}}{\text{O}}$) entre les différentes études et entre nos propres mesures. Celles-ci sont reproductibles et nous permettent de différencier, d'une part les solides HC et HCa ($\nu_1=1424 \text{ cm}^{-1}$) et d'autre part les solides PN et PNc ($\nu_1 = 1440 \text{ cm}^{-1}$). Cet écart peut

traduire une différence de l'environnement de l'ion carbonate " CO_3^{2-} " et/ou une différence de composition de l'hydroxycarbonate.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Solides HC et HCa Spectres I.8 et I.9	Solides PN et PNc Spectres I.10 et I. 11	NdOHCO ₃ (1)	NdOHCO ₃ (28)	NdOHCO ₃ (16)
$\bar{\nu}_4$	1492 - 1507	1492 - 1507	1495	1495	1498
$\bar{\nu}_1$	1424	1440	1450	1425	1434
$\bar{\nu}_2$	1075	1075	1081	1078	1080
$\bar{\nu}_6$	856 - 820	852 - 810	858 - 820	856 - 810	875 - 815
$\bar{\nu}_3$	720	720	710	723	725
$\bar{\nu}_5$	700	698	700	697	699

Tableau I.4 : Analyse infrarouge : nombre d'onde (cm^{-1}) des bandes carbonates observés pour les solides HC, HCa, PN et PNc, et relevés dans la littérature pour l'hydroxycarbonate de néodyme.

I.4.1.2.1) Peut-on confirmer la présence d'une phase carbonate $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 8$) dans le solide HC ?

Ayant mis en évidence par diffraction des rayons X, la présence d'une phase carbonate partiellement déshydratée dans le solide HC, nous avons essayé d'identifier cette phase par l'analyse infrarouge. Pour cela, nous avons comparé les nombre d'onde des vibrations du carbonate de cérium III $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ (figure I.12) et de carbonates de néodyme plus ou moins hydratés (1, 16, 28, 29) (cf tableau I.5), avec ceux des hydroxycarbonates (cf tableau I.4).

On remarque que les valeurs des nombre d'onde $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_4$ pour les carbonates octahydratés ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{H}_2\text{O}$) sont inférieures à celles des hydroxycarbonates correspondants (cf tableau I.4). Pour les carbonates plus faiblement hydratés, cet écart diminue.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Ce ₂ (CO ₃) ₃ , 8H ₂ O Spectre I.12	Nd ₂ (CO ₃) ₃ , 8H ₂ O (1, 28)	Nd ₂ (CO ₃) ₃ , nH ₂ O 4 < n < 8 (16)	Nd ₂ (CO ₃) ₃ , 2 H ₂ O (28, 29)
$\bar{\nu}_4$	1476	1470	1491	1480
$\bar{\nu}_1$	1380-1340	1375-1340	1377	1410
$\bar{\nu}_2$	1076	1080	1088	1070
$\bar{\nu}_6$	846	847	848	834
$\bar{\nu}_3$	747	748	750	761
$\bar{\nu}_5$	680	675	680	685

Tableau I.5 : Analyse infrarouge : nombre. d'onde (cm-1) des bandes carbonates observés pour le carbonate de cérium III et relevés dans la littérature pour des carbonates de néodyme plus ou moins hydratés

Globalement, les différences entre les bandes carbonates de la phase carbonate et de la phase hydroxycarbonate sont trop faibles pour confirmer l'existence du mélange de ces deux phases pour le solide HC.

L'eau moléculaire est caractérisée par un large domaine d'absorption infrarouge compris entre 3000 et 3500 cm⁻¹ (bande de valence) et par une bande de déformation à 1630 cm⁻¹. Cette dernière est peu visible sur les spectres I.8 à 12 car elle est masquée par les bandes carbonates très intenses dans cette zone. Le groupement hydroxyle de l'hydroxycarbonate se traduit par une bande de valence étroite caractéristique à 3460 cm⁻¹ et une bande de déformation (Ln - OH) à 725 cm⁻¹, difficile à distinguer de la bande carbonate $\bar{\nu}_3$. Les bandes dues à l'eau ou au groupe hydroxyle ne nous permettent donc pas de confirmer l'existence du mélange hydroxycarbonate - carbonate.

Néanmoins, étant donné les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X, et compte tenu de la similitude entre les spectres et entre le mode de synthèse des solides HC et HCa, nous pouvons les assimiler à un mélange de deux phases :

- une phase hydroxycarbonate bien cristallisée : CeOHCO₃,
- une phase carbonate Ce₂(CO₃)₃,nH₂O (n<8) plus ou moins hydratée et plus ou moins cristallisée pour le solide HC, et amorphe pour le solide HCa.

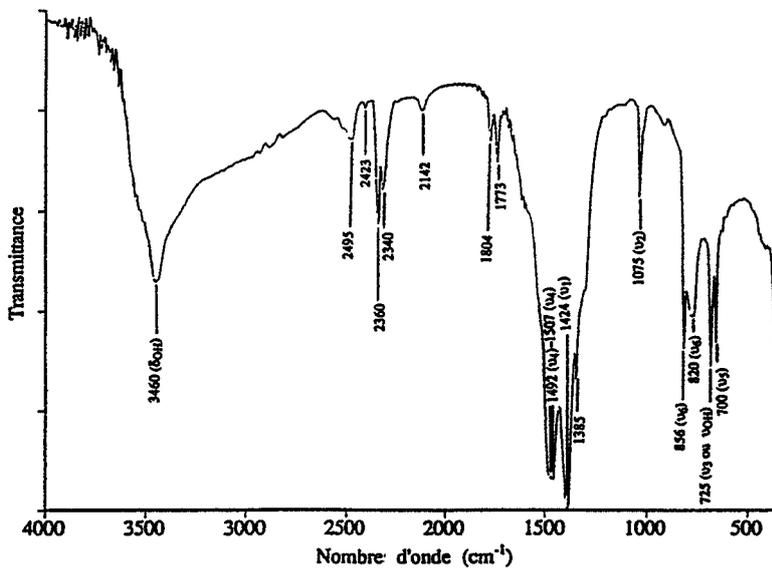


Figure I.8 : Spectre infrarouge du solide HC (réflexion diffuse, poudre dispersée (1% massique) dans du bromure de potassium)

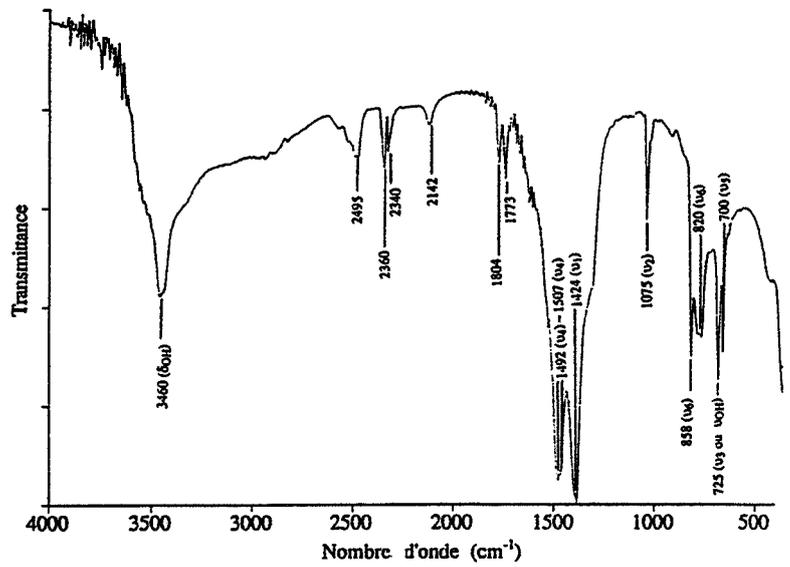


Figure I.9 : Spectre infrarouge du solide HCa (réflexion diffuse, poudre dispersée (1% massique) dans du bromure de potassium)

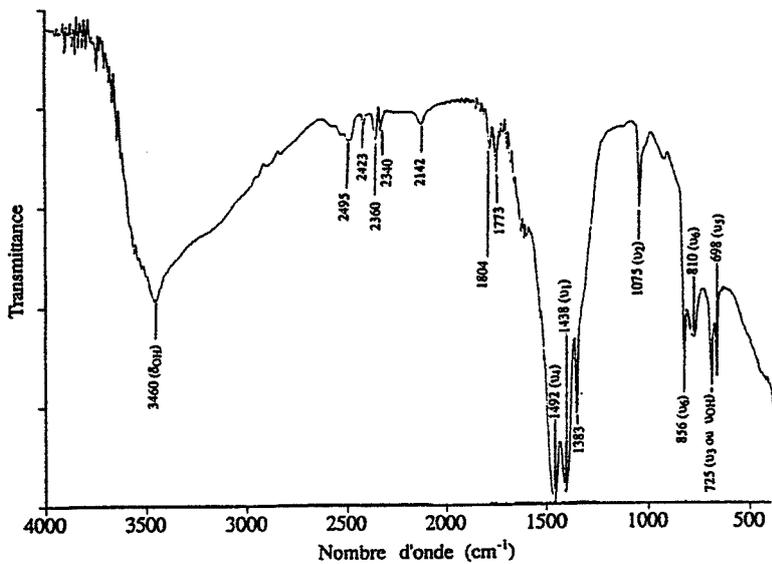


Figure I.10 : Spectre infrarouge du solide PN (réflexion diffuse, poudre dispersée (1% massique) dans du bromure de potassium)

I.4.1.2.2) Mise en évidence de nitrates

Sur les ancylites PN et PNc (figures I.10 et I.11), nous observons une bande très fine et intense à 1383 cm^{-1} et une plus petite à 2423 cm^{-1} . Ces deux bandes sont plus intenses pour le solide PN. Elles sont également observées de façon non systématique sur certains échantillons prélevés à partir du solide HC (figure I.8), mais elles apparaissent toujours simultanément. Nous les avons attribuées à des groupements nitrates " NO_3^- ". Le spectre du nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (figure I.13) montre effectivement que la bande la plus intense se situe à 1384 cm^{-1} , la bande plus faible étant observée à 2421 cm^{-1} .

La présence de nitrates doit donc être vérifiée. Sur les solides PN et PNc, elle est tout à fait naturelle compte tenu du mode de préparation. Sur les ancylites HC et HCa, elle ne peut provenir que du précurseur $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ puisque la synthèse ne fait pas intervenir d'espèces contenant des nitrates. On remarque effectivement la présence d'une très petite bande à environ 2420 cm^{-1} sur le spectre I.12. du carbonate. La bande plus intense à 1383 cm^{-1} ne peut pas être observée car elle est masquée par la bande carbonate ν_1 à 1380 cm^{-1} .

I.4.1.2.3) Remarques

Quelques bandes supplémentaires ont été observées sur les spectres I.8 à I.11 des quatre solides HC, HCa, PN, PNc :

- *) A 2495 cm^{-1} et 2142 cm^{-1} , figurent deux bandes pour lesquelles nous n'avons pas trouvé d'interprétation.
- *) Le doublet à environ $2360\text{-}2340\text{ cm}^{-1}$ est dû au dioxyde de carbone présent dans la cellule infrarouge.
- *) Le doublet à $1773\text{-}1804\text{ cm}^{-1}$ peut être attribué aux bandes de combinaison $(\nu_2 + \nu_5)$ et $(\nu_2 + \nu_3)$ (30).

On retrouve la bande étroite à 3460 cm^{-1} , mentionnée par Dexpert (1), caractéristique d'une liaison " Ln-OH ", et donc d'une phase hydroxycarbonate LnOHCO_3 et non pas d'une phase monoxycarbonate $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$.

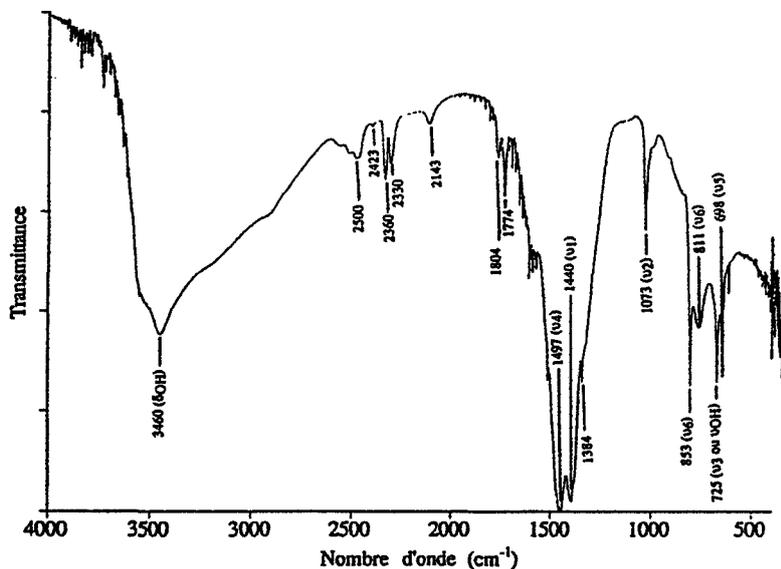


Figure I.11 : Spectre infrarouge du solide PNC (réflexion diffuse, poudre dispersée (1% massique) dans du bromure de potassium)

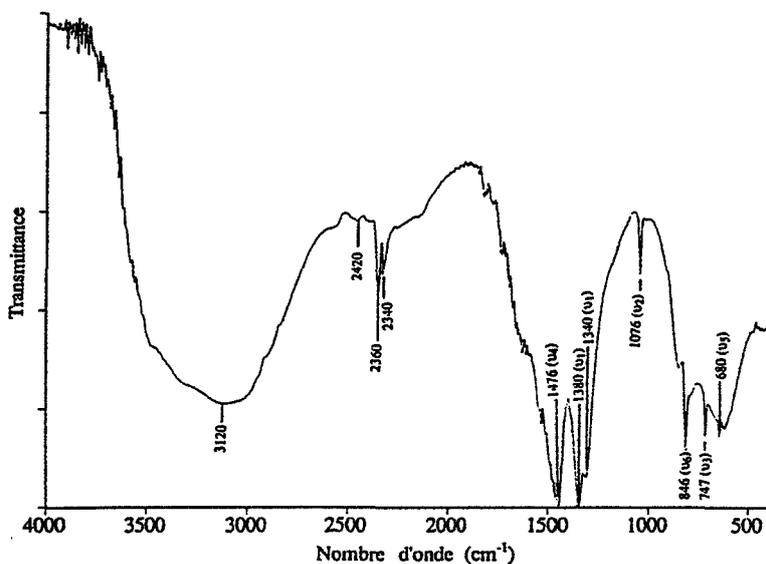


Figure I.12 : Spectre infrarouge du carbonate de cérium III : $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (réflexion diffuse, poudre dispersée (1% massique) dans du bromure de potassium)

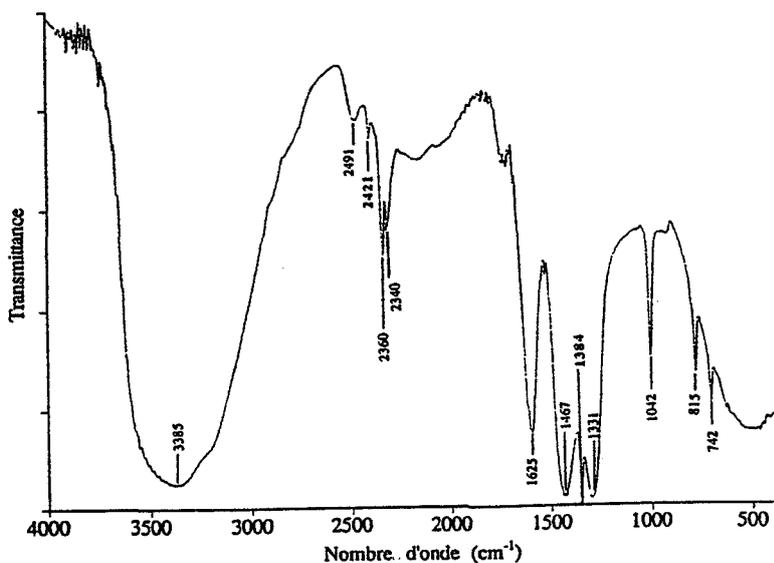


Figure I.13 : Spectre infrarouge du nitrate de cérium III : $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (réflexion diffuse, poudre dispersée (1% massique) dans du bromure de potassium)

I.4.1.3) Où sont les nitrates ?

Pour vérifier la présence de nitrates, nous avons analysé les gaz émis lors de la décomposition de nos produits au moyen d'un couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse (cf annexe II). Nous nous intéressons dans ce paragraphe, uniquement à l'émission gazeuse caractéristique des nitrates, c'est-à-dire au monoxyde d'azote sous atmosphère non oxydante, qui donne un signal de masse $m/e = 30$ en spectrométrie de masse. L'analyse plus complète des thermogrammes sera effectuée dans le deuxième chapitre.

I.4.1.3.1) Solides PN et PNc

Les échantillons sont calcinés jusqu'à 700°C avec une vitesse de montée en température de 5°C par minute, sous atmosphère inerte (balayage d'hélium C à 1 l/h). Le thermogramme obtenu pour le solide PN (figure I.14a) montre que la décomposition de l'hydroxycarbonate commence vers 200°C et se produit avec une vitesse maximale (signal DTG, dérivé du signal thermogravimétrique) à 250°C. Le signal de spectrométrie de masse $m/e = 30$ présente effectivement un maximum à 270°C, l'écart de température de 20°C s'expliquant par un effet d'appareillage (cf annexe II). Un résultat similaire est obtenu avec le solide PNc mais l'intensité du pic $m/e = 30$ est plus faible.

La présence des nitrates est donc confirmée. Deux essais de lavage du solide PN ont été effectués à des pH 7 et 10, mais ils se sont avérés inefficaces : ils ne permettent pas d'éliminer les ions nitrate. Il est nécessaire de caractériser leur origine ; deux possibilités s'offrent à nous :

- Est-ce que les nitrates sont en solution solide dans la phase hydroxycarbonate ?
- Existe-t-il une phase nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ amorphe (car non détectée par diffraction des rayons X) qui aurait été entraînée au cours de la précipitation lors de la synthèse ?

Pour répondre à cette alternative, nous avons comparé les résultats obtenus pour l'ancylite PN avec ceux que l'on obtient pour du nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$. L'échantillon est calciné dans les mêmes conditions que précédemment. Le thermogramme (figure I.14b) révèle une perte de masse avec une vitesse maximale à 250°C et l'on retrouve un maximum à 270°C sur la courbe représentative du signal $m/e = 30$. La décomposition du groupe "NO₃" intervenant à la même température pour le solide PN et le nitrate de cérium, ce premier essai de calcination sous atmosphère inerte ne permet pas de conclure.

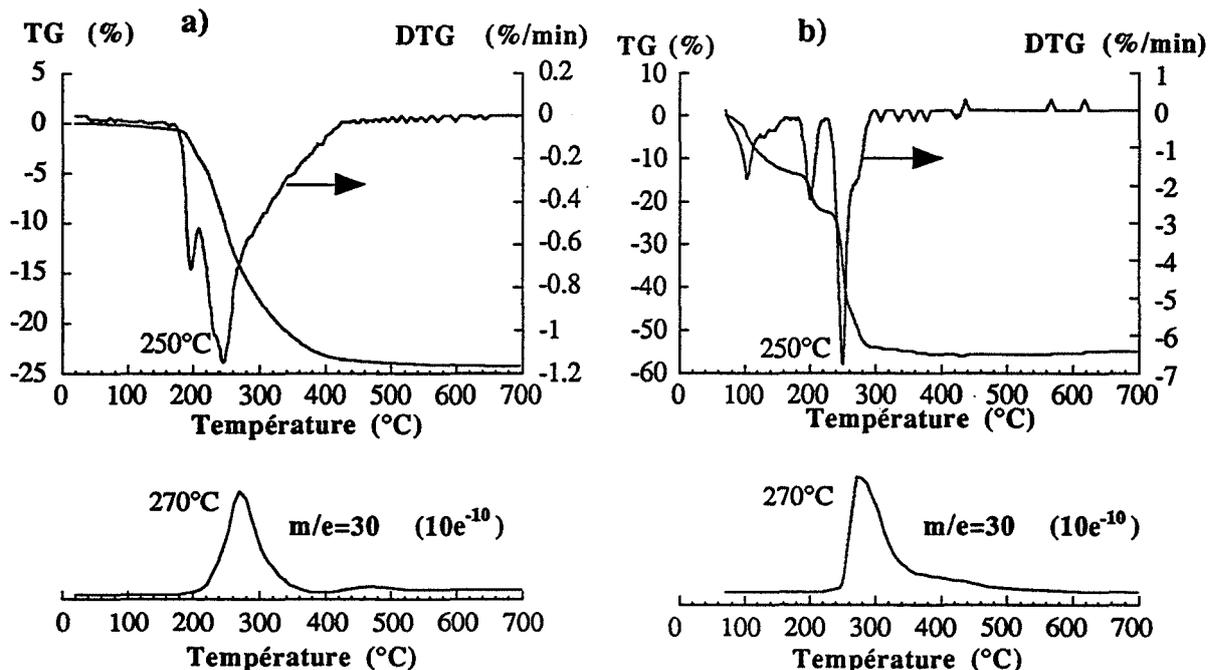


Figure I.14 : Thermogrammes et signaux de masse $m/e=30$ (NO) obtenus sous un balayage d'hélium (1 l/h) en programmation de température (5°C/min) : a) solide PN, b) nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Aussi, les essais ont été repris en modifiant le gaz de balayage. L'hélium est remplacé par du dioxyde de carbone. Les thermogrammes et les signaux $m/e = 30$ obtenus pour le solide PN et pour le nitrate de cérium sont représentés respectivement sur les figures I.15a et I.15b.

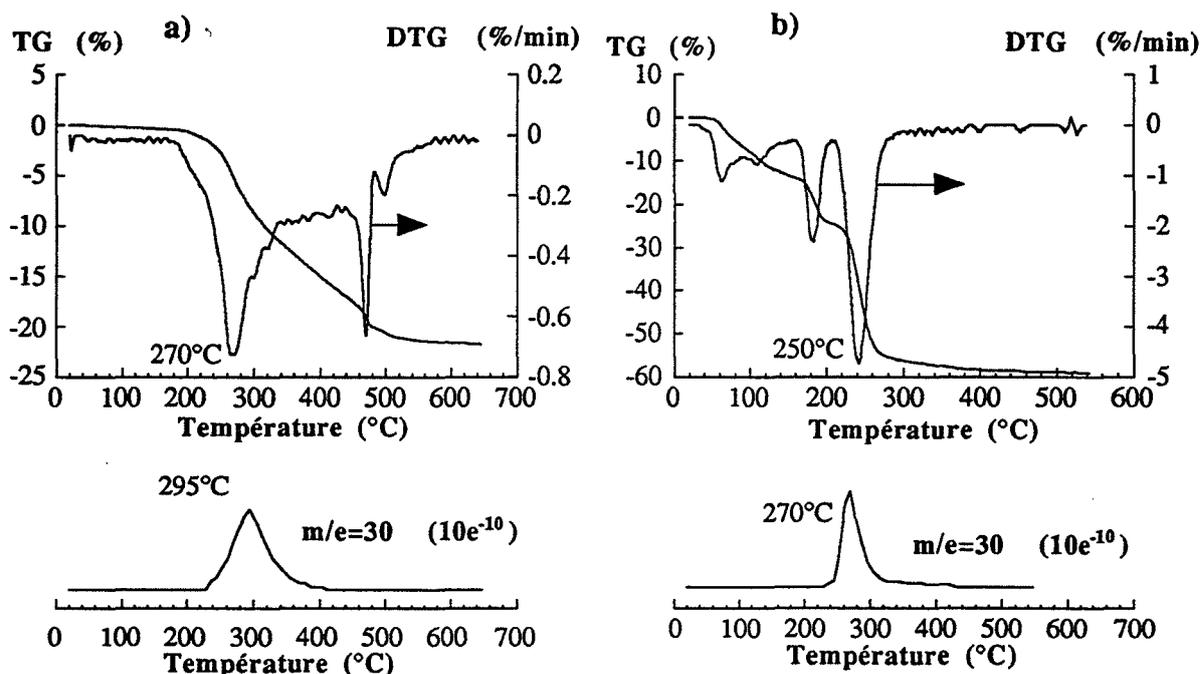


Figure I.15 : Thermogrammes et signaux de masse $m/e=30$ (NO) obtenus sous un balayage de dioxyde de carbone (1 l/h) en programmation de température (5°C/min) : a) solide PN, b) nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le changement de l'atmosphère de calcination n'a pas d'effet sur la transformation du nitrate de cérium (figures I.14b et I.15b). Pour le solide PN, on observe un décalage de température : la vitesse de perte de masse est maximale à 270°C (figure I.15a) au lieu de 250°C (figure I.14a) et cet écart se retrouve sur le signal de spectrométrie de masse (295°C au lieu de 270°C). Le solide PNc donne un résultat similaire au solide PN.

Le dioxyde de carbone, produit de la décomposition de l' hydroxycarbonate, décale donc, en programmation de température, la transformation des solides PN et PNc vers une température plus élevée. Il n'a par contre aucune action sur l'évolution thermique du nitrate de cérium. Aussi, dans l'hypothèse d'un mélange de deux phases hydroxycarbonate-nitrate de cérium, la température de départ des nitrates ne devrait pas être modifiée par le changement de l'atmosphère gazeuse, sauf dans l'hypothèse d'une phase nitrate de cérium entraînée en début de précipitation et donc située au coeur des grains formés. Néanmoins, étant donné la solubilité du nitrate de cérium, cette hypothèse est peu probable et n'est pas retenue. Le départ des ions nitrate est donc lié à la décomposition de la phase hydroxycarbonate, ce qui indique que ces anions sont en solution solide dans celle-ci.

I.4.1.3.2) Solides HC et HCa

Les nitrates ont été mis en évidence sur le solide HC par analyse infrarouge. Ceux-ci ne peuvent provenir que du carbonate $Ce_2(CO_3)_3, 8H_2O$, composé de départ pour la synthèse des solides HC et HCa. Pour vérifier cette conclusion, un échantillon de carbonate de cérium III est calciné sous hélium dans les mêmes conditions que les solides PN et PNc (700°C, 5°C/mn). Des résultats similaires sont obtenus. Le signal de masse $m/e = 30$ présente un pic à 270°C.

I.4.1.3.3) Teneur relative en nitrate

La teneur relative des nitrates présents sur les solides HC, HCa, PN, PNc et sur le carbonate de cérium a pu être évaluée par une analyse semi-quantitative effectuée par spectrométrie de masse (cf annexe II). Elle consiste à intégrer le signal $m/e = 30$. L'intensité "I" ainsi calculée est rapportée à l'unité de matière (moles de cérium). Pour comparer les différents échantillons, le solide PN a été pris comme référence ($I_{réf}$), et la teneur relative en nitrates est exprimée par le rapport " $I/I_{réf}$ " (tableau I.6).

Solide	$I/I_{réf}$
PN	1
PNc	0,7
Carbonate $Ce_2(CO_3)_3, 8H_2O$	0,22
HC et HCa	0,05

Tableau I.6 : Teneur relative en nitrate évaluée par une analyse semi-quantitative en spectrométrie de masse (I: intensité du signal $m/e = 30$ ramenée à une mole de cérium).

On remarque d'une part, que la teneur en nitrate du solide PNc est plus faible que celle du solide PN, et d'autre part, que le carbonate de cérium contient une quantité non négligeable de nitrate, ce qui explique leur présence sur les solides HC et HCa. Ces résultats confirment les observations effectuées à partir de l'analyse infrarouge.

I.4.1.4) Récapitulation sur la nature physico-chimique des phases

L'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse infrarouge et le couplage entre la thermogravimétrie et la spectrométrie de masse nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

* L'hydrolyse du carbonate $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ dans les conditions décrites au paragraphe I.3.1, sans et avec acide acétique, nous a conduit à l'obtention de deux solides HC et HCa constitués d'un mélange de deux phases :

- une phase hydroxycarbonate ancylite $CeOHCO_3$ bien cristallisée,
- une phase carbonate $Ce_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n < 8$) très faiblement cristallisée ou amorphe.

* Deux solides (PN et PNc) ont été obtenus par la précipitation à partir de nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Ils sont constitués de la phase hydroxycarbonate ancylite $CeOHCO_3$ cristallisée. Celle-ci contient des ions nitrate en solution solide, ce que nous pouvons traduire en utilisant la notation de Kröger en éléments de structure. L'hydroxycarbonate contient quatre types de site : cérium, hydroxyle, carbonate ainsi que des sites interstitiels potentiels. Vu l'encombrement stérique, il est probable qu'un ion nitrate se place en substitution d'un groupe carbonate, ce qui entraîne le défaut noté $(NO_3 \overset{\bullet}{CO}_3)$ chargé positivement. Pour respecter la neutralité électrique, il faut faire intervenir un défaut chargé négativement. Deux hypothèses ont été envisagées :

- A) des ions hydroxyle interstitiels $(OH'_i) = (NO_3 \overset{\bullet}{CO}_3)$,
- B) des lacunes de cérium $3(V'''_{Ce}) = (NO_3 \overset{\bullet}{CO}_3)$.

Selon l'hypothèse retenue, les composés PN et PNc s'écrivent :

- (A) $(Ce^x_{Ce})(OH^x_{OH})(OH'_i)_z(CO^x_3CO_3)_{(1-z)}(NO_3 \overset{\bullet}{CO}_3)_z \cdot nH_2O$,
- (B) $(Ce^x_{Ce})_{(1-z/3)}(OH^x_{OH})(CO^x_3CO_3)_{(1-z)}(NO_3 \overset{\bullet}{CO}_3)_z \cdot nH_2O$,

où z représente la fraction des sites carbonate occupés par des ions nitrate.

Il n'est pas possible de trancher entre ces deux possibilités, bien que l'hypothèse avec des ions hydroxyle interstitiels soit plus réaliste, étant donné que la synthèse est effectuée en milieux aqueux. La phase hydroxycarbonate n'est néanmoins pas pure puisque des traces

d'oxyde de cérium ont été mises en évidence par les observations microscopiques (cf I.4.4.1.4) et par l'analyse par diffraction des rayons X (cf I.4.1.1.3). Le tableau I.7 résume les phases identifiées pour les quatre solides étudiés.

Solides	Phase (s) identifiée (s)
HC et HCa	CeOHCO ₃ cristallisée + Ce ₂ (CO ₃) ₃ .nH ₂ O (n<8) partiellement cristallisée
PN et PNc	CeOHCO ₃ cristallisée contenant des ions nitrate "NO ₃ ⁻ " en solution solide + traces de cérine CeO ₂

Tableau I.7 : Nature physico-chimique des solides synthétisés.

I.4.2) Ecart à la stoechiométrie

L'hydroxycarbonate ancylite existe dans un large domaine non stoechiométrique ⁽¹⁾ de formulation générale $Ln_2(OH)_{2(3-y)}(CO_3)_y \cdot nH_2O$. Pour l'étude cinétique, il est important de déterminer si les écarts à la stoechiométrie de ce composé dépendent des pressions de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. En effet, les pressions de ces deux gaz devront être fixées pour l'étude cinétique, et on doit vérifier qu'elles ne modifient pas la composition du solide initial. Pour cela, un échantillon est soumis à différentes pressions, et son comportement (prise ou perte de masse) est suivi par analyse thermogravimétrique. Pour s'affranchir des variations de masse liées au degré d'hydratation du solide, les échantillons sont préalablement déshydratés sous vide secondaire dynamique ($P = 10^{-2}$ Pa) à 120°C jusqu'à stabilisation de la perte de masse : celle-ci se produit après une vingtaine d'heures et la perte de masse est de 3,8% pour le solide PN. Ces essais ont été effectués seulement avec les solides PN et PNc. Les composés HC et HCa sont constitués d'un mélange de phases et ne pourront donc pas être utilisés pour l'étude cinétique.

I.4.2.1) Effet de la vapeur d'eau

Pour étudier l'effet de la vapeur d'eau, une pression partielle de dioxyde de carbone est initialement fixée à 266 Pascal (atmosphère statique, 120°C). La pression de vapeur d'eau est ensuite fixée à 266 Pascal et on l'augmente progressivement, en attendant suffisamment longtemps entre chaque incrément pour que l'équilibre soit établi (2 à 3 heures). Le domaine de pression couvert est de 266 à 5 333 Pascal. A partir d'une pression partielle de 666 Pascal, nous observons un début de perte de masse, significatif d'un début de transformation de l'hydroxycarbonate, qui devient de plus en plus rapide lorsque la pression de vapeur d'eau augmente. Si l'étude est reprise en fixant une pression initiale de dioxyde de carbone de 16000 Pascal, aucune variation de masse n'est détectée (sensibilité : 0,02%), même pour des

pressions partielles de vapeur d'eau supérieures à 666 Pascal.

A 120°C, dans le domaine de pression étudié ($266 \leq p_{H_2O} \leq 5333$ Pa), l'hydroxycarbonate ne subit pas d'écart à la stoechiométrie mesurable vis à vis des ions hydroxyle. D'autre part, ces essais mettent en évidence des effets contraires de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sur la transformation de l'hydroxycarbonate.

I.4.2.2) Effet du dioxyde de carbone

De la même façon, une pression initiale de vapeur d'eau est fixée à 266 Pascal. La pression de dioxyde de carbone est augmentée de 266 à 21 300 Pascal. Aucune variation de masse n'est enregistrée, donc à 120°C, pour le domaine de pression étudié ($266 \text{ Pa} < p_{CO_2} \leq 21\,300 \text{ Pa}$), l'ancylite PN n'admet pas d'écart à la stoechiométrie mesurable vis à vis des ions carbonate.

I.4.3) Composition chimique des solides étudiés

Après avoir identifié les phases et vérifié que les composés ne subissent pas d'écart à la stoechiométrie, leur composition chimique est déterminée par l'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote (cf annexe II) et des bilans massiques effectués à partir des données obtenues en thermogravimétrie. Le détail du calcul des compositions chimiques est reporté en annexe V.

I.4.3.1) Solides HC et HCa

Ces deux solides sont constitués d'un mélange de deux phases que nous pouvons noter $\tau \text{ CeOHCO}_3$, $(1 - \tau) \text{ Ce}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$ où τ représente la fraction molaire de la phase hydroxycarbonate dans le mélange. Cette écriture suppose que la phase hydroxycarbonate est stoechiométrique et anhydre. La valeur "n" est une valeur moyenne, puisque le carbonate est plus ou moins hydraté. De plus, l'eau peut être partiellement localisée sur la phase hydroxycarbonate.

Les pourcentages massiques obtenus par l'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, ainsi que la perte de masse à 700°C sont rassemblés dans le tableau I.8. On constate que, compte tenu de l'incertitude sur les pourcentages massiques (environ 0,2%), les deux solides ont une composition très voisine. Les valeurs du pourcentage de carbone (5,8 et 5,9 %) confirment que l'on a un excès de carbonate par rapport à une phase hydroxycarbonate stoechiométrique CeOHCO_3 (pourcentage théorique de carbone 5,5 %). On vérifie également que la teneur en nitrate est très faible et négligeable d'un point de vue quantitatif. En tenant compte du bilan matière (perte de masse à 700°C, cf annexe V), les calculs conduisent aux compositions suivantes :

Solide HC: 0,89 CeOHCO_3 0,11 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, 2.9 \text{ H}_2\text{O}$,

Solide HCa: 0,92 CeOHCO_3 0,08 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3, 3.5 \text{ H}_2\text{O}$.

Compte tenu de la composition du mélange, nous n'avons pas recherché la non stoechiométrie de la phase hydroxycarbonate.

Solide	Poucentages massiques			Perte de masse d'un échantillon calciné jusqu'à 700°C (%)
	C	H	N	
HC	5,9	0,63	< 0,2	23,3%
HCa	5,8	0,62	< 0,2	22,4%

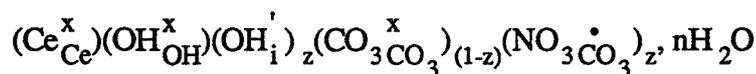
Tableau I.8 : Pourcentages massiques en carbone, hydrogène et azote (analyse chimique) et perte de masse (thermogravimétrie) mesurés sur les solides HC et HCa.

Remarque : Comme les solides HC et HCa contiennent environ 10% de phase carbonate de cérium, leur teneur relative en nitrate par rapport au solide PN, d'après les résultats du tableau I.6 ($Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $I/I_{réf} = 0,22$ pour une mole de cérium), vaut à peu près 0,044. Cette valeur est en accord avec celle qui a été déterminée expérimentalement (tableau I.6 : solides HC et HCa, $I/I_{réf} = 0,05$).

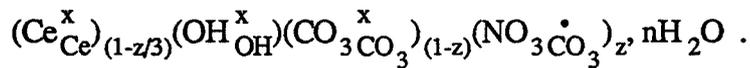
I.4.3.2) Solides PN et PNc

Ces deux solides sont constitués d'une phase ancylite dont la formulation en éléments de structure avec la notation de Kröger s'écrit de la façon suivante, selon les deux hypothèses A et B envisagées précédemment (cf I.4.1.4) :

Hypothèse A : $(OH_i^{\cdot}) = (NO_3 \dot{C}O_3)$,



Hypothèse B : $3(V_{Ce}''') = (NO_3 \dot{C}O_3)$,



Les valeurs de "z" et "n" peuvent être calculées à partir du pourcentage d'azote déterminé par l'analyse chimique, et du bilan matière effectué pour la transformation en cérine à 700°C (cf annexe V). On peut alors calculer les pourcentages de carbone et d'hydrogène à partir des formulations précédentes, et les comparer aux valeurs expérimentales obtenues par l'analyse élémentaire. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.9.

	Solide PN			Solide PNc		
	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées		Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	
		Hypothèse A	Hypothèse B		Hypothèse A	Hypothèse B
% azote	0,71			0,52		
Perte de masse à 700°C (%)	24,6			24,7		
Masse molaire g/mole de cérium		228	228		228	228
$z = (\text{NO}_3\dot{\text{C}}\text{O}_3)$		0,115	0,111		0,085	0,082
n		0,5	0,4		0,5	0,5
% carbone	4,9	4,7	4,9	5,2	4,8	5,0
% hydrogène	0,93	0,93	0,82	0,90	0,91	0,90

Tableau I.9 : Valeurs de la teneur en nitrate $z = (\text{NO}_3\dot{\text{C}}\text{O}_3)$, en eau (n) et des pourcentages massiques en carbone et hydrogène, calculées à partir du pourcentage d'azote et du bilan de la transformation en cérine à 700°C, pour les deux hypothèses A ($(\text{OH}_i) = (\text{NO}_3\dot{\text{C}}\text{O}_3)$) et B ($3(\text{V}_{\text{Ce}}^{\text{III}}) = (\text{NO}_3\dot{\text{C}}\text{O}_3)$).

La comparaison des valeurs calculées et expérimentales pour les pourcentages de carbone et d'hydrogène ne permet pas de conclure pour le solide PN, et tend à favoriser l'hypothèse B pour le solide PNc. Cependant, compte tenu de l'incertitude expérimentale, nous ne pouvons pas choisir l'une ou l'autre des hypothèses. De plus, la présence d'oxyde de cérium n'est pas prise en compte pour ces calculs. On vérifie néanmoins que les deux solides PN et PNc sont sous-stoechiométriques en carbonate (le pourcentage de carbone est inférieur à 5,5%), ce qui justifie, d'une part la localisation des ions nitrate en substitution d'ions carbonate et, d'autre part le fait que l'hypothèse d'une phase carbonate de cérium amorphe n'ait pas été envisagée.

Nous retiendrons pour la suite, que les solides PN et PNc sont constitués d'une phase hydroxycarbonate ancylite contenant des ions nitrate en solution solide. La fraction de sites carbonate occupés par des ions nitrate est de l'ordre de 11% pour le solide PN (environ 3,0% massique) et de 8% pour le solide PNc (environ 2,2% massique). Le rapport de ces grandeurs (0,73) est en accord avec celui qui est déterminé par spectrométrie de masse (0,7 ; tableau I.6). La teneur massique en eau moléculaire pour les deux solides est de l'ordre de 4%, ce qui est vérifié lors de la déshydratation du solide PN ; la perte de masse expérimentale est de 3,8% (cf I.4.2).

I.4.4) Caractérisation texturale des solides HC, HCa, PN, PNc

I.4.4.1) Aspects morphologiques : observations par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) et à transmission (M.E.T.)

I.4.4.1.1) Solide HC

Comme le montre le cliché I.16, ce produit possède un aspect "farineux" sans forme précise, soit une morphologie proche des particules en forme de "flocons de neige" (cf I.2.2.1) observées pour l'hydroxycarbonate de Terbium (21). Cependant, on observe à côté de cette poudre fine, la présence de blocs (50 à 100 μm) formés de plaquettes agglomérées, et de morceaux de plaquettes cassées. Cette morphologie particulière est caractéristique des lanthanites, famille à laquelle appartient le carbonate de cérium $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (cf cliché I.17) précurseur de l'hydroxycarbonate.

I.4.4.1.2) Solide HCa

Les clichés I.18 et I.19 réalisés en microscopie électronique à balayage de cet échantillon révèlent une morphologie en forme de bâtonnets de dimensions de l'ordre du micromètre. On observe cependant quelques bâtonnets beaucoup plus gros (de l'ordre de 10 μm) et quelques blocs (de l'ordre de 50 μm). Les clichés I.20 et I.21 réalisés en microscopie électronique à transmission permettent de mettre en évidence une forme hexagonale des bâtonnets qui possèdent des contours lisses. On note aussi une certaine dispersion de la taille des particules de 0,2 à 2 μm de longueur et de 0,1 à 0,5 μm de largeur. De plus, quelques particules ont un aspect totalement différent : elles se présentent sous la forme d'amas granuleux sans contour nettement défini. Il est possible que l'aspect de ces particules s'explique par l'effet de l'irradiation par le faisceau électronique, cette observation ayant été effectuée par Kang et Eyring lors de l'étude de la décomposition de l'hydroxycarbonate de terbium par microscopie électronique à haute résolution (21).

I.4.4.1.3) Solide PN

L'échantillon observé (cliché I.22) est constitué de grains sphériques partiellement agglomérés. Leur diamètre est compris entre 0,5 et 2,5 μm , la majorité d'entre eux ayant une dimension voisine de 1 μm .

I.4.4.1.4) Solide PNc

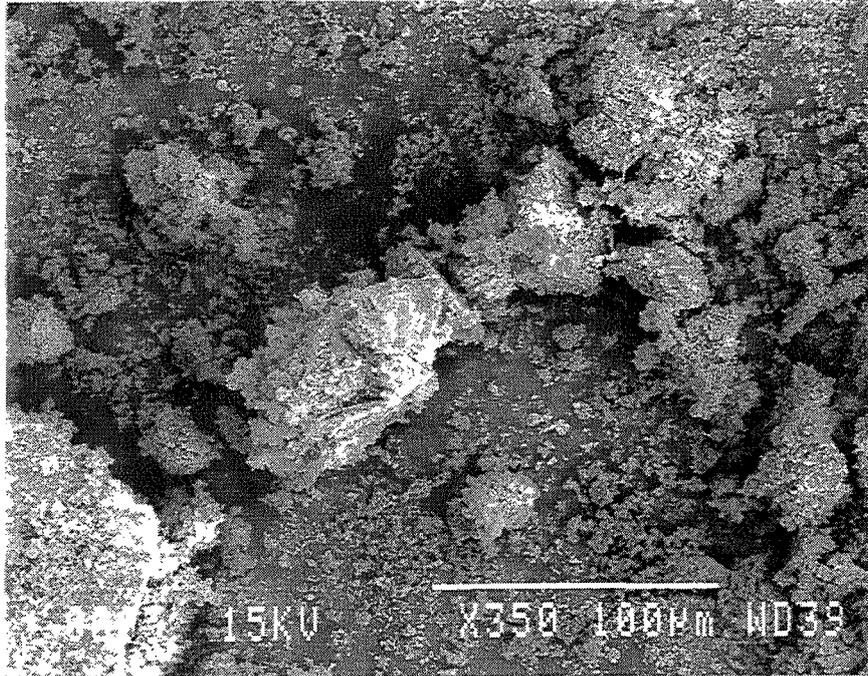
Les clichés I.23 et I.24 montrent que ce solide est également constitué de grains plus ou moins sphériques partiellement agglomérés. Leur dimension est comprise entre 0,2 et 2 μm , mais la dispersion de la taille semble plus importante que dans le cas du solide PN.

L'observation de quelques particules en microscopie électronique à transmission (clichés I.25 et I.26) indique que celles-ci sont poreuses, plus particulièrement sur leur contour. Ces clichés mettent également en évidence une population de très fines particules de taille moyenne de 5 nanomètres. Ces particules se trouvent sous la forme d'agglomérats présents entre les grains d'hydroxycarbonate, mais également à la surface de ces grains.

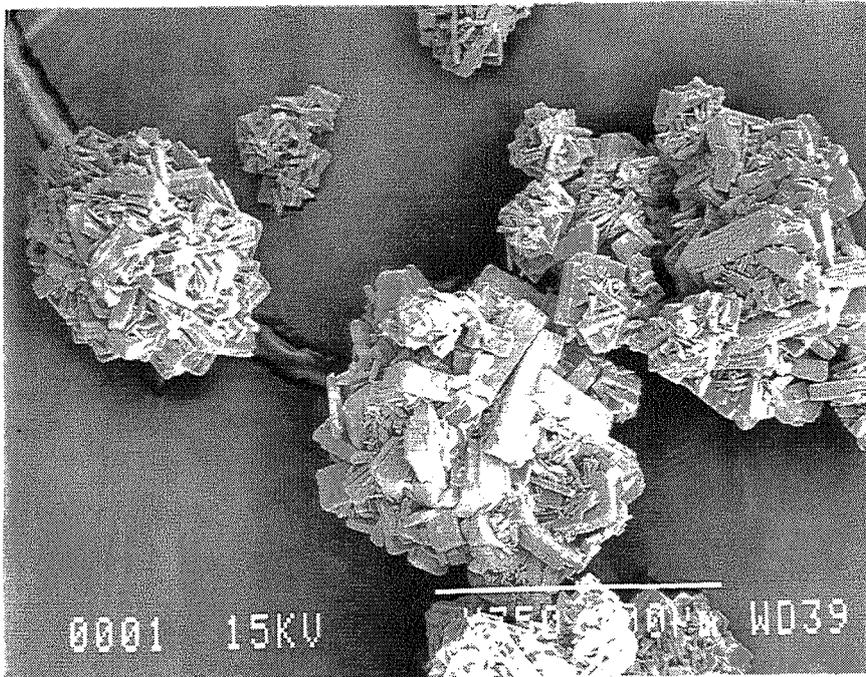
I.4.4.1.5) Récapitulation des observations microscopiques

Les solides HC et HCa obtenus par hydrolyse du carbonate de cérium III ont des morphologies très différentes et on observe des hétérogénéités quant à la taille et à la forme des grains. Les "blocs" observés sur ces deux poudres sont attribués à des grains de carbonate $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ non hydrolysé.

Les solides PN et PNc sont plus homogènes en ce qui concerne la forme des grains. Ceux-ci sont sphériques et leur diamètre moyen est de l'ordre de un micromètre. Les observations en microscopie électronique à transmission montrent la présence de petites particules (quelques nanomètres) : il s'agit probablement d'oxyde de cérium résultant de la transformation de l'hydroxycarbonate.

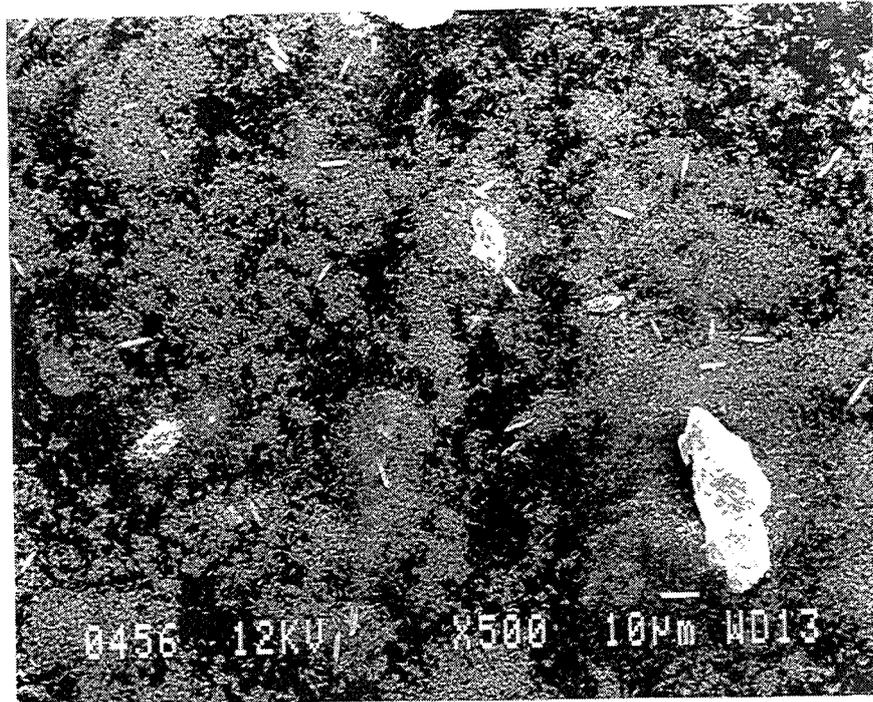


Cliché I.16 : Cliché M.E.B. du solide HC (——— 27µm)



Cliché I.17 : Cliché M.E.B. du carbonate de cérium III :

$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (——— 27µm)



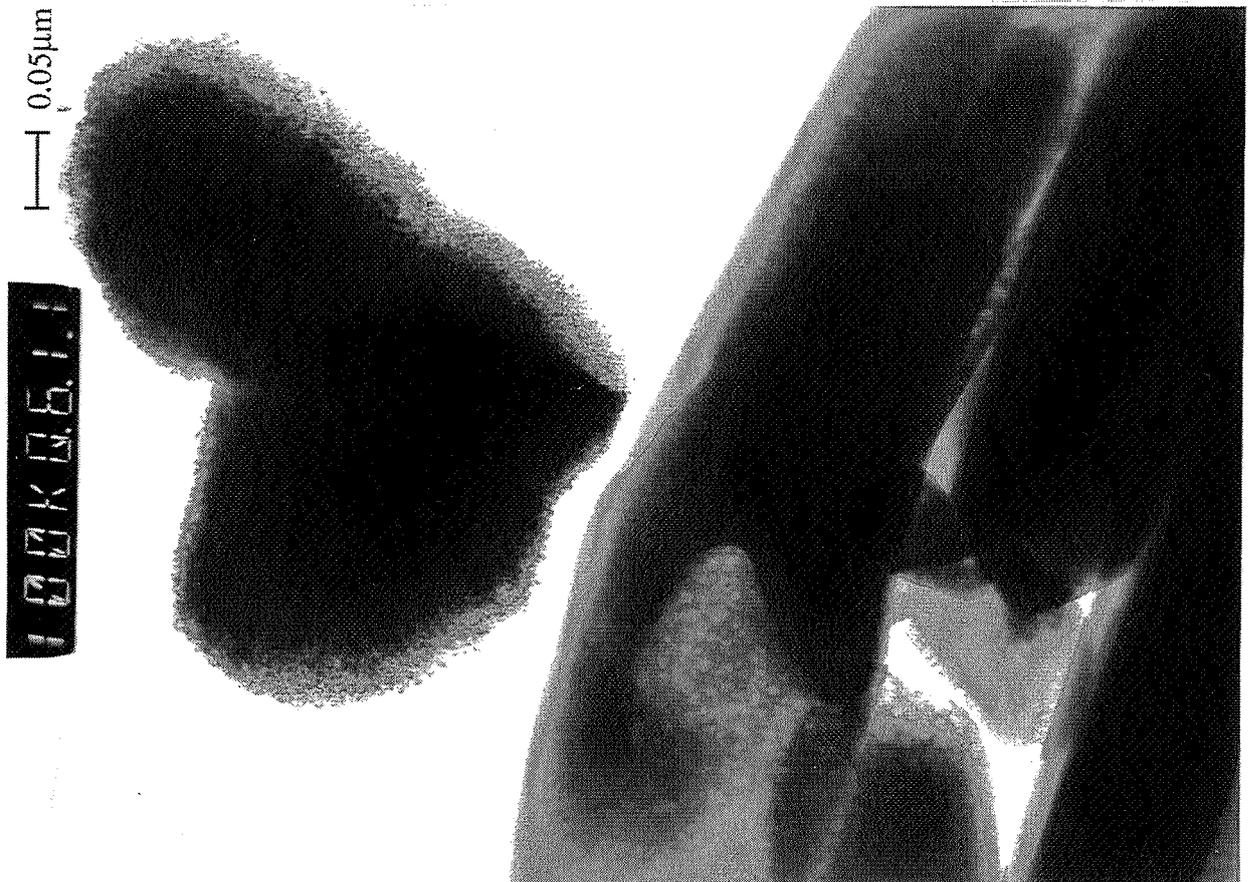
Cliché I.18 : Cliché M.E.B. du solide HCa (——— 20μm)



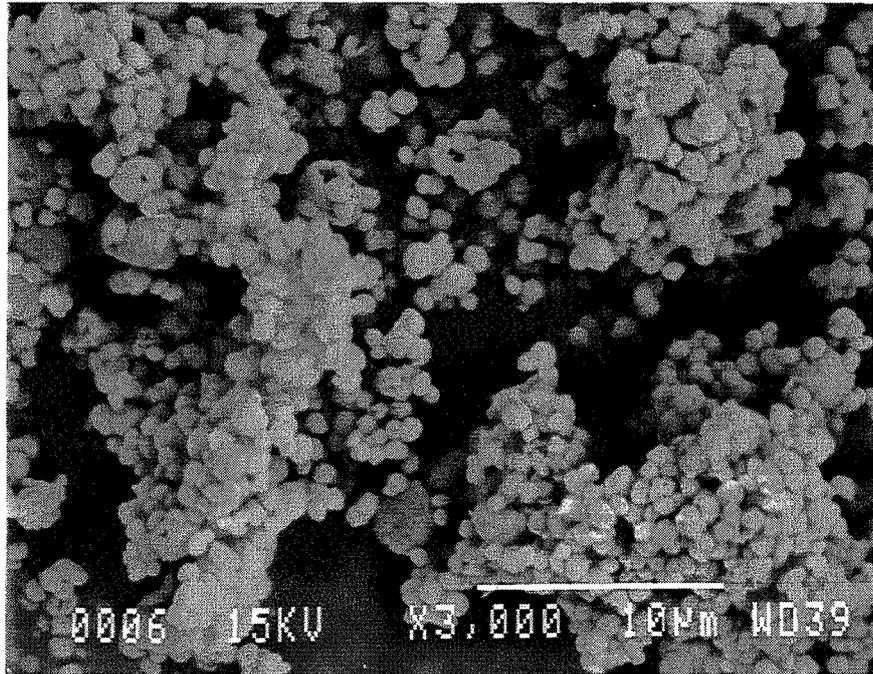
Cliché I.19 : Cliché M.E.B. du solide HCa (——— 5μm)



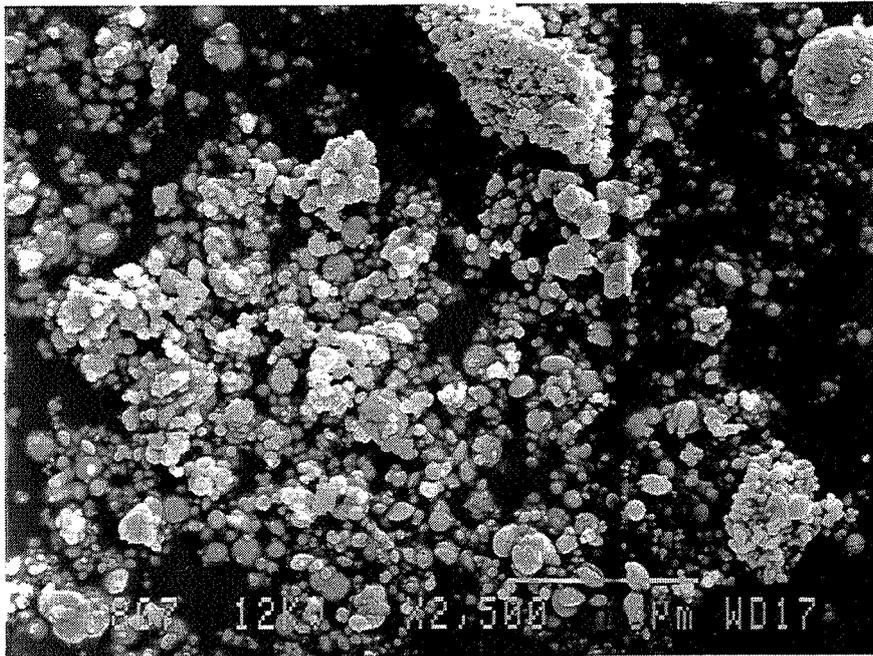
Cliché I.20: Cliché M.E.T. du solide HCa (——— 0,5 μ m)



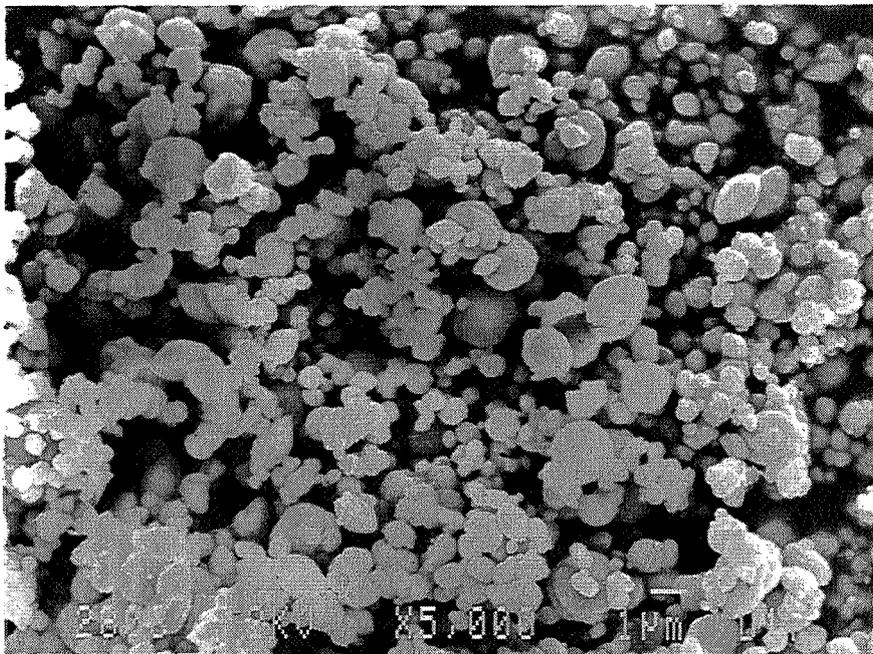
Cliché I.21 : Cliché M.E.T. du solide HCa (——— 0,05 μ m)



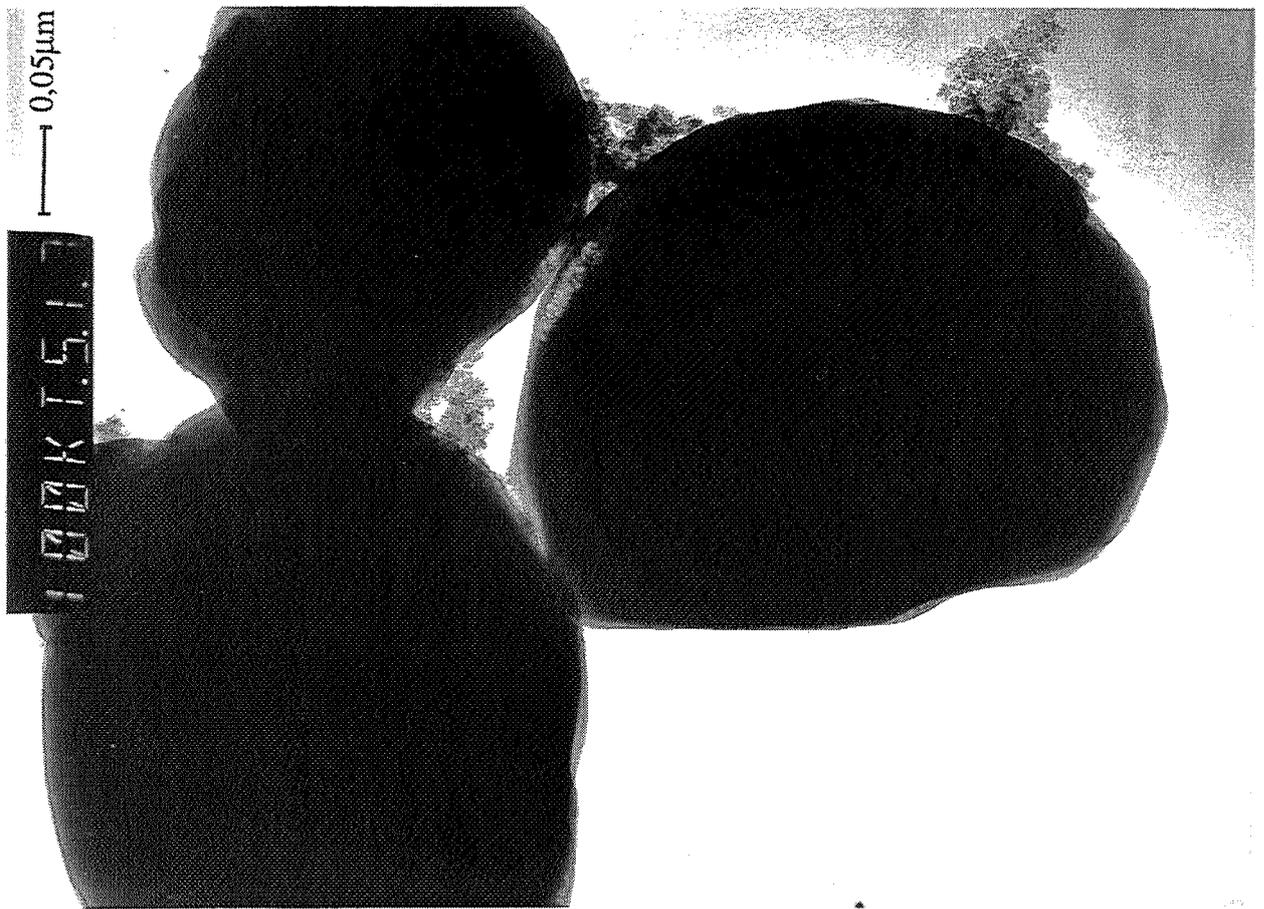
Cliché I.22 : Cliché M.E.B. du solide PN (——— 3µm)



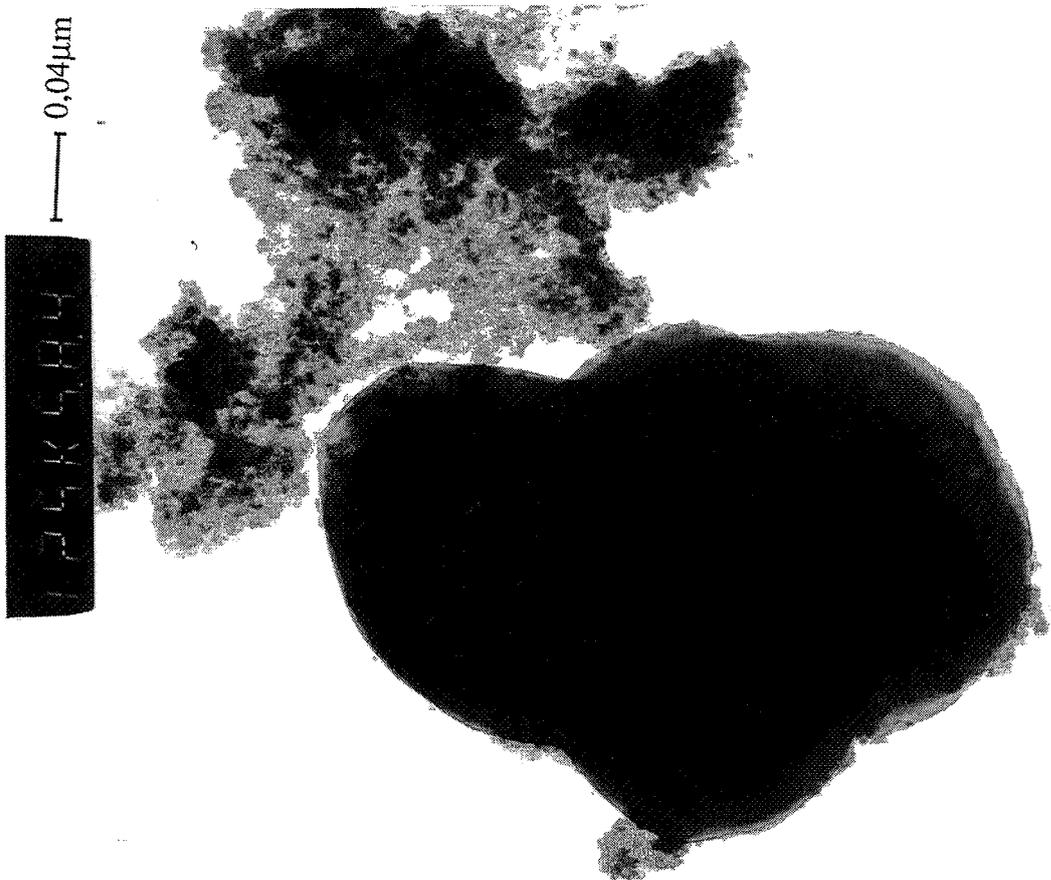
Cliché I.23 : Cliché M.E.B. du solide PNc (\longleftarrow 4 μ m)



Cliché I.24 : Cliché M.E.B. du solide PNc (\longleftarrow 2 μ m)



Cliché I.25: Cliché M.E.T. du solide PNc (\longleftarrow 0,05 μ m)



Cliché I.26 : Cliché M.E.T. du solide PNc (\longleftarrow 0,04 μ m)

I.4.4.2) Surface spécifique

La surface spécifique des poudres est mesurée par la méthode B.E.T. à partir des isothermes d'adsorption d'azote à une température de 77K (cf annexe II). Elle est à peu près identique pour les solides HC et HCa et vaut environ $3 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour les solides PN et PNc, la surface est plus faible et vaut environ $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.4.4.3) Solide PNc : granularité, masse volumique

Une caractérisation texturale plus poussée a été effectuée sur le solide PNc qui est utilisé pour l'étude cinétique ultérieure (chapitre III).

I.4.4.3.1) Granularité

La répartition granulométrique en volume a été mesurée à partir d'un granulomètre "COULTER LS 130" (cf annexe II). Elle est représentée sur la figure I.27.

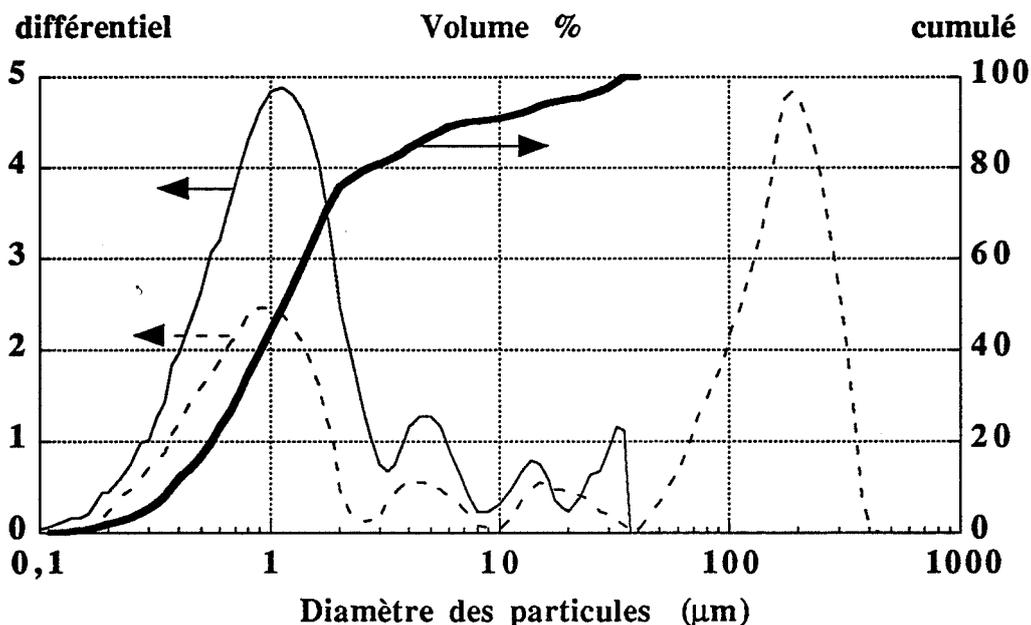


Figure I.27 : Granularité du solide PNc : répartition volumique
(—) sans traitement particulier
(-----) après passage aux ultra-sons pendant deux minutes

Le mode de la population est de $1,1 \mu\text{m}$. La moyenne géométrique et la valeur médiane sont respectivement de $1,5$ et $1,2 \mu\text{m}$ (définition des grandeurs en annexe II). Environ 80% des particules ont un diamètre compris entre $0,2$ et $3 \mu\text{m}$. Les particules plus grosses ont un

diamètre compris entre environ 3 et 40 μm , et l'on distingue trois domaines de 3 à 8 μm , de 8 à 20 μm et de 20 à 40 μm . Ces particules correspondent à des agglomérats, ce qui est clairement mis en évidence par les observations microscopiques (cf cliché I.23) décrites précédemment (cf I.4.4.1.4). On observe effectivement sur le cliché I.23 deux agglomérats d'environ 6 μm et 14 μm correspondant aux deux premiers domaines cités. Le traitement de la dispersion par ultrasons dans le but de casser les agglomérats produit un effet contraire. La courbe représentative de l'essai après passage aux ultrasons (figure I.27) montre de très gros agglomérats (100-200 μm) et une très nette diminution de la population comprise entre 0,2 et 3 μm : ces grains se sont donc agglomérés, et de plus, les agglomérats existants (3 à 30 μm) ne sont pas détruits.

La surface spécifique évaluée à partir des mesures granulométriques est de 1,6 m^2/g , donc en accord avec celle mesurée par la méthode B.E.T. (1,5 m^2/g).

I.4.4.3.2) Masse volumique, volume molaire

La mesure de la masse volumique est effectuée par un pycnomètre à hélium "Accupyc 1330" (cf annexe II). L'échantillon est préalablement dégazé par un traitement à 100°C sous vide primaire dynamique ($P = 2 \text{ Pa}$) pendant une heure. Les mesures sont très reproductibles et la valeur obtenue est :

$$\rho = (3,87 \pm 0,02) \text{ g/cm}^3$$

Connaissant la valeur de la masse volumique " ρ " et la masse molaire " M_0 " du solide (déterminée par un bilan massique, cf tableau I.9), le volume molaire " V_m " du solide PNC peut être calculé par la relation :

$$V_m = \frac{M_0}{\rho}$$

La valeur de M_0 obtenue par le bilan est de 228,4 g/mole. Néanmoins, compte tenu de l'erreur expérimentale, et du prétraitement de l'échantillon pour la mesure de la masse volumique, nous retiendrons : $M_0 = 228 \pm 2 \text{ g/mole}$. Le volume molaire du solide PNC vaut alors :

$$V_m = 59 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

Remarque : Connaissant la masse volumique, on peut à nouveau vérifier la valeur de la surface spécifique, en supposant que les grains sphériques ont la même taille. Si l'on prend pour diamètre (ϕ) la valeur du mode (1,1 μm) la surface spécifique qui est égale à $\frac{6}{\phi \rho}$ vaut

1,4 m^2/g . Cette valeur est très proche de celle obtenue par la méthode B.E.T. et montre que l'hypothèse consistant à supposer que les grains ont la même taille (1,1 μm) est tout à fait raisonnable.

I.5) Vieillissement et conservation des solides PN et PNc

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe II.2, des problèmes d'évolution du solide PN ont été rencontrés. Ce vieillissement a été mis en évidence par de gros écarts de reproductibilité sur les courbes cinétiques de la transformation en cérine (figure I.28). Cette constatation nous a amené, dans un premier temps, à standardiser les échantillons, c'est-à-dire à leur faire subir un prétraitement thermique (48 h à 125°C sous vide primaire dynamique). Cette opération semble améliorer momentanément la reproductibilité, mais à long terme (deux à trois semaines), le problème reste identique.

L'analyse par diffraction des rayons X, à différents instants, d'échantillons du solide PN conservés à température ambiante et sous air, montre que :

(i) les échantillons non standardisés se dégradent. La comparaison de deux diagrammes de diffraction acquis dans un intervalle de temps de trois mois (figure I.29 a et b) met en évidence une très nette diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase hydroxycarbonate, soit une dégradation de l'état de cristallisation de cette phase. Le pic correspondant à la phase cristallisée d'oxyde de cérium (angle $2\theta = 28,4^\circ$) est stable.

(ii) la standardisation d'un échantillon entraîne la formation d'oxyde de cérium, ce qui apparaît très nettement sur le diagramme I.30.

(iii) l'évolution à température ambiante d'un échantillon standardisé est très rapide. On observe effectivement une modification très nette du rapport des intensités correspondant aux phases hydroxycarbonate et cérine entre les diagrammes I.30 (acquis immédiatement après la

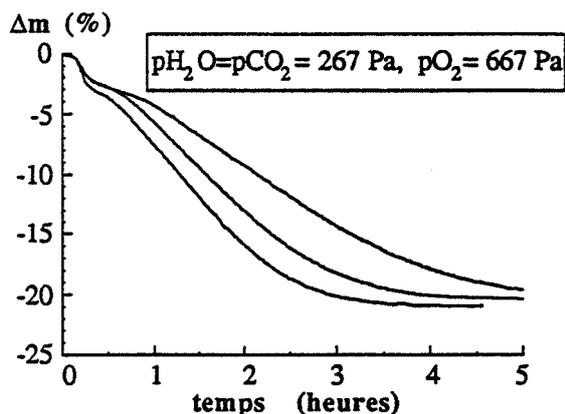


Figure I.28 : Problèmes de reproductibilité lors de la calcination isotherme (180°C) d'un échantillon du solide PN sous atmosphère statique contrôlée

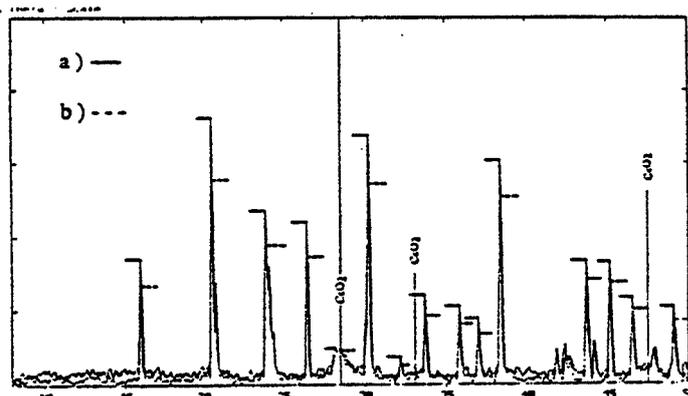


Figure I.29 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon non standardisé du solide PN : a) acquis à un instant t, b) acquis 3 mois après l'instant t. Fiche JCPDS 34-0394 : CeO_2

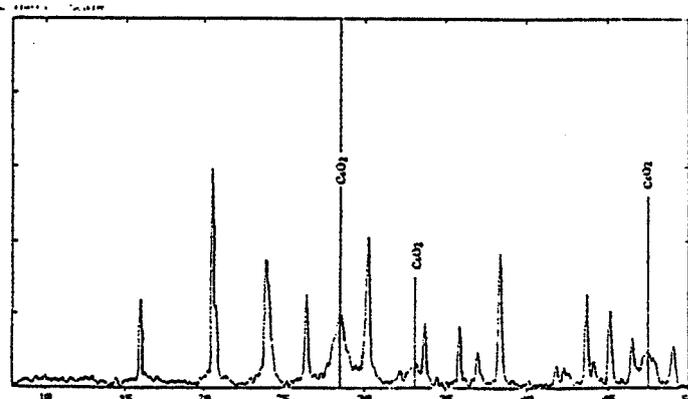


Figure I.30 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon standardisé (48 h à 125°C sous vide dynamique) du solide PN acquis immédiatement après la standardisation. Fiche JCPDS 34-0394 : CeO_2

standardisation) et I.31 (acquis cinq mois après la standardisation).

Le solide PN subit donc un vieillissement à température ambiante. Pour essayer de freiner cette évolution, certains échantillons ont été congelés à environ - 18°C. Un suivi comparatif entre ces divers échantillons a été effectué par analyse de diffraction des rayons X, à différents instants. Les résultats sont exprimés sous la forme du rapport, en pourcentage, des intensités des pics de diffraction principaux de l'oxyde (I₁) et de l'hydroxycarbonate (I₀) observés

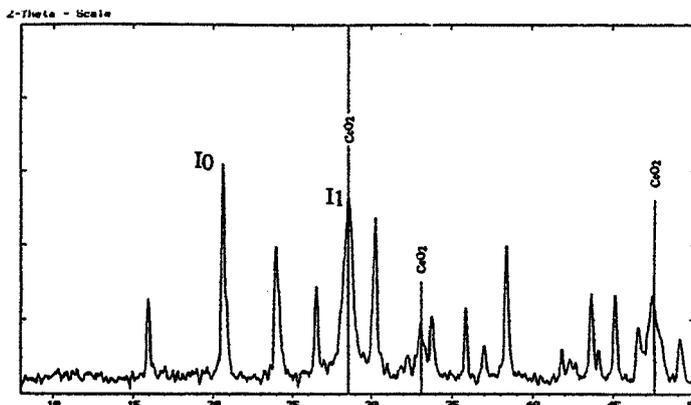


Figure I.31 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon standardisé (48 h à 125°C sous vide dynamique) du solide PN, acquis 5 mois après la standardisation. Fiche JCPDS 34-0394 : CeO₂

respectivement aux angles de diffraction $2\theta = 28,4^\circ$ et $2\theta = 20,5^\circ$ (cf diagramme I.31). Les valeurs sont reportées dans le tableau I.10. Elles confirment les observations mentionnées précédemment ((i) à (iii)) et montrent aussi que la congélation se révèle efficace pour stopper le vieillissement de la phase hydroxycarbonate.

Date d'acquisition des diagrammes de diffraction	Solide PN					
	Non standardisé		Lot a : standardisé à t - 3 mois		Lot b : standardisé à t - 2 mois	
t	15,9		34,6		20,7	
t + 1 mois	Température ambiante	Congélation	Température ambiante	Congélation	Température ambiante	Congélation
t + 2 mois	17,1		46,5	40,7	37,0	30,8
t + 5 mois	19,9	17,0	85,5	37,1	51,5	30,8

Tableau I.10 : Suivi par diffraction des rayons X du vieillissement du solide PN. Rapport $I_1/I_0 \times 100$ (I₀ : intensité du pic CeOHCO₃, $2\theta = 20,5^\circ$; I₁ : intensité du pic CeO₂, $2\theta = 28,4^\circ$).

Il est possible de proposer une explication qualitative du phénomène de vieillissement en se basant sur le mécanisme de germination-croissance qui sera détaillé dans le chapitre III. En effet, l'oxyde de cérium est mis en évidence, sur le solide PN par diffraction des rayons X (cf I.4.1.1.3), et, sur le solide PNc, de petites particules d'oxyde de cérium apparaissent très nettement sur les clichés I.25 et I.26 réalisés en microscopie électronique à transmission. Ces germes d'oxyde présents sur les grains d'hydroxycarbonate peuvent croître très lentement à température ambiante, d'où le vieillissement du solide. La standardisation à 125°C peut d'une part accélérer la croissance des germes existant, et d'autre part, entraîner une nouvelle germination, d'où l'évolution ultérieure beaucoup plus rapide des échantillons standardisés.

A l'opposé, la congélation, soit l'abaissement de température peut freiner ces phénomènes, d'où la stabilité de la phase hydroxycarbonate pour les échantillons congelés.

Pour l'étude cinétique ultérieure, il est souhaitable que le solide initial ne contienne pas de germes d'oxyde, puisque la transformation thermique dépend très fortement de l'histoire de ce solide. C'est pourquoi le solide PNc a été synthétisé dans les mêmes conditions que le solide PN, mais en prenant immédiatement des précautions pour le stockage : le produit est divisé en plusieurs lots, chacun de ces lots étant conditionné sous une atmosphère de dioxyde de carbone et conservé à - 18°C. Le rôle du dioxyde de carbone est aussi de stabiliser la phase hydroxycarbonate. Malgré ces précautions, nous avons vu que le solide PNc contient des particules d'oxyde de cérium, mais probablement en quantité plus faible ou de tailles plus faibles que celles contenues dans le solide PN, car elles ne sont pas détectées par diffraction des rayons X. Celles-ci se forment donc soit pendant la synthèse, soit pendant la phase de séchage à l'air ambiant. Un séchage par lyophilisation, donc à basse température serait préférable, mais nous avons vu (cf I.3.2) que les échantillons sont alors soit amorphes, soit mal cristallisés. Tout prétraitement thermique (standardisation) sera donc préjudiciable pour l'étude cinétique ultérieure.

Conclusion du chapitre I

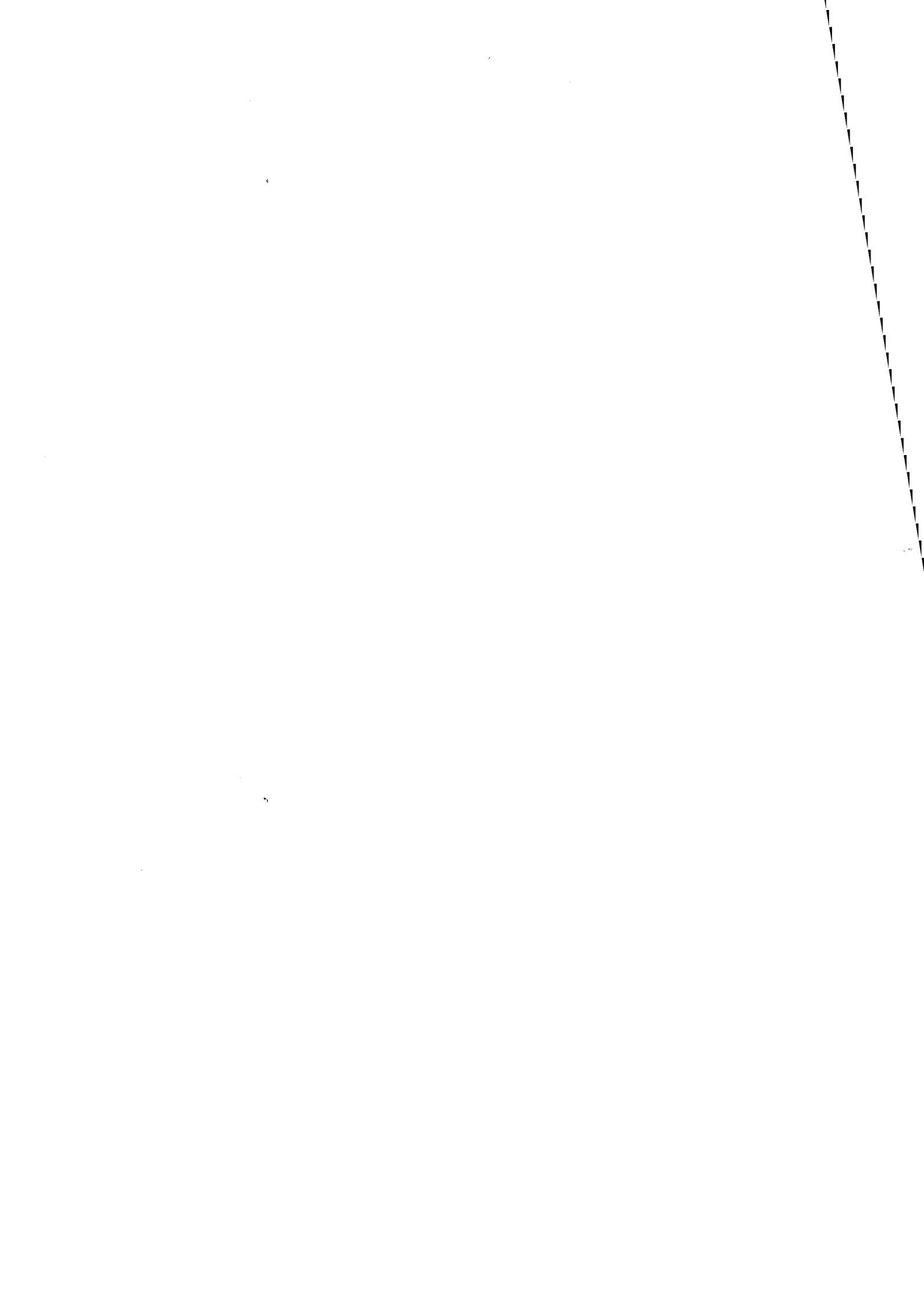
L'analyse bibliographique (cf I.2) nous a permis de montrer l'influence importante des conditions de synthèse sur la nature des solides recueillis, d'où la nécessité d'une caractérisation physico-chimique et texturale des poudres, qui, de plus, est indispensable pour choisir un solide en vue d'une étude cinétique. L'ensemble des conditions de synthèse et des caractéristiques des quatre solides synthétisés et étudiés est résumé dans le tableau I.11.

	HC	HCa	PN	PNc
Synthèse	Hydrolyse du carbonate $Ce_2(CO_3)_3,8H_2O$ dans l'eau "pure"		Précipitation à 30°C à partir de $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ et (NH_4HCO_3, NH_4OH) à pH 8, 0	
Séchage	Air ambiant	Lyophilisation	Air ambiant	
Stockage	Température ambiante		Température ambiante	- 18°C, sous CO ₂
Phases Compositions	$\tau CeOHCO_3 - (1 - \tau) Ce_2(CO_3)_3, nH_2O$ $\tau = 0,9 ; n = 3$		CeOHCO ₃ contenant des ions nitrate en solution solide + traces de CeO ₂ $(NO_3CO_3) =$ 0,11 0,085	
Surface spécifique	3 m ² /g	3 m ² /g	1,5 m ² /g	1,5 m ² /g
Valeurs particulières				M ₀ = 228 g/mole V _m =59 cm ³ /mole

Tableau I.11 : Récapitulation des conditions de préparation et des caractéristiques des solides étudiés

Les deux solides HC et HCa issus de l'hydrolyse du carbonate de cérium III sont constitués d'un mélange de phases (carbonate, hydroxycarbonate) et sont morphologiquement hétérogènes. Le solide PN conservé à l'air ambiant s'est dégradé et contient de l'oxyde de cérium, phase détectée par diffraction des rayons X. Ces trois solides ne peuvent donc pas être utilisés pour une étude cinétique. Seul le produit PNc peut convenir. Néanmoins, nous avons vu que celui-ci contient des germes d'oxyde, ce qui peut entraîner des modifications du comportement du solide.

Préalablement à l'étude cinétique, l'étude de l'évolution thermique en vue de déterminer le schéma réactionnel de la transformation, a été entreprise de façon comparative pour les quatre solides.



Chapitre II

Détermination des chemins réactionnels

Introduction

Avant d'entreprendre l'étude cinétique de la transformation thermique de l'hydroxycarbonate de cérium III en oxyde de cérium IV, il est évidemment indispensable de définir précisément la nature de la transformation, son ou ses chemins réactionnels et les conditions expérimentales d'étude de chaque réaction identifiée.

Pour cela, l'évolution thermique des solides étudiés est suivie grâce à un couplage entre l'analyse thermogravimétrique et la spectrométrie de masse, qui permet de suivre la perte de masse de l'échantillon et de la corréler, à chaque instant avec les départs gazeux (cf annexe II). L'analyse par diffraction des rayons X est utilisée pour identifier les phases cristallisées d'échantillons calcinés jusqu'à une température fixée ou pendant un temps donné, donc pour détecter l'apparition de composés intermédiaires pour un chemin réactionnel donné.

L'évolution thermique est suivie sous atmosphère inerte (hélium) et sous atmosphère oxydante (mélange hélium - oxygène).

II.1) Evolution thermique sous atmosphère inerte d'hélium

Les échantillons (20 à 50 mg) sont calcinés sous un balayage d'hélium N60 de débit égal à un litre par heure, en programmation de température avec une vitesse de montée de 5°C par minute. Ceux-ci sont ensuite refroidis sous le balayage gazeux établi pour la calcination et caractérisés par diffraction des rayons X à température ambiante.

II.1.1) Solides HC et HCa

Les résultats expérimentaux obtenus pour ces deux solides sont qualitativement identiques. Quelques différences sont à noter sur le plan quantitatif, c'est-à-dire sur les pertes de masse enregistrées : elles s'expliquent par l'écart de composition chimique entre les deux solides (cf I.4.3.1). C'est pourquoi, seules les mesures effectuées avec le solide HC seront représentées et exploitées.

II.1.1.1) Evolution thermique du solide HC

II.1.1.1.1) Thermogravimétrie analyse des gaz émis

Le thermogramme obtenu pour le solide HC (figure II.1a) dans les conditions précisées au début du paragraphe II.1, montre que la perte de masse (TG) est très faible jusqu'à 400°C. Au delà de cette température, elle devient très importante et s'effectue en deux étapes dont l'une est comprise entre 400-470°C et l'autre entre 470-700°C, avec des vitesses de perte de masse maximales respectivement à 440 et 510°C (cf courbe DTG, dérivée du signal thermogravimétrique). Les signaux enregistrés par spectrométrie de masse pour les rapports $m/e=18$ (H_2O), $m/e=44$ (CO_2), $m/e=28$ (CO_2 et CO), $m/e=30$ (NO) sont représentés sur les figures II.1b) à II.1e) et la correspondance avec le thermogramme est très nette, excepté pour la masse $m/e=30$. Le décalage d'environ 20°C entre les maxima des signaux obtenus par spectrométrie de masse et ceux acquis par thermogravimétrie résulte d'un effet d'appareillage (cf annexe II). L'ensemble de ces observations est reporté dans le tableau II.1.

Le départ de monoxyde d'azote de très faible intensité, observé à 260°C (figure II.1e) est dû à la décomposition des ions nitrate présents sur le solide HC (cf I.4.1.3.2). La perte de masse correspondante est négligeable et n'apparaît effectivement pas sur le thermogramme. La teneur en nitrate peut être évaluée à partir des résultats du premier chapitre : l'intensité relative par rapport au solide PN est de 5% (tableau I.6), celui-ci contenant environ 3% de nitrate en masse. La teneur massique en nitrate du solide HC est donc de l'ordre de 0,15%.

Le premier départ entre 20 et 400°C (3,1% en masse) correspond essentiellement à une déshydratation du solide HC. La deuxième étape (400-470°C) s'accompagne d'un départ d'eau et de dioxyde de carbone qui se prolonge jusqu'à environ 600°C. La troisième étape (470-700°C) correspond à un dégagement de monoxyde de carbone.

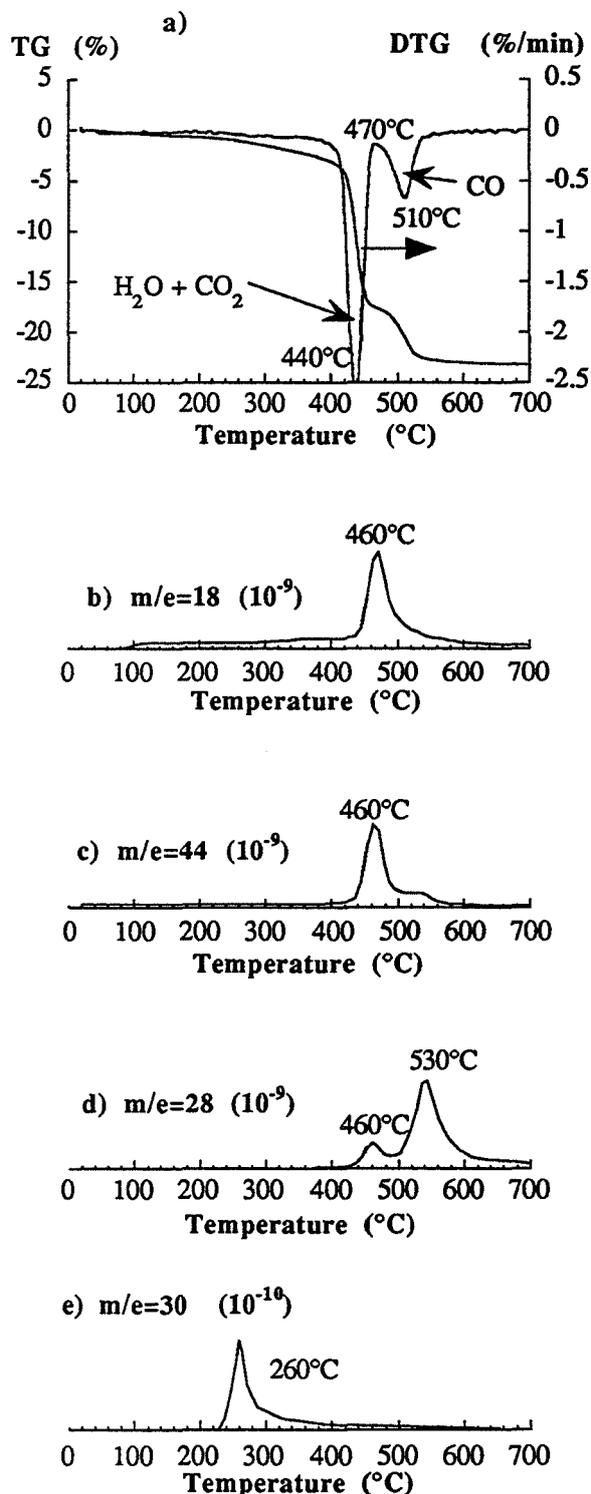


Figure II.1: Evolution thermique (5°C/min) sous hélium du solide HC: thermogramme (a) et spectres de masse (b - e)

Domaine de température	Température correspondant à DTG maxi	Gaz détectés	Perte de masse cumulée (en %)
20-400°C		H ₂ O, NO très faible	3, 1
400-470°C	440°C	H ₂ O + CO ₂	17, 6
470-700°C	510°C	CO	23, 3

Tableau II.1 : Evolution thermique du solide HC sous hélium : résultats du couplage entre la thermogravimétrie et la spectrométrie de masse.

II.1.1.1.2) Analyse des phases

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons recueillis à la fin de chacune des trois étapes sont rassemblés dans le tableau II.2. Les diagrammes de diffraction correspondants sont représentés sur les figures II.2 à II.4

Température atteinte à la calcination	Couleur du produit	Phase identifiée
350°C	Blanc	CeOHCO ₃ JCPDS 41-0013 (fig.II.2)
460°C	Gris-Noir	Ce ₂ O ₂ (CO ₃) isomorphe de La ₂ O ₂ (CO ₃) JCPDS 23-322 + (CeOHCO ₃ + CeO ₂) (fig. II.3)
530°C	Gris-Jaune	CeO ₂ JCPDS 34-0394 (fig.II.4)

Tableau II.2: Analyse des phases au cours de l'évolution thermique sous hélium du solide HC.

A 350°C, le solide recueilli, de couleur blanche est bien cristallisé et est identifié à la phase hydroxycarbonate ancylite (diagramme II.2). Il n'a donc pas ou peu subi de modification pendant la calcination jusqu'à cette température.

A 460°C, le diagramme II.3 révèle la formation d'une nouvelle phase : le dioxycarbonate de cérium III, noté Ce₂O₂(CO₃). Cette phase a été identifiée par analogie avec les diagrammes de diffraction donnés dans la littérature pour le dioxycarbonate de lanthane La₂O₂(CO₃). Cette phase existe sous trois variétés polymorphiques (cf tableau I.1) et a été mise en évidence, sous l'une ou l'autre des formes cristallines, pour tous les éléments

terres rares compris entre le lanthane et le gadolinium inclus, dans la classification périodique, excepté pour le cérium (1). Comme nous l'avons signalé dans le premier chapitre, certains auteurs mentionnent l'existence du monoxycarbonate de cérium III $Ce_2O(CO_3)_2$ (2 à 9), mais nous avons vu qu'il subsiste un doute quant à l'existence de cette phase. De plus, son diagramme de diffraction (I.7) est semblable à celui de l'hydroxycarbonate et ne peut pas correspondre à celui de la phase observée à 460°C.

Dans la littérature, on trouve également l'existence d'oxycarbonates de cérium IV du type $CeOCO_3$ (6, 12) et $Ce_2O_3(CO_3)$ (6), mais ces composés sont identifiés par les auteurs (6), comme une solution solide de dioxyde de carbone dans la phase oxyde de cérium, seule phase détectée par diffraction des rayons X. Nous n'avons trouvé qu'une seule publication mentionnant l'existence du dioxycarbonate de cérium III (31). Celui-ci est obtenu par décomposition thermique, sous azote, du carbonate de type lanthanite $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (structure orthorhombique) et de l'hydroxycarbonate $CeOHCO_3 \cdot H_2O$ de type bastnasite (structure hexagonale). Dans le premier cas le dioxycarbonate est du type monoclinique (IA). Il est du type hexagonal (II) à partir de la forme bastnasite de l'hydroxycarbonate.

La phase principale du solide recueilli à 460°C est donc identifiée à un dioxycarbonate de cérium III. La meilleure concordance des diagrammes de diffraction est obtenue avec la variété IA du dioxycarbonate de lanthane (JCPDS 23-322, figure II.3). Le polymorphe II (JCPDS 23-321, figure II.5) possède un diagramme de diffraction très différent. Celui de la variété I (structure tétragonale, JCPDS 23-320, figure II.6) est très proche de celui du polymorphe IA. Seule la présence d'un pic supplémentaire à l'angle $2\theta = 30, 81^\circ$ indique que la phase intermédiaire obtenue correspond au type IA. Ce résultat est en accord avec celui qui est mentionné précédemment (31) dans la mesure où le solide HC est constitué majoritairement de la phase hydroxycarbonate ancyllite de structure orthorhombique. Néanmoins, il contient une proportion non négligeable de phase carbonate de cérium (environ 10% molaire). Nous devons vérifier que cette phase évolue de façon similaire au solide HC, ce qui fera l'objet du paragraphe suivant.

Une observation détaillée du diagramme II.3 montre aussi qu'il subsiste, sur le solide HC calciné jusqu'à 460°C, une fraction d'hydroxycarbonate (pics à $2\theta = 20, 49$ et $20, 68^\circ$) et que l'on détecte la phase oxyde de cérium. Celle-ci se traduit par un épaulement qui correspond à un angle $2\theta = 28, 4^\circ$ sur le pic principal de la phase dioxycarbonate. Le dioxycarbonate de cérium III est donc un intermédiaire de la transformation de l'hydroxycarbonate en oxyde, mais il n'est pas stable dans les conditions expérimentales choisies. En effet, cette phase a pu être observée par diffraction des rayons X grâce à un refroidissement rapide d'un échantillon calciné jusqu'à 460°C. Cependant, à cette température, le solide se transforme progressivement en oxyde de cérium.

A partir de 530°C, la perte de masse devient nulle (figure. II.1a) et la phase détectée après refroidissement est la cérine (figure II.4).

On peut remarquer une évolution de la couleur du solide HC au cours de la transformation thermique : le solide initial de couleur blanche devient gris-noir à 460°C et la cérine obtenue après calcination à 530°C est gris-jaune.

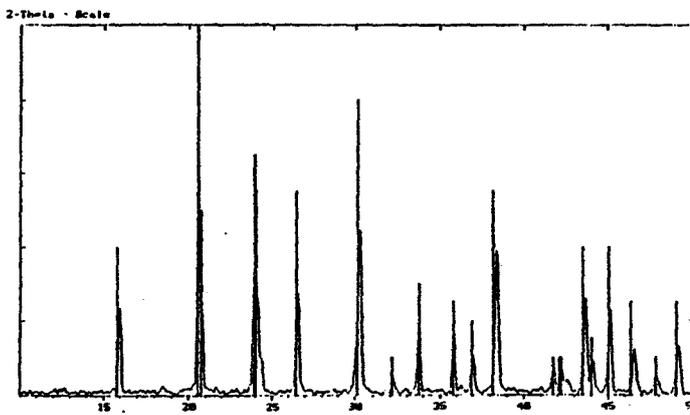


Figure II.2 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
 HC calciné sous hélium jusqu'à 350°C;
 Fiche JCPDS 41-0013 : CeOHCO₃

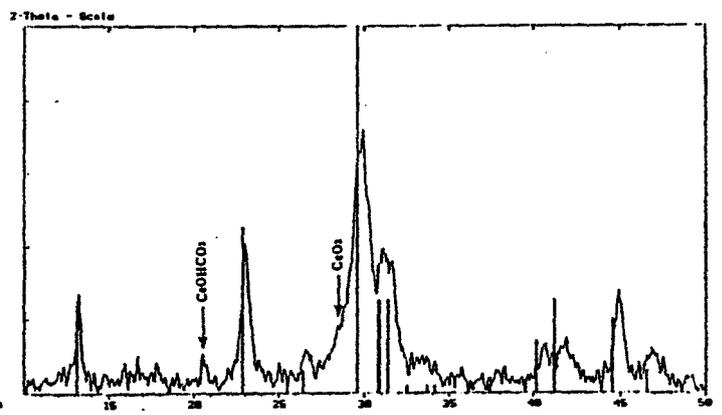


Figure II.3 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
 HC calciné sous hélium jusqu'à 460°C;
 Fiche JCPDS 23-322 : La₂O₂CO₃ IA

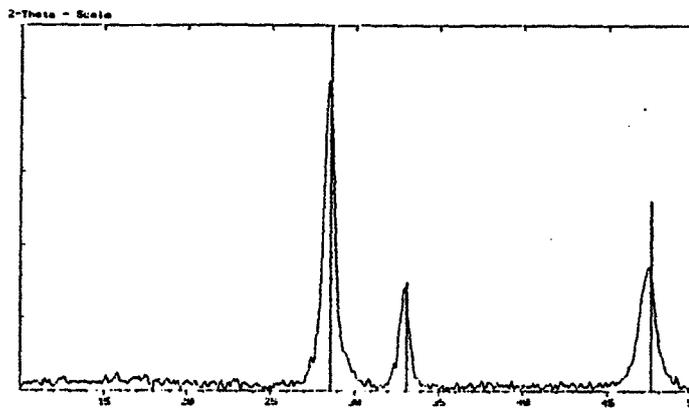


Figure II.4 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
 HC calciné sous hélium jusqu'à 530°C;
 Fiche JCPDS 34-0394 : CeO₂

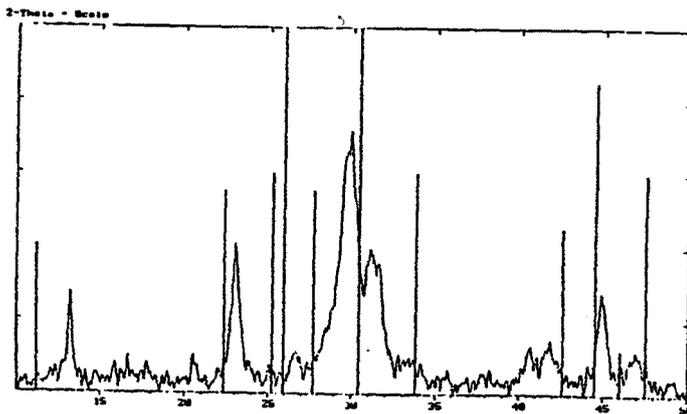


Figure II.5 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
 HC calciné sous hélium jusqu'à 460°C;
 Fiche JCPDS 23-321 : La₂O₂CO₃ II

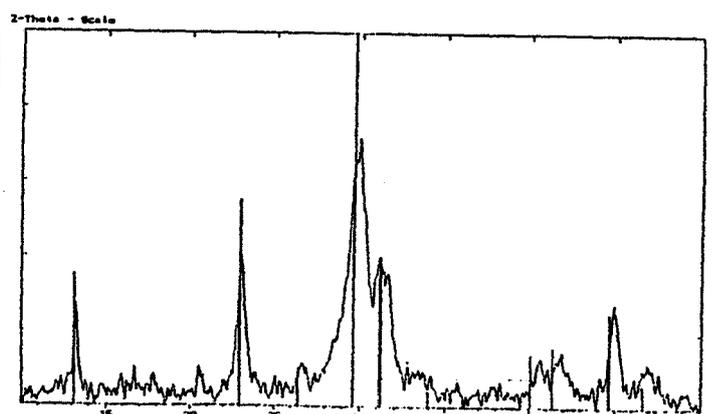


Figure II.6 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
 HC calciné sous hélium jusqu'à 460°C;
 Fiche JCPDS 23-320 : La₂O₂CO₃ I

II.1.1.2) Comparaison avec le carbonate de cérium $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

L'évolution thermique du carbonate de cérium, précurseur du solide HC est étudiée dans les mêmes conditions que précédemment.

II.1.1.2.1) Thermogravimétrie - analyse des gaz émis

Le thermogramme et les signaux de masse enregistrés sont représentés sur les figures II.7a à II.7d. A partir de 400°C, les courbes de la figure II.7a sont semblables à celles observées avec le solide HC. Elles montrent qu'il existe deux étapes situées approximativement dans les mêmes domaines de température.

De 400 à 480°C, on retrouve l'émission de dioxyde de carbone (figure II.7c) mais, contrairement au solide HC, cette étape ne s'accompagne pas d'un dégagement très marqué de vapeur d'eau ; cette observation permet d'attribuer le départ de vapeur d'eau du solide HC dans ce domaine de température, aux ions hydroxyle de la phase hydroxycarbonate. La seconde étape se produit entre 480 et 700°C avec une émission de monoxyde de carbone comme l'indique le signal $m/e = 28$ de la figure II.7c.

Entre 20 et 400°C, les courbes sont très différentes de celles observées pour le solide HC et se composent de deux étapes :

- de 20 à 200°C, se produit une première perte de masse avec une vitesse maximale à 110°C qui s'accompagne uniquement d'un départ d'eau (figure II.7b). Cette étape correspond à une déshydratation de la phase carbonate.

- de 200 à 400°C, trois gaz sont émis et la vitesse de perte de masse présente un maximum à environ 250°C. Le départ de vapeur d'eau (figure II.7b) reste important jusqu'à 300°C puis chute rapidement et se prolonge jusqu'à environ 600°C. Il correspond donc à la fin de la déshydratation de la phase carbonate. Une émission de dioxyde de

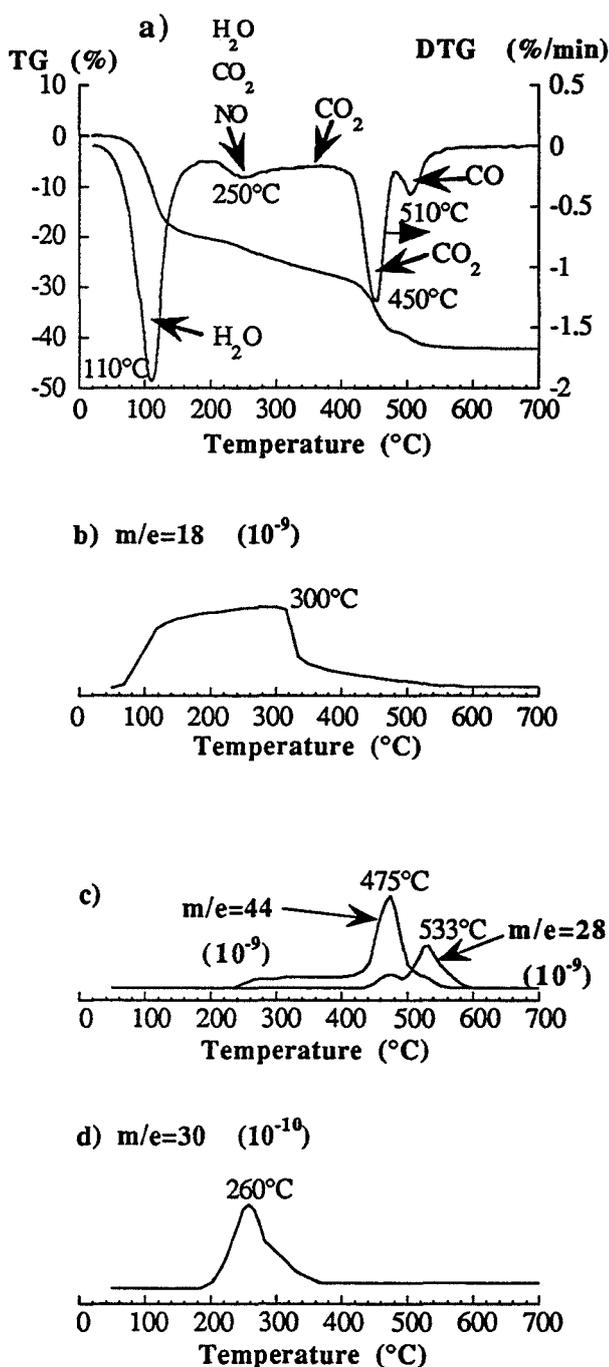


Figure II.7 : Evolution thermique (5°C/min) sous hélium du carbonate $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: thermogramme (a) et spectres de masse (b-d)

carbone est détectée à partir de 215°C. Celle-ci reste faible jusqu'à la troisième étape qui commence à 400°C. Le monoxyde d'azote (figure.II.7d) se dégage entre 190 et 370°C avec un maximum détecté à 260°C. Ces premières observations semblent indiquer que la décomposition de la phase carbonate (départ de dioxyde de carbone) commence simultanément avec celle des ions nitrate (départ de monoxyde d'azote) présents sur celle-ci.

Pour chaque domaine de température identifié précédemment, la température du maximum de vitesse de perte de masse, la perte de masse cumulée et les gaz détectés par spectrométrie de masse sont reportés dans le tableau II.3.

Domaine de température	Température correspondant à DTG maxi	Perte de masse cumulée (en %)	Gaz détectés
20-200°C	110°C	20, 4	H ₂ O
200-400°C	250°C	29, 5	H ₂ O, NO, CO ₂
400-480°C	450°C	38, 9	CO ₂
480-700°C	510°C	42, 2	CO

Tableau II.3 : Evolution thermique du carbonate Ce₂(CO₃)₃, 8H₂O sous hélium. Résultats du couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse.

II.1.1.2.2) Analyse des phases

Comme pour l'étude du solide HC, les échantillons de carbonate, calcinés jusqu'à une température donnée, sont analysés par diffraction des rayons X.

De 20 à 200°C, la perte d'eau correspond à la déshydratation du carbonate. Le solide recueilli à 200°C est faiblement cristallisé, seul un pic intense apparait à un angle $2\theta = 18, 6^\circ$, ce qui est effectivement caractéristique d'un carbonate partiellement déshydraté d'après les résultats du chapitre I (cf I.4.1.1.1, figure I.5). L'analyse chimique de ce solide donne des pourcentages massiques de carbone et d'hydrogène de respectivement 7,5% et 0,36%, ce qui correspond à la formulation Ce₂(CO₃)₃.1H₂O. La perte de masse théorique équivalente à cette déshydratation partielle est de 20, 9%. Expérimentalement, la valeur mesurée par analyse thermogravimétrie à 200°C est 20,4% (tableau II.3).

Le diagramme de diffraction d'un échantillon calciné jusqu'à 400°C montre que celui-ci est mal cristallisé, mais permet de distinguer deux phases : la phase carbonate partiellement déshydratée et la phase oxyde de cérium. La cérine est déjà détectée à 250°C (figure II.8), ce qui signifie que cette phase se forme au cours de la seconde étape entre 200 et 400°C.

La troisième étape (400-480°C) correspond à la formation du dioxycarbonate de cérium III Ce₂O₂(CO₃) de type IA à partir de la phase carbonate non transformée en cérine. Le diagramme de diffraction (II.9) d'un échantillon calciné jusqu'à 450°C montre

effectivement la présence du dioxycarbonate et de la cérine formée dès 200°C. A 530°C, on retrouve uniquement la cérine.

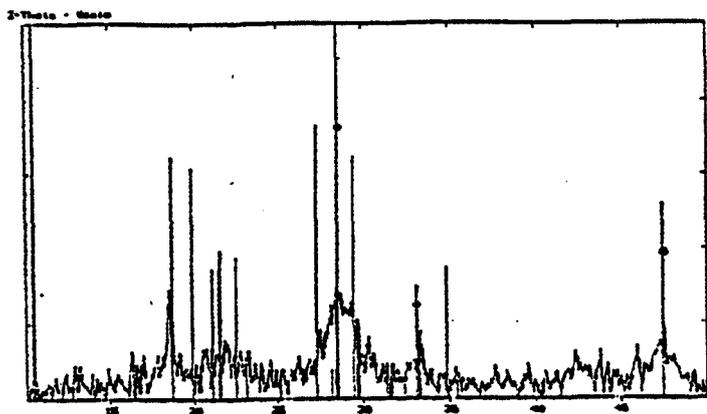


Figure II.8 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de carbonate de cérium III $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ calciné sous hélium jusqu'à 250°C;
Fiches JCPDS 38-0577 : $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (—)
34-0394 : CeO_2 (●)

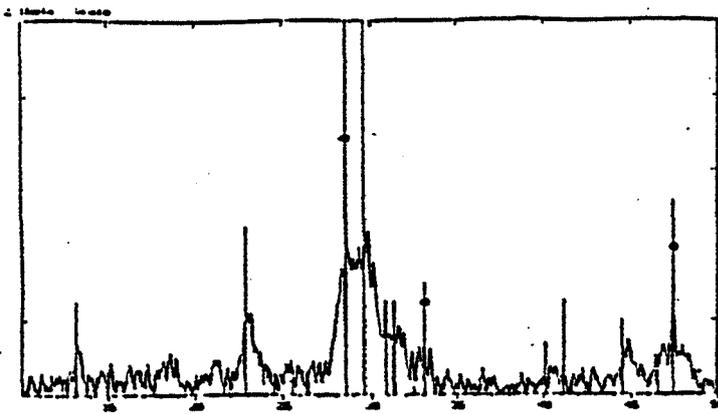


Figure II.9 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de carbonate de cérium III $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ calciné sous hélium jusqu'à 450°C;
Fiches JCPDS 23-322 : $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ IA (—)
34-0394 : CeO_2 (●)

Les résultats de l'analyse des phases des solides prélevés à ces différentes températures au cours de la programmation sont rassemblés dans le tableau II.4.

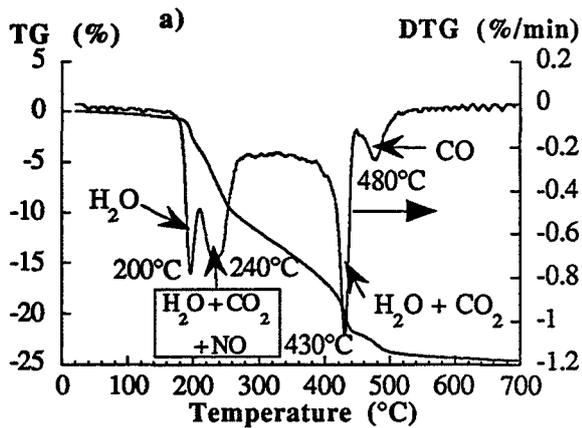
Température atteinte à la calcination	Phase (s) analysée (s)
200°C	$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
400°C	$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + \text{CeO}_2$
450°C	$\text{Ce}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ IA + CeO_2
530°C	CeO_2

Tableau II.4 : Analyse des phases au cours de l'évolution thermique sous hélium du carbonate $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

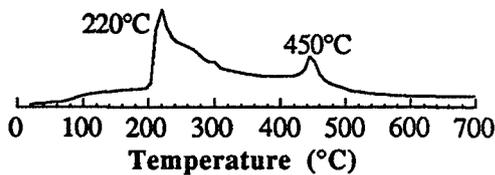
II.1.2) Solides PN et PNc

II.1.2.1) Thermogravimétrie - analyse des gaz émis

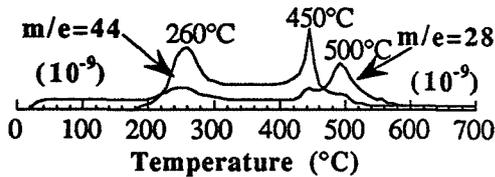
L'évolution thermique, sous hélium, des solides PN et PNc est représentée respectivement sur les thermogrammes II.10a) et II.11a). Les signaux de l'analyse des gaz émis sont reproduits sur les figures II.10b à d) et II.11b à d).



b) $m/e=18$ (10^{-9})



c)



d) $m/e=30$ (10^{-10})

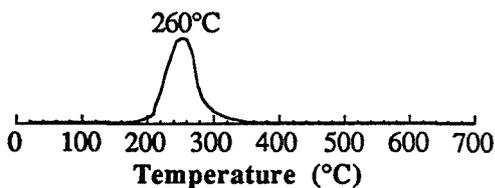
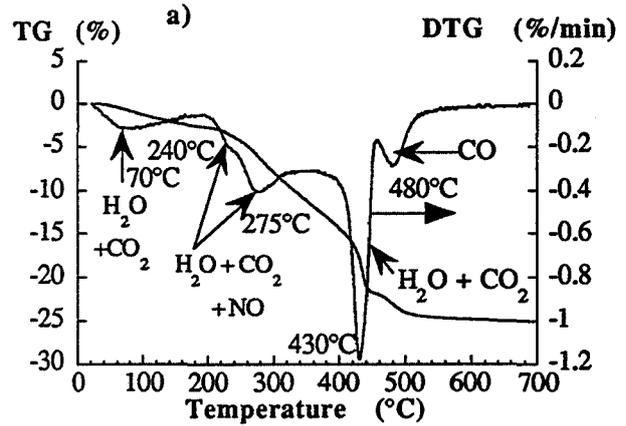
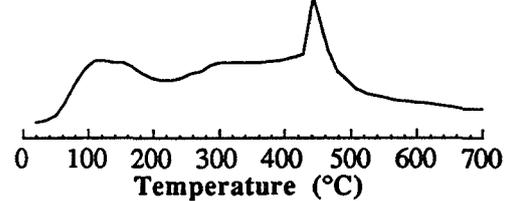


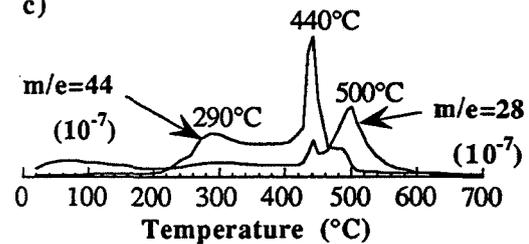
Figure II.10 : Evolution thermique ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sous hélium du solide PN : thermogramme (a) et spectres de masse (b-d)



b) $m/e=18$ (10^{-7}) 440°C



c)



d) $m/e=30$ (10^{-8})

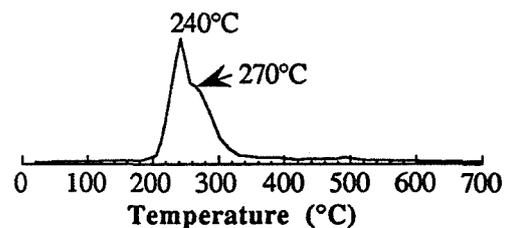


Figure II.11 : Evolution thermique ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sous hélium du solide PNc : thermogramme (a) et spectres de masse (b-d)

La partie des courbes des figures II.10a) et II.11a) comprise entre 400 et 700°C est qualitativement semblable à celle obtenue avec le solide HC. Elle est composée de deux étapes au cours desquelles se produit un dégagement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pour la première, et de monoxyde de carbone pour la seconde. Les températures correspondant à ces deux étapes sont cependant légèrement plus faibles que dans le cas du solide HC.

Entre 20 et 400°C, les courbes diffèrent selon les solides. Pour le solide PN, on distingue deux étapes correspondant aux deux maxima de la courbe DTG (figure II.10a) :

- de 20 à 210°C, il se produit un départ d'eau qui est pratiquement négligeable jusqu'à 180°C. A partir de cette température, il devient très rapide avec un maximum de vitesse de perte de masse enregistré à 200°C. La perte de masse de cette première étape, mesurée à 210°C vaut 3, 9%, ce qui correspond à la teneur en eau calculée dans le chapitre I (cf I.4.3.2). On vérifie effectivement que cette première étape n'apparaît pas sur le thermogramme de la figure II.12, obtenu à partir d'un échantillon déshydraté par un prétraitement thermique à 120°C sous vide secondaire dynamique pendant une vingtaine d'heures (cf I.4.2).

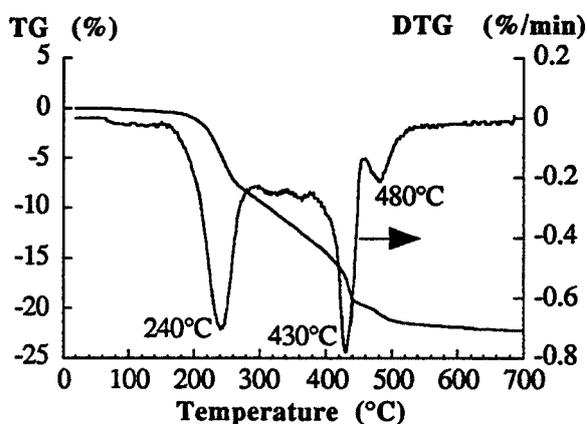


Figure II.12 : Evolution thermique sous hélium d'un échantillon du solide PN préalablement standardisé

- La seconde étape de 210 à 400°C s'accompagne d'un départ de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde d'azote. Ces deux derniers gaz sont détectés à partir d'environ 180°C et leur émission est maximale à 240°C. Les nitrates, présents en solution solide dans la phase hydroxycarbonate, sont entièrement décomposés à 360°C, mais les départs de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone se prolongent jusqu'à 400°C. La perte de masse enregistrée à cette température est de 18, 4%.

Le comportement du solide PNc dans le domaine 20-400°C est différent et l'on peut distinguer trois étapes (figure.II.11a) :

- la première, de 20 à 200°C, s'accompagne d'un dégagement d'eau mais aussi de dioxyde de carbone. Ce dernier gaz est détecté à partir de 80°C et l'intensité du signal de masse ($m/e = 44$) reste très faible (figure.II.11c) jusqu'à 200°C. Ce départ peut être associé à une désorption du dioxyde de carbone fixé sur le solide PNc, car nous rappelons que celui-ci est stocké à -18°C sous dioxyde de carbone. La perte de masse enregistrée à l'issue de cette première étape vaut 2, 6%. Elle est donc inférieure à la teneur en eau calculée (cf I.4.3.2) qui est de l'ordre de 4%. Cette première étape ne correspond donc pas à une déshydratation totale, comme dans le cas du solide PN.

- les deux étapes suivantes situées vers 200-250°C et 250-400°C présentent des maxima de vitesse de perte de masse respectivement à 240 et 275°C. Elles sont très rapprochées et s'accompagnent d'une émission de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde d'azote. Le départ de ce dernier gaz est maximal à 240°C et se termine vers 320°C (figure II.11d). Les signaux correspondant à l'eau et au dioxyde de carbone présentent un maxima vers 290°C et demeurent intenses jusqu'à 400°C. A cette température, la perte de masse cumulée est égale à 14, 4%.

Le tableau II.5 regroupe l'ensemble des observations effectuées à partir du couplage entre l'analyse thermogravimétrique et la spectrométrie de masse pour les solides PN et PNc.

	Domaine de température	Température correspondant à DTG maxi	Gaz détectés	Perte de masse cumulée (exprimée en %)
Solide PN	20-210°C	200°C	H ₂ O	3,9
	210-400°C	240°C	H ₂ O + CO ₂ + NO	18,4
Solide PNc	20-200°C	70°C	H ₂ O + CO ₂	2,6
	200-250°C	240°C	H ₂ O + CO ₂ + NO	4,2
	250-400°C	275°C	H ₂ O + CO ₂ + NO	14,4
Solides PN et PNc	400-450°C	430°C	H ₂ O + CO ₂	21,9
	450-700°C	480°C	CO	24,6

Tableau II.5 : Evolution thermique, sous hélium, des solides PN et PNc. Résultats du couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse.

II.1.2.2) Analyse des phases

Le suivi par diffraction des rayons X de l'évolution thermique du solide PN montre que l'oxyde de cérium apparaît nettement à 250°C (figure II.13), mais la phase majoritaire reste l'hydroxycarbonate de cérium. A 400°C (figure II.14), on observe toujours un mélange hydroxycarbonate-oxyde mais la proportion de cérine est beaucoup plus importante. Des résultats analogues sont obtenus avec le solide PNc. A 450°C (figure II.15), la phase principale est l'oxyde de cérium. Par analogie avec les résultats obtenus pour le solide HC et le carbonate de cérium, nous avons recherché la présence du dioxycarbonate de cérium III. Le pic principal de diffraction des rayons X correspondant à cette phase se situe à l'angle $2\theta = 29,5^\circ$, donc à proximité de celui de la phase oxyde ($2\theta = 28,4^\circ$). On observe un épaulement du pic principal de la cérine qui peut effectivement être attribué à la phase dioxycarbonate. A 510°C, la phase finale est la cérine (figure.II.16).

On peut noter une évolution de la couleur du produit (PN ou PNc) qui est initialement blanc et devient jaunâtre à 400°C, puis gris-jaune à plus haute température. Ces observations, ainsi que les résultats de l'analyse des phases sont rassemblés dans le tableau II.6.

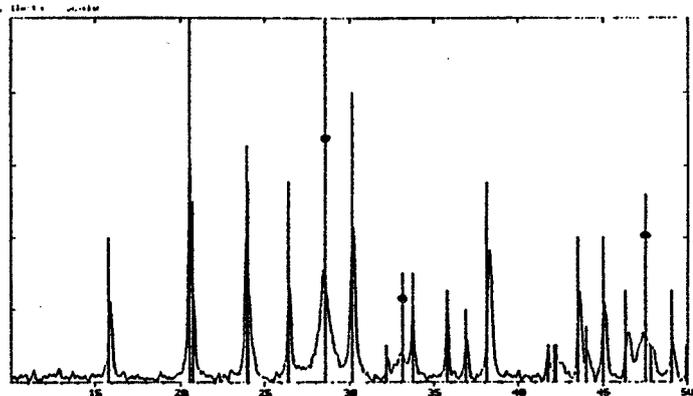


Figure II.13 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
PN calciné sous hélium jusqu'à 250°C;
Fiche JCPDS 41-0013 : CeOHCO₃ (-----)
34-0394 : CeO₂ (●—)

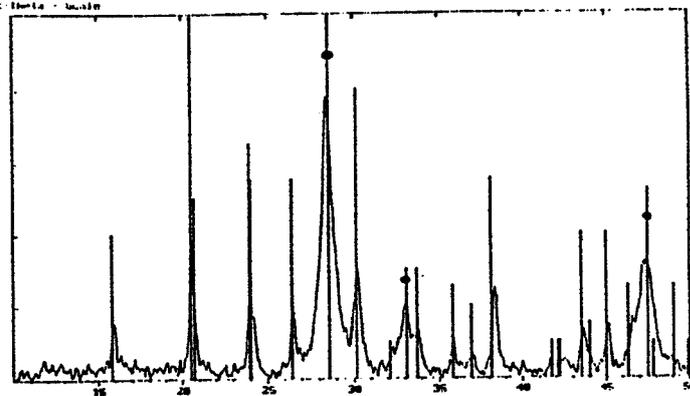


Figure II.14 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
PN calciné sous hélium jusqu'à 400°C;
Fiche JCPDS 41-0013 : CeOHCO₃ (-----)
34-0394 : CeO₂ (●—)

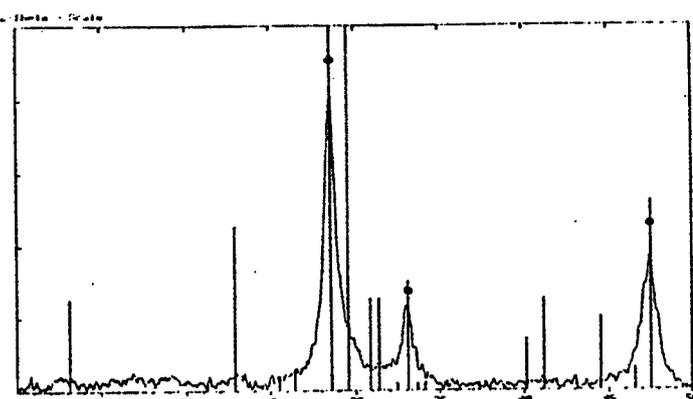


Figure II.15 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
PN calciné sous hélium jusqu'à 450°C;
Fiche JCPDS 23-322 : La₂O₂CO₃ IA (-----)
34-0394 : CeO₂ (●—)

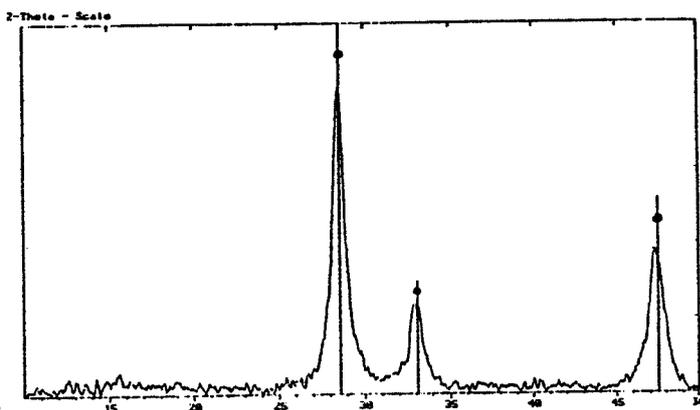


Figure II.16 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide
PN calciné sous hélium jusqu'à 510°C;
Fiche JCPDS 34-0394 : CeO₂ (●—)

Température atteinte à la calcination	Couleur du produit	Phase (s) identifiée (s)
250°C	Blanc-jaunâtre	CeOHCO ₃ + CeO ₂ (fig II.13)
400°C	Jaunâtre	CeOHCO ₃ + CeO ₂ (fig II.14)
450°C	Gris-jaune	CeO ₂ + (Ce ₂ O ₂ (CO ₃)) (fig II.15)
510°C	Gris-jaune	CeO ₂ (fig II.16)

Tableau II.6: Analyse des phases au cours de l'évolution thermique sous hélium, du solide PN.

II.1.3) Récapitulation des résultats obtenus sous atmosphère inerte

Globalement, l'évolution thermique des solides PN et PNc est très proche de celle du carbonate $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ sur tout le domaine de température. Elle est également identique à celle des solides HC et HCa dans le domaine 400-700°C. Dans cette zone de température, l'hydroxycarbonate et le carbonate de cérium III se transforment en dioxy carbonate de cérium III de variété polymorphique IA, puis en dioxyde de cérium IV.

L'analogie du comportement des solides PN, PNc et du carbonate dans le domaine de température 20-400°C semble indiquer que les ions nitrate présents sur ces solides jouent un rôle sur la formation de cérine. En effet, cette phase n'est pas détectée, à ces températures, pour les solides HC et HCa qui ne contiennent qu'une quantité négligeable d'anions " NO_3^- ". De plus, à 400°C on remarque que la perte de masse relative (ramenée à la perte de masse totale à 700°C), qui caractérise l'avancement de la réaction et donc la quantité de cérine formée à cette température est d'autant plus grande que les solides renferment plus de nitrates (cf tableau II.7). Cette constatation confirme l'action des ions nitrate dans la formation de cérine à basse température, soit environ 200-250°C, lorsque la transformation a lieu sous hélium.

Solide	Perte de masse relative (en %) à 400°C (*)	Teneur relative en nitrate (cf I.4.1.3.3, tableau I.6)
HC et HCa	≈ 0	0, 05
$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	41, 7	0, 22
PNc	53, 6	0, 7
PN	70, 0	1

Tableau II.7 : Corrélation entre la teneur en nitrate et l'avancement de la transformation à 400°C. (*) La perte de masse relative à 400°C est calculée en déduisant la perte de masse correspondant à la déshydratation des solides (cf tableaux II.1, II.3, II.5).

II.2) Evolution thermique en présence d'oxygène

II.2.1) Evolution thermique des solides HC, HCa, PN, PNc et du carbonate de cérium III sous un mélange hélium - oxygène

Le gaz de balayage utilisé pour les essais précédents (hélium N60) est remplacé par un mélange (hélium C - oxygène C) de composition molaire 95/5. Les échantillons sont calcinés dans les mêmes conditions que précédemment : le débit du gaz de balayage est fixé à un litre par heure et la vitesse de montée en température est de 5°C par minute.

Les thermogrammes obtenus pour les solides HC et PN sont représentés sur les figures II.17 et II.18. Ils sont identiques à ceux que l'on observe respectivement pour les solides HCa et PNc.

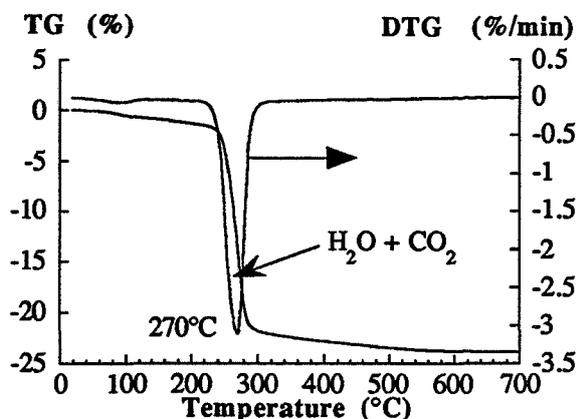


Figure II.17 : Evolution thermique en présence d'oxygène du solide HC

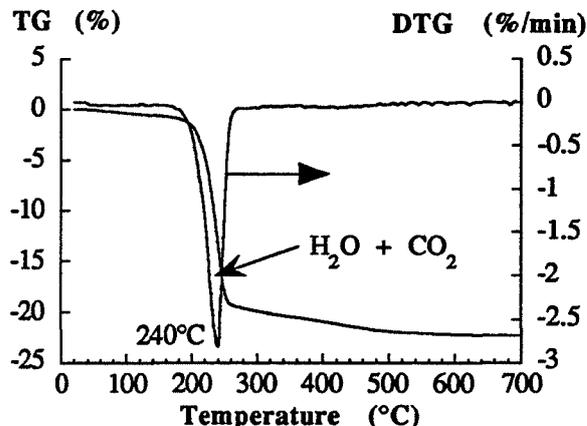


Figure II.18 : Evolution thermique en présence d'oxygène du solide PN

Dans tous les cas, on observe une perte de masse très rapide, en une seule étape, qui s'accompagne d'un dégagement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Cette étape commence dès 200-220°C et s'effectue avec une vitesse de perte de masse maximale à 270°C pour les solides HC et HCa et à 240°C pour les solides PN et PNc. Elle est pratiquement terminée à 300°C, et, à cette température, l'analyse par diffraction des rayons X montre que les solides sont complètement transformés en cérine.

Le même type d'essai, effectué avec le carbonate $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ donne le thermogramme II.19. Il se compose de deux étapes bien dissociées. La première perte de masse comprise entre 20 et 200°C correspond à un départ d'eau. Elle vaut 21% ce qui correspond à la formation du carbonate $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 1H_2O$ et confirme les résultats obtenus sous hélium (cf tableau II.3).

La seconde étape s'accompagne d'une émission de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, et conduit à l'obtention de la cérine. La température correspondant à la vitesse maximale de perte de masse est de 270°C et est donc identique à celle que l'on observe avec les solides HC et HCa. Le décalage de 20 à 30°C entre les températures relevées d'une part pour les solides HC, HCa et le carbonate, et d'autre part pour les solides PN et PNc a déjà été observé pour les essais réalisés sous hélium (cf II.1.2.1). Une hypothèse pour expliquer cet écart est la présence de la phase carbonate dans les solides HC et HCa, d'où la similitude avec la phase carbonate pure.

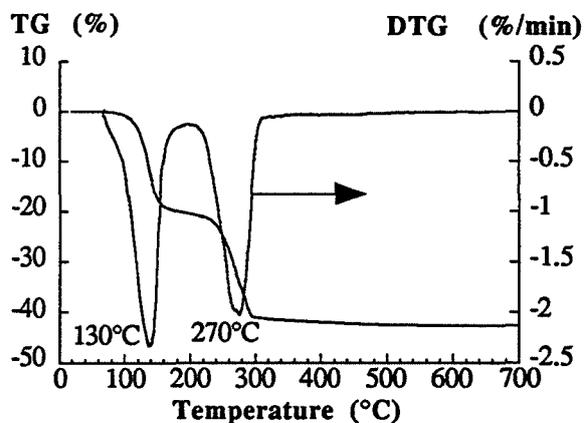


Figure II.19 : Evolution thermique en présence d'oxygène, du carbonate de cérium III $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$.

II.2.2) Effet de la pression partielle d'oxygène sur l'évolution thermique

Des résultats intermédiaires entre ceux que l'on observe sous hélium N60 ($pO_2 \approx 0$) et sous un mélange hélium-oxygène (pO_2 relative = 5%) ont été obtenus en créant une microfuite et donc une entrée d'air dans la thermobalance, lors d'essais réalisés sous hélium N60. Deux expériences ont été effectuées dans ces conditions, donc avec une très faible pression partielle d'oxygène, avec les solides HC et PN. Nous avons reporté, pour ces deux solides, les thermogrammes obtenus sous hélium N60 (figures II.20 a et II.21a), sous hélium-oxygène (pO_2 "faible") (figures II.20b et II.21b) et sous hélium-oxygène (5%) (figures II.20c et II. 21c). Ceux-ci montrent de façon très nette l'effet de l'oxygène.

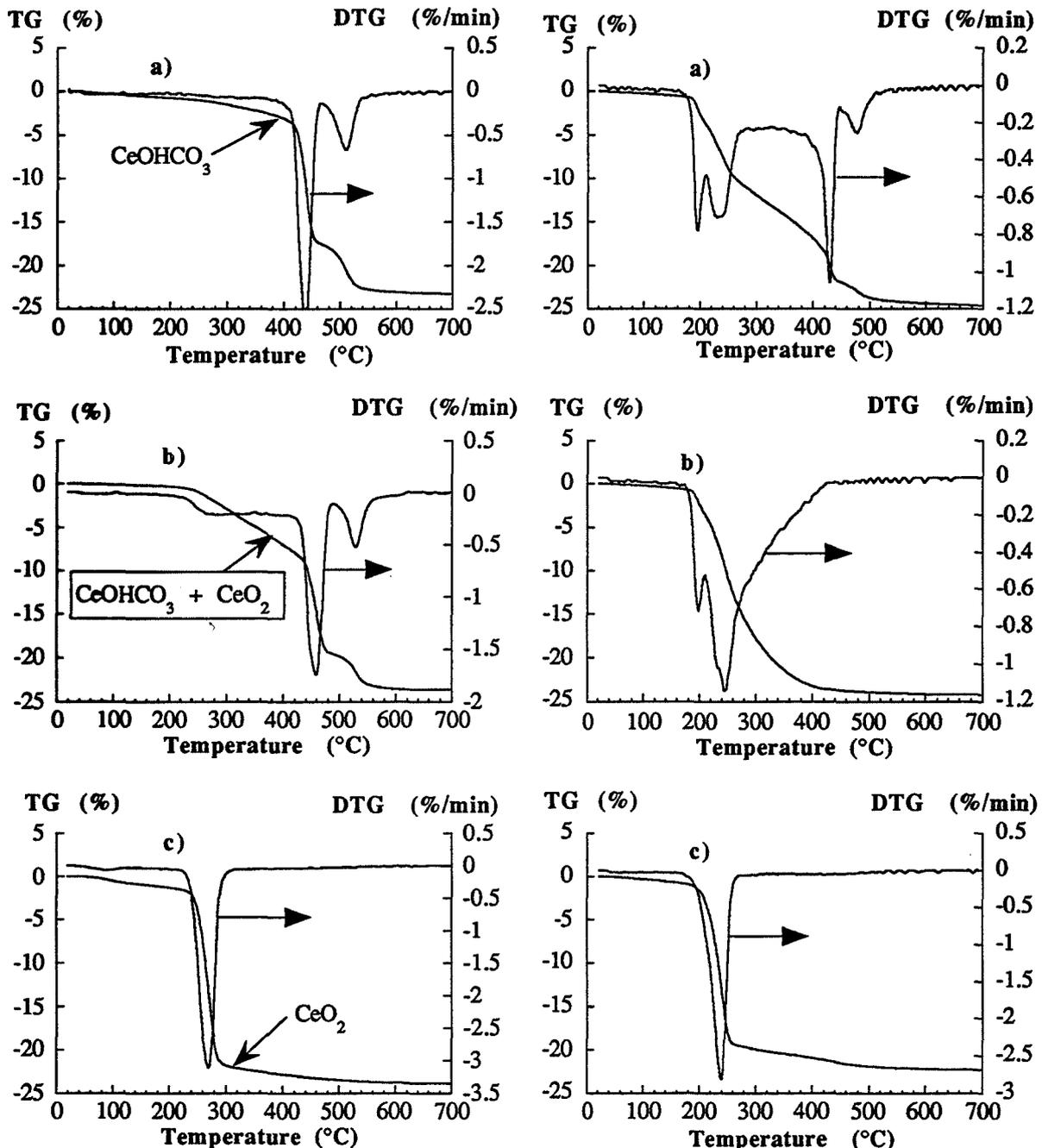


Figure II.20 : Evolution thermique du solide HC

- a) sous hélium
- b) sous hélium-oxygène (pO_2 faible)
- c) sous hélium-oxygène (5%).

Figure II.21 : Evolution thermique du solide PN

- a) sous hélium
- b) sous hélium-oxygène (pO_2 faible)
- c) sous hélium-oxygène (5%).

Pour le solide HC, la perte de masse très faible jusqu'à 400°C sous hélium N60 (figure I.20a) devient importante dès 250°C en présence d'une faible pression partielle d'oxygène (figure I.20b). Cependant, à 400°C, la transformation en cérine n'est pas terminée et se poursuit suivant les deux étapes déjà observées sous hélium N60.

Pour le solide PN, l'étape de formation de cérine dans le domaine 210-400°C est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène (figure II.21b), et à 400°C, la transformation en dioxyde de cérium est pratiquement terminée.

Ces observations mettent en évidence l'effet, très sensible de l'oxygène sur le chemin réactionnel de la transformation de l'hydroxycarbonate et du carbonate de cérium III en oxyde de cérium IV.

II.2.3) Calcination isotherme en présence d'oxygène

L'étude de l'évolution thermique en programmation de température, sous hélium-oxygène montre qu'elle dépend fortement de la présence ou de l'absence d'oxygène dans l'atmosphère de calcination. Aussi en vue de l'étude cinétique, des essais de calcination isotherme à 180°C ont été effectués sous atmosphère statique. Les pressions des gaz intervenant dans les étapes de la transformation, c'est-à-dire la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène ont été fixées à 266 Pascals chacune (cf détails expérimentaux en annexe II). Dans ces conditions, la transformation est suivie par diffraction des rayons X en prélevant les échantillons après des calcinations de différentes durées. Cette série d'expériences a été réalisée avec le solide HC.

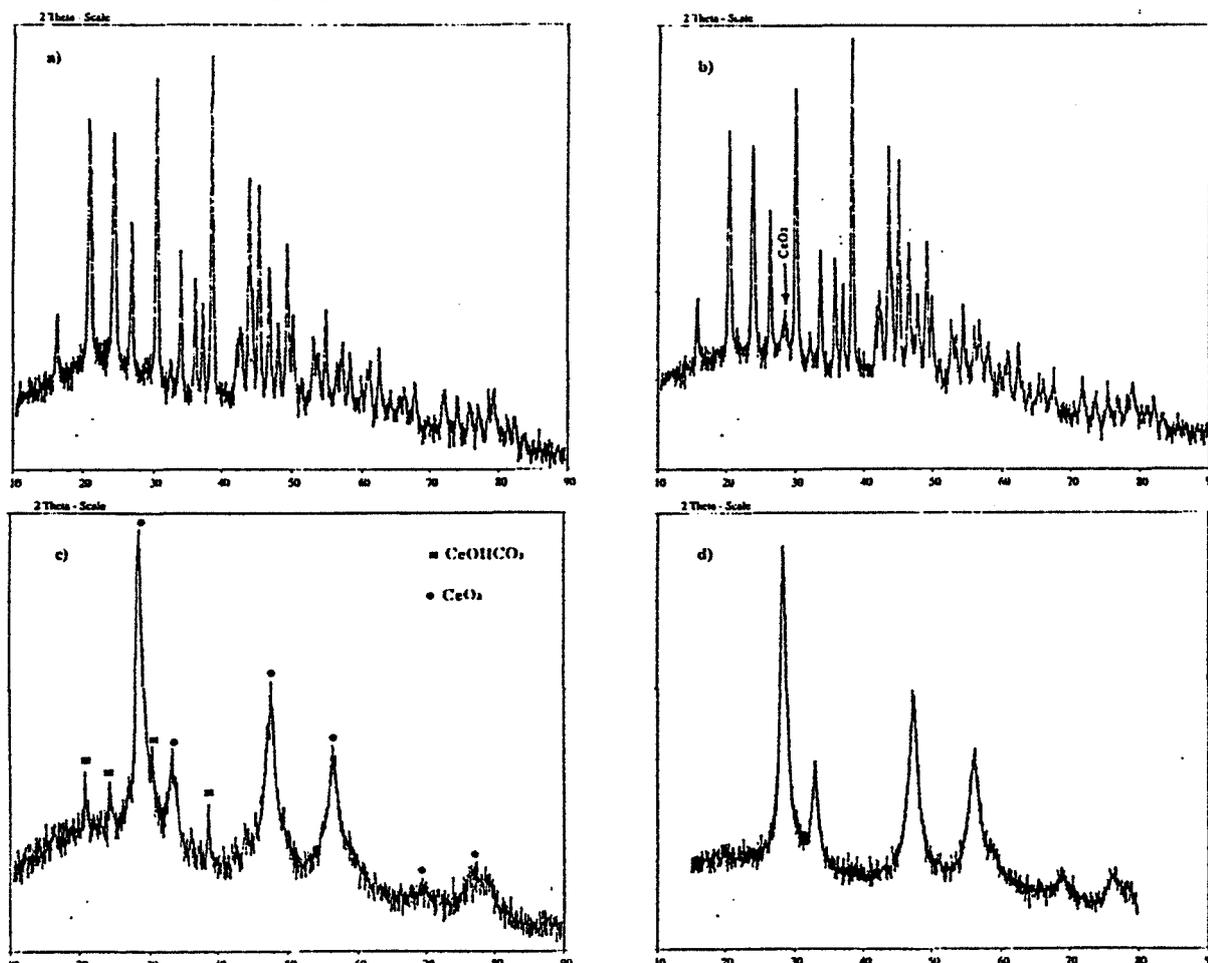


Figure II.22 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon du solide HC calciné dans des conditions isothermes (180°C) sous atmosphère statique ($p_{H_2O}=p_{CO_2}=p_{O_2}=266$ Pa) pendant a) 1h b) 1h30 c) 2h d) 16h

Le diagramme de diffraction correspondant à un échantillon calciné pendant une heure (figure II.22a) ne met en évidence que la phase hydroxycarbonate, bien cristallisée. Après une heure et demie (figure II.22b), la phase oxyde de cérium apparaît, et celle-ci devient prépondérante dans l'échantillon calciné pendant deux heures (figure II.22c). La perte de masse est complètement stabilisée après seize heures de traitement thermique et la phase analysée (figure II.22d) est la cérine.

La transformation en cérine s'effectue donc dès 180°C en présence d'oxygène et celle-ci est directe : aucun intermédiaire cristallisé n'est détecté entre 0 et 16 heures.

II.3) Rôle des nitrates dans l'évolution thermique

Le rôle des ions nitrate a été mis en évidence lors de l'étude de l'évolution thermique sous hélium (cf II.1.3). Cependant, est-ce que ces anions sont directement responsables de la formation de cérine à "basse" température ? Au cours de la transformation, ils sont décomposés et réduits en monoxyde d'azote dont l'émission est suivie par spectrométrie de masse. Nous avons reporté sur les figures II.23a à c les courbes représentatives du signal $m/e = 30$ correspondant à des expériences effectuées avec le solide PN sous différentes atmosphères : hélium N60 (figure II.23a), hélium-oxygène (pO_2 faible) correspondant au cas décrit dans le paragraphe II.2.2 (figure II.23b) et hélium-oxygène (5%) (figure II.23c).

Sous hélium N60, les ions nitrate sont entièrement décomposés entre 180 et 300°C, c'est-à-dire pendant l'étape de formation de la cérine. En présence d'une très faible pression d'oxygène, on observe un départ majoritaire des anions dans le même domaine de température, mais aussi un départ très faible entre 400 et 550°C avec un maximum à 470°C. Lorsque la composition volumique en oxygène atteint 5%, le second départ devient majoritaire. Or, dans ces conditions, à 300°C, le solide est entièrement transformé en cérine ; cela signifie que des ions nitrate restent fixés sur celle-ci et se décomposent à plus haute température.

On peut donc conclure que l'oxygène stabilise les ions nitrate, donc que le rôle des ions nitrate dans la formation de l'oxyde est concurrencé par celui de l'oxygène.

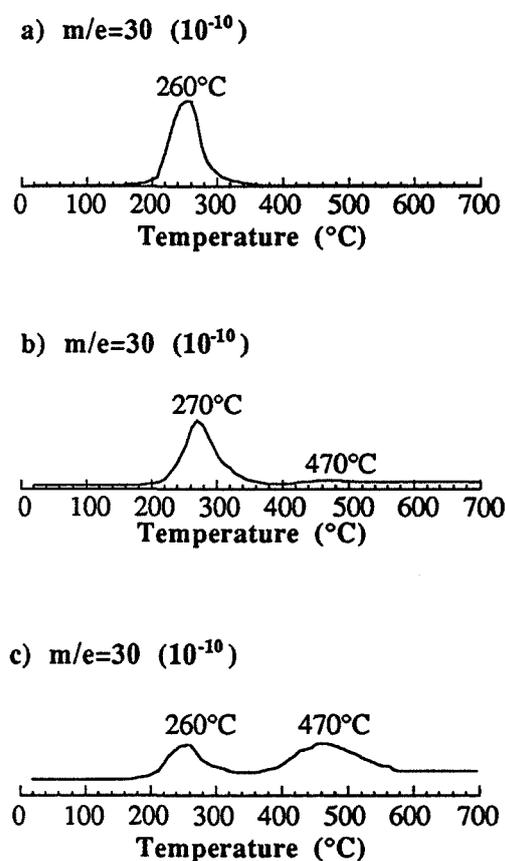


Figure II.23 : Suivi des nitrates par spectrométrie de masse lors de l'évolution thermique du solide PN :

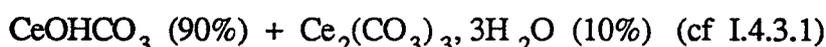
- a) sous hélium
- b) sous hélium-oxygène (pO_2 faible)
- c) sous hélium-oxygène (5%).

II.4) Chemins réactionnels

L'étude de l'évolution thermique présentée précédemment nous conduit à considérer trois cas qui se distinguent par la présence ou non d'ions nitrate en solution solide dans l'hydroxycarbonate de cérium, ou d'oxygène gazeux dans l'atmosphère de calcination. L'analyse détaillée de chacun de ces cas va nous conduire à préciser les chemins réactionnels possibles de la transformation de l'hydroxycarbonate en oxyde de cérium.

II.4.1) Chemin réactionnel sous hélium, en l'absence d'ions nitrate

Ce cas correspond à l'évolution thermique du solide HC sous hélium. Les ions nitrate ne sont pas totalement absents puisque nous avons estimé leur teneur massique à 0,15% (cf II.1.1.1.1), mais les résultats montrent que leur action est négligeable. Pour décrire correctement le chemin réactionnel puis le valider par des bilans massiques, il est nécessaire de tenir compte du mélange des phases hydroxycarbonate et carbonate de cérium :

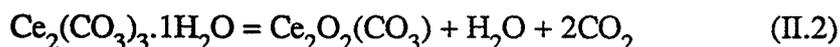
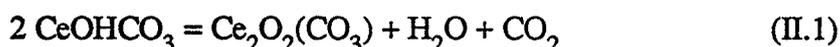


II.4.1.1) Chemin réactionnel

De 20 à 400°C, la perte de masse est attribuée à une déshydratation partielle du solide HC et plus particulièrement de la phase carbonate amorphe. En effet, les essais réalisés sur le carbonate de cérium ont montré que l'on peut isoler un composé de composition $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ à 200°C. A cette température, le solide HC est donc constitué du mélange CeOHCO_3 (90%) et $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (10%) et la perte de masse calculée correspondante est de 1,5%. Au-delà de 200°C et jusqu'à 400°C, la phase carbonate continue de se déshydrater et commence à se transformer en raison de l'action des ions nitrate qui sont localisés sur cette phase, ce qui explique une perte de masse plus élevée à 400°C : 3,1%. Une étude sur les carbonates de terre rare ⁽³²⁾ a montré que la phase anhydre n'est effectivement pas stable et que leur décomposition commence à partir de 300°C, avant la déshydratation totale. Cependant, la phase hydroxycarbonate est stable jusqu'à 350-400°C.

A partir de 400°C, les deux phases se décomposent en deux étapes, avec formation d'un composé intermédiaire selon les réactions suivantes :

* 1ère étape : (400-470°C) formation du dioxycarbonate de cérium III, variété IA

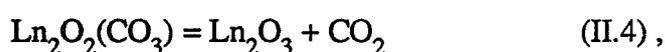


* 2ème étape : (470-700°C) formation du dioxyde de cérium IV



Ces trois réactions sont en accord avec l'analyse des gaz émis et des phases. On remarque que la réaction (II.3) est une réaction d'oxydo-réduction : le cérium est oxydé du degré III au degré IV, le carbone étant réduit du degré IV au degré II, ce qui explique la stœchiométrie d'une mole de monoxyde de carbone formée pour deux moles de cérium oxydés.

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe II.1.1.1.2, une seule publication (31) mentionne l'existence du dioxycarbonate de cérium III et le chemin réactionnel proposé pour l'hydroxycarbonate et le carbonate de cérium. Par contre, de très nombreux auteurs (1, 12, 16, 18-21, 23, 24, 31-33) ont établi ce chemin réactionnel en deux étapes avec la formation d'un dioxycarbonate, à partir de carbonates et d'hydroxycarbonates de terres rares autre que le cérium, et ce, quelle que soit l'atmosphère gazeuse fixée (air, azote, dioxyde de carbone). Les oxydes formés sont du type Ln_2O_3 , donc l'étape de décomposition du dioxycarbonate est différente de celle du cérium (réaction II.3), puisque l'élément terre rare ne s'oxyde pas. Elle s'écrit :



et s'accompagne d'un dégagement de dioxyde de carbone. Pour ces éléments terres rares, l'oxygène n'a effectivement plus d'action, car aucune oxydation ne se produit. Certaines investigations plus poussées sur la nature polymorphique du dioxycarbonate formé (1, 23, 24, 32, 33) montrent que, selon la nature de l'élément terre rare et selon la vitesse de montée en température, les trois variétés I, IA et II peuvent être obtenues. Généralement la forme I ou IA est formée puis se transforme en type II et/ou en oxyde, ce qui peut conduire à des mélanges dioxycarbonate-oxyde. Cependant, dans le cas du cérium, seule la variété IA est détectée par analyse de diffraction des rayons X.

II.4.1.2) Vérification du chemin réactionnel par bilan massique

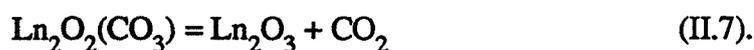
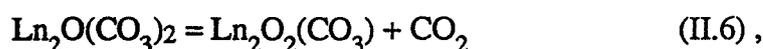
II.4.1.2.1) Solide HC

Il est possible de vérifier la validité du chemin réactionnel par un bilan massique réalisé, dans ce cas à 470°C, température à laquelle le palier de perte de masse correspondant à l'obtention du dioxycarbonate est observé (figure II.1a). Les masses ramenées à une mole de cérium sont 225 g pour le solide HC et 186 g pour le dioxycarbonate. La perte de masse théorique correspondante vaut 17, 3% et la perte de masse expérimentale est de 17, 6% (cf tableau II.1). Ce faible écart peut s'expliquer par l'incertitude expérimentale ou par la formation de cérine à basse température par action des nitrates qui a été négligée dans le bilan.

II.4.1.2.2) Monoxycarbonate ou hydroxycarbonate ?

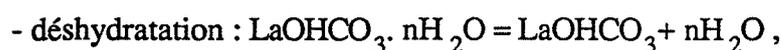
Nous avons insisté, au cours du premier chapitre, sur le doute concernant l'existence d'une phase monoxycarbonate $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui présente des caractéristiques (diagramme de diffraction des rayons X, spectre infrarouge, composition chimique) analogues à celles de la phase hydroxycarbonate que l'on peut noter $\text{LnOHCO}_3 \cdot n' \text{H}_2\text{O}$ avec $(n' = \frac{n-1}{2})$ pour avoir une même composition chimique.

La décomposition thermique des solides assimilés à un monoxycarbonate s'effectue selon un chemin réactionnel semblable à celui de l'hydroxycarbonate (9) :



On remarque, que dans ce cas, la formation du dioxycarbonate (réaction II.6) ne s'accompagne que d'un dégagement de dioxyde de carbone, alors que le départ des ions hydroxyle de la phase hydroxycarbonate entraîne une émission de vapeur d'eau (réaction II.1). L'analyse des gaz émis permet donc de confirmer l'existence d'une phase hydroxycarbonate. De plus, la comparaison du bilan massique réalisé à partir de l'analyse thermogravimétrique et à partir du chemin réactionnel envisagé peut permettre de vérifier l'hypothèse faite sur la phase initiale.

Aussi, nous avons repris les données d'une publication (9) concernant la décomposition d'un solide identifié à un monoxycarbonate de lanthane de composition $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$, selon les réactions (II.5), (II.6) et (II.7). Si le calcul est effectué avec l'hypothèse d'un hydroxycarbonate de composition chimique identique, soit $\text{LaOHCO}_3 \cdot 0,305\text{H}_2\text{O}$, se décomposant selon les mêmes étapes, c'est-à-dire :



on s'aperçoit que le bilan massique théorique correspond au bilan expérimental, alors que ce n'est pas le cas avec l'hypothèse du monoxycarbonate (cf tableau II.8). Le solide de départ est donc vraisemblablement un hydroxycarbonate de lanthane.

		Perte de masse (%)				Hypothèse sur la phase initiale
		Déshydratation	Formation du dioxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	Formation de l'oxyde La_2O_3	Total	
Expérience (a)	(A.T.G.)	2,16	14,55	9,34	26,05	
Bilan théorique	(a)	6,54	9,94	9,94	26,42	Monoxycarbonate $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$
	(b)	2,44	14,04	9,94	26,42	Hydroxycarbonate $\text{LaOHCO}_3 \cdot 0,305\text{H}_2\text{O}$

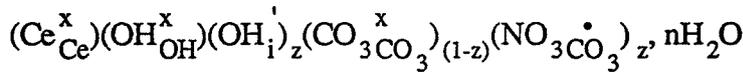
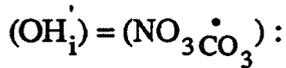
Tableau II.8 : Comparaison du bilan massique expérimental et théorique à partir d'un monoxycarbonate ou d'un hydroxycarbonate de lanthane.
(a : référence 9 , b : valeurs recalculées)

II.4.2) Chemin réactionnel sous hélium avec action des nitrates

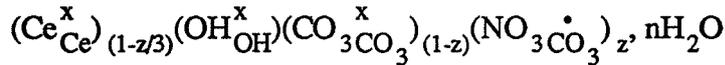
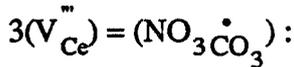
Ce cas correspond à l'évolution thermique des solides PN, PNc et du carbonate de cérium III sous hélium. Ces trois solides renferment des ions nitrate qui provoquent la formation de cérine dès 200°C, alors que nous avons vu que la phase hydroxycarbonate est stable jusqu'à environ 350°C en l'absence de ces anions.

Nous nous intéresserons, dans ce paragraphe, essentiellement aux solides PN et PNc dont la composition chimique et la teneur en nitrate ont été définies de façon précise (cf I.4.3.2) pour deux hypothèses que nous rappelons :

- Hypothèse A : la présence des ions nitrate est compensée par des ions interstitiels



- Hypothèse B : la présence des ions nitrate est compensée par des lacunes de cérium :



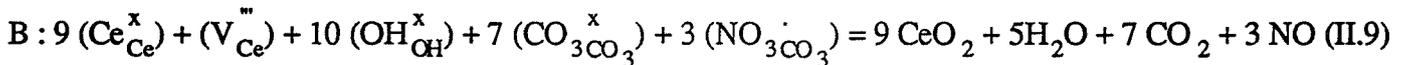
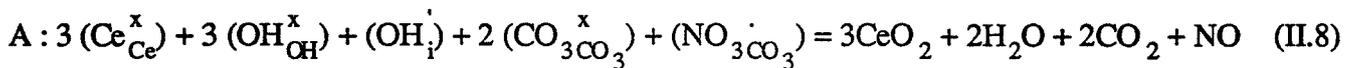
Quelle que soit l'hypothèse envisagée, la valeur de la fraction de sites carbonates occupés par des ions nitrate (z) est 0, 11 pour le solide PN et 0, 085 pour le solide PNc. La valeur de n est de l'ordre de 0,5 dans tous les cas.

II.4.2.1) Chemin réactionnel

La première étape pour les deux solides est la déshydratation jusqu'à environ 200°C. Celle-ci est totale pour le solide PN et partielle pour le solide PNc.

La seconde étape correspond à la formation de cérine dans le domaine 200-400°C à partir de la phase hydroxycarbonate. Au cours de cette étape, les ions cérium III sont oxydés en cérium IV. Or le carbone n'est pas réduit puisqu'un dégagement de dioxyde de carbone a été observé. La seule espèce oxydante est donc constituée par les ions nitrate qui sont effectivement réduits en monoxyde d'azote. La formation de l'oxyde résulte donc d'une réaction d'oxydo-réduction interne. L'élément azote étant réduit du degré d'oxydation V

(NO₃⁻) au degré II (NO), la réaction doit faire intervenir une stoechiométrie de trois moles de cérium oxydées pour une mole d'ions nitrate réduite. Selon l'hypothèse A ou B, elle s'écrit :



Ces deux réactions sont en accord avec les analyses des gaz émis et des phases. Cependant, nous avons noté des différences entre les solides PN et PNc (cf II.1.2.1) : la transformation s'effectue avec une vitesse de perte de masse maximale à 240°C pour le solide PN et en deux étapes avec des vitesses maximales à 240 et 275°C pour le solide PNc. Cette différence peut traduire l'existence de deux types de sites pour les ions nitrate. Elle peut également être le résultat de la méthode de stockage : la présence de dioxyde de carbone à la surface du solide PNc résultant du stockage sous ce gaz peut éventuellement entraîner la formation en surface d'espèces carbonatées, ce qui expliquerait aussi la différence concernant l'étape de déshydratation. On peut enfin envisager l'existence de différents sites de fixation de molécules d'eau. Néanmoins, les expériences réalisées sont insuffisantes pour apporter une réponse précise.

On remarque sur les thermogrammes II.10a) et II.11a) que la perte de masse correspondant à l'oxydation par les ions nitrate est très rapide jusqu'à respectivement 280°C et 330°C pour les solides PN et PNc. Au-delà de ces températures et jusqu'à environ 400°C, la perte de masse est plus lente mais non négligeable. On peut donc penser que la présence de nitrates est indispensable pour former l'oxyde à "basse" température, soit 200-250°C, mais, une fois commencée, la réaction se poursuit lentement à une température plus faible que lorsqu'elle est initiée en l'absence d'oxydant (400°C).

A 400°C, les solides PN et PNc sont constitués d'un mélange de deux phases : la phase initiale hydroxycarbonate et la phase oxyde de cérium formée par la réaction II.8 ou II.9. Cela provient du fait que la quantité de nitrates est insuffisante pour transformer complètement la phase initiale, ce que nous pouvons vérifier par un bilan massique (cf paragraphe suivant). A partir de 400°C, la phase hydroxycarbonate restante se décompose selon le chemin réactionnel proposé précédemment (cf II.4.1.1), c'est-à-dire avec la formation du dioxycarbonate de cérium III (réaction II.1) et sa décomposition en cérine (réaction II.3).

Ces résultats nous amènent à douter des interprétations effectuées au cours d'études antérieures sur la décomposition du carbonate de cérium (5, 6), synthétisé dans des conditions très voisines des solides PN et PNc, c'est-à-dire par précipitation à partir de nitrates. Les auteurs mentionnent le passage par des intermédiaires du type monoxycarbonate de cérium III ($Ce_2O(CO_3)_2$) et oxycarbonate de cérium IV ($CeOCO_3$ ou $Ce_2O_3(CO_3)$) qui seraient des solutions solides de dioxyde de carbone dans la phase oxyde, basées sur la structure de CeO_2 , seule phase détectée par diffraction de rayons X. D'après nos conclusions, il semblerait que ces intermédiaires soient un mélange de plusieurs phases : la phase carbonate partiellement déshydratée ($Ce_2(CO_3)_3, nH_2O$) amorphe, le dioxycarbonate de cérium III ($Ce_2O_2(CO_3)$) et l'oxyde. En effet, il est difficile de détecter le dioxycarbonate par diffraction des rayons X pour les solides PN et PNc (figure II.15) car cette phase est formée en faible quantité en raison de la transformation préalable d'une grande partie de la phase hydroxycarbonate en cérine par action des nitrates, et de plus, cette phase est peu stable dans les conditions expérimentales choisies. Dans l'hypothèse de la formation d'un oxycarbonate de cérium IV, la décomposition de cet intermédiaire doit se produire avec un dégagement de dioxyde et non de monoxyde de carbone puisque le cérium est déjà oxydé, ce qui n'est pas en accord avec l'analyse des gaz émis.

II.4.2.2) Vérification du chemin réactionnel par bilan massique

Connaissant la composition et la masse molaire des solides initiaux PN et PNc (cf tableau I.9), nous pouvons effectuer un bilan massique à partir de l'analyse thermogravimétrique et des réactions I.8 et I.9, donc vérifier la validité de ces équations.

Les courbes dérivées de la perte de masse, notées D.T.G., représentées sur les thermogrammes II.10a) et II.11a) montrent que l'étape d'oxydation par l'ion nitrate se produit

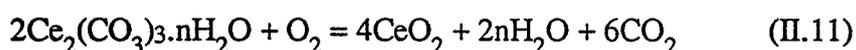
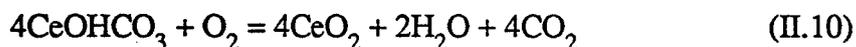
entre 210 et 280°C pour le solide PN et entre 200 et 330°C pour le solide PNc. Les pertes de masse correspondant à la fin de cette étape, mesurées à 280 et 330°C sont respectivement de 11,4 % et 10,1 %. Compte tenu de la stoechiométrie de trois moles de cérium oxydées pour une mole d'ion nitrate réduite, l'étape d'oxydation par ces anions doit conduire à l'obtention d'un mélange de composition molaire CeO_2 (3z) - $CeOHCO_3$ (1-3z). z étant connu, le calcul de la perte de masse théorique est possible. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.9 et montrent un accord excellent entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

	Masse molaire (g/mole)	z	Oxydation par l'ion nitrate				
			Température finale	Composition du mélange	Masse pour 1 mole de cérium	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
Solide PN	228	0,11	280°C	0,33 CeO_2 0,67 $CeOHCO_3$	202,1 g	11,3	11,4
Solide PNc	228	0,085	330°C	0,255 CeO_2 0,745 $CeOHCO_3$	205,5 g	10,0	10,1

Tableau II.9 : Bilan massique de l'étape d'oxydation par l'ion nitrate pour les solides PN et PNc

II.4.3) Chemin réactionnel sous oxygène

Les calcinations réalisées en présence d'oxygène, des quatre solides HC, HCa, PN, PNc ont montré une transformation très rapide entre 180 et 300°C des phases initiales (hydroxycarbonate, carbonate de cérium III) en oxyde. Aucun intermédiaire réactionnel n'est détecté. Un rôle concurrentiel de l'oxygène vis à vis des ions nitrate a été mis en évidence. Ce gaz joue donc le rôle d'oxydant et entraîne la formation de cérine selon les deux réactions gaz-solide suivantes :

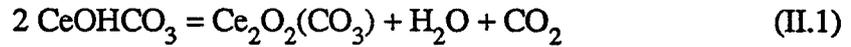


La réaction II.(10) est mentionnée par Akinc et Sordelet (18). Quelques études portant sur des solutions solides cérium-lanthane (31) et cérium -gadolinium (4) ont également mis en évidence une transformation directe pour l'élément cérium, et la décomposition thermique en deux étapes pour les autres éléments terres rares, lorsque les calcinations sont réalisées sous air.

II.5) Récapitulation des réactions de la phase hydroxycarbonate

En l'absence d'oxydant (nitrates, oxygène), la phase hydroxycarbonate est stable jusqu'à environ 400°C et se décompose en deux étapes :

* 400-470°C : Formation du dioxycarbonate de cérium III, variété I.A

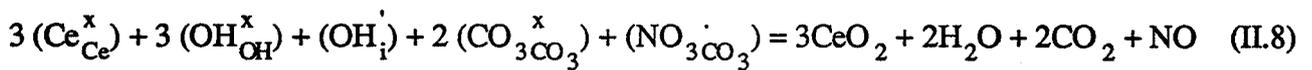


* 470-700°C : Formation de la cérine

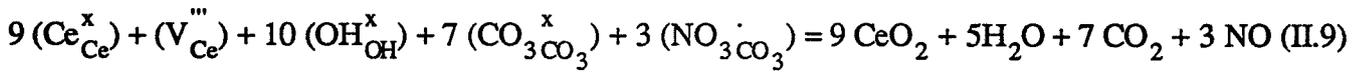


En présence d'oxydant, la phase hydroxycarbonate se transforme dès 180°C ,

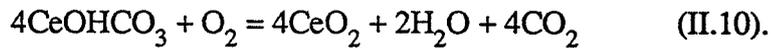
- soit par réaction avec les ions nitrate présents en solution solide : il se produit une réaction d'oxydo-réduction interne que l'on écrit selon la nature des défauts ponctuels



ou



- soit par réaction avec l'oxygène présent dans l'atmosphère de calcination : on observe la réaction gaz-solide



Conclusion du chapitre II

Le choix du solide PNc, en vue d'une étude cinétique a pu être effectué d'après la caractérisation physico-chimique (cf conclusion chapitre I). L'étude comparative de l'évolution thermique des quatre solides HC, HCa, PN, PNc et du carbonate de cérium a néanmoins été mise à profit afin d'aboutir à une interprétation globale des résultats. En particulier, le rôle des ions nitrate et de l'oxygène a pu être explicité sans ambiguïté.

Trois chemins réactionnels conduisant à la formation de la cérine à partir de l'hydroxycarbonate de cérium III ont été mis en évidence. La réaction d'oxydo-réduction interne par les ions nitrate peut difficilement faire l'objet d'une étude cinétique car, d'une part la quantité d'ions nitrate est insuffisante pour transformer la totalité des solides PNc, et, d'autre part, il conviendrait de fixer la pression de monoxyde d'azote dans la thermobalance, ce qui nécessite un équipement spécial dont on ne disposait pas au moment de l'étude. Les deux autres chemins réactionnels sont la décomposition thermique et la réaction gaz-solide (figure II.24).

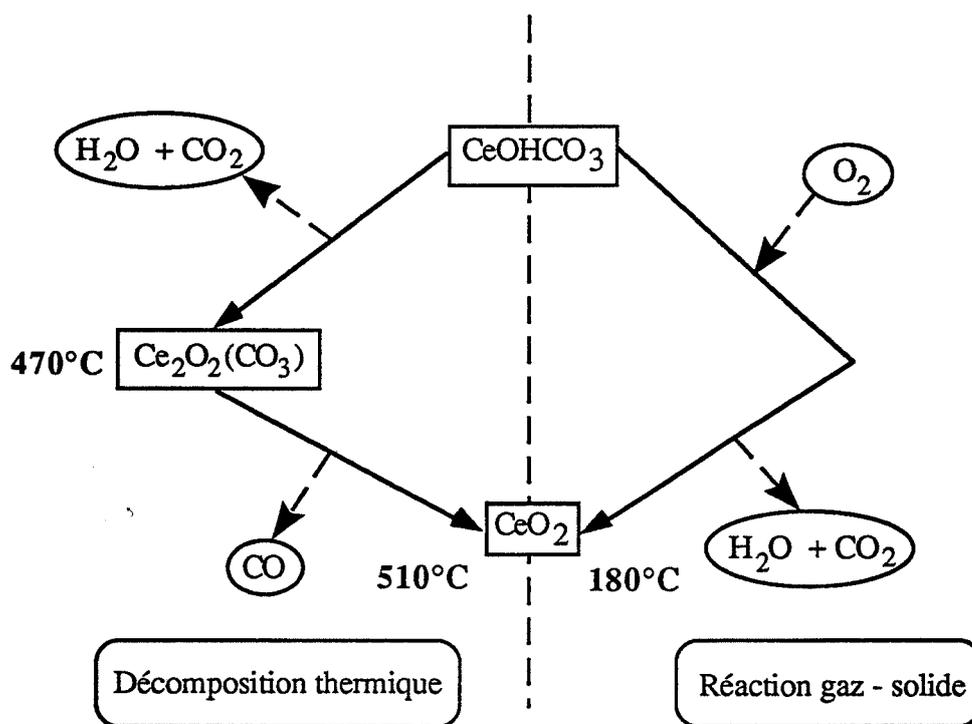
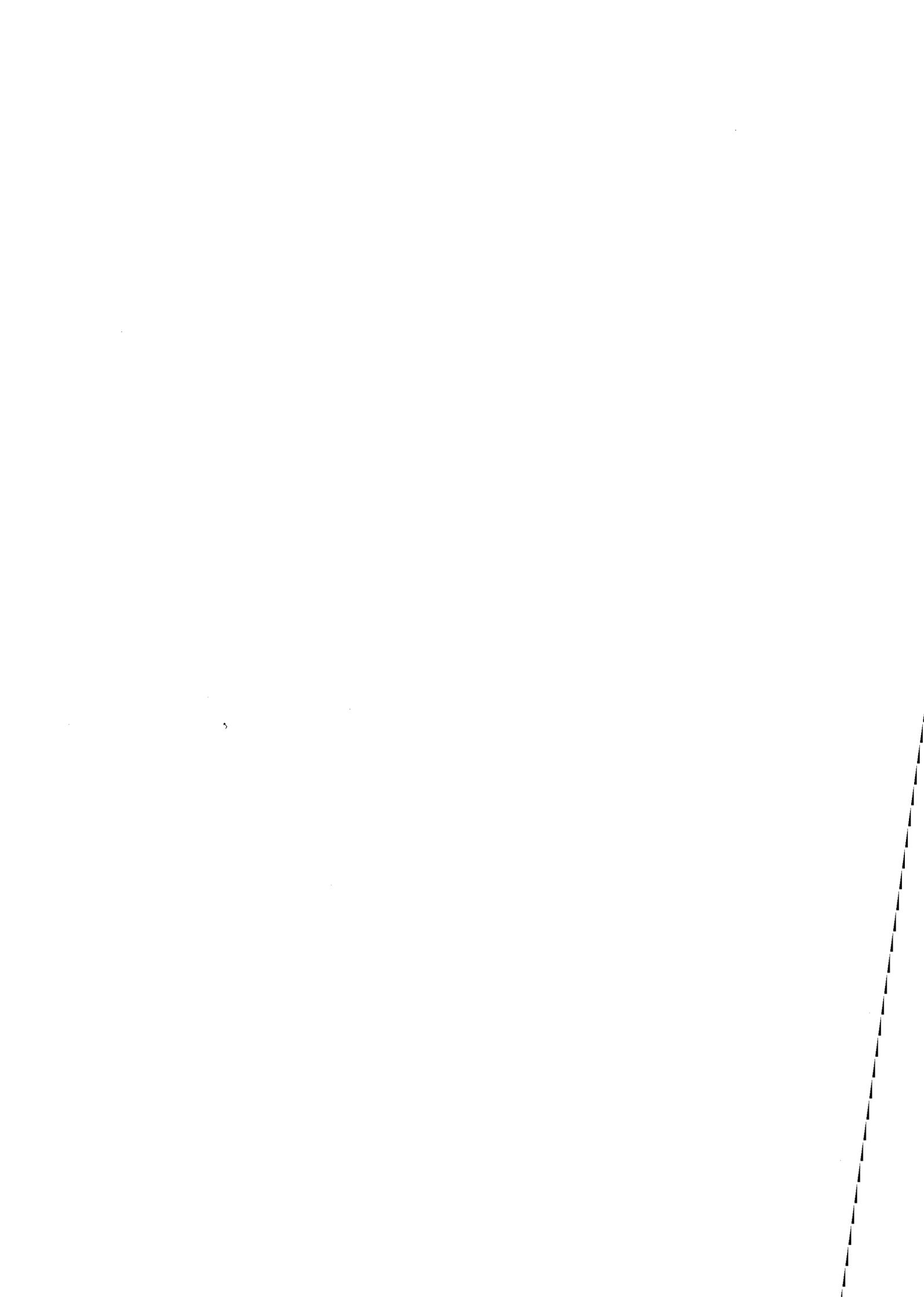
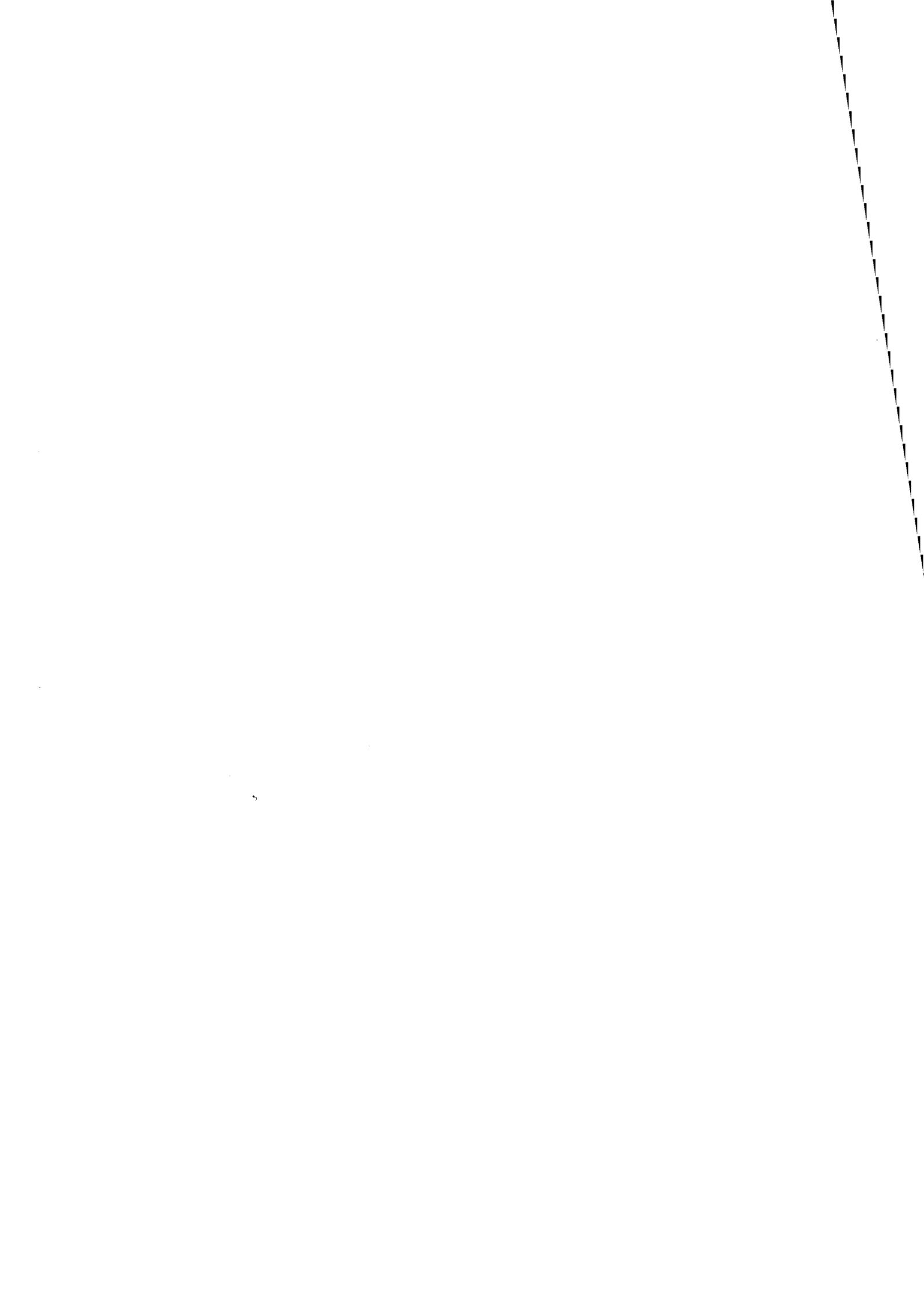


Figure II.24 : Chemins réactionnels de la transformation de l'hydroxycarbonate en cérine

L'étude cinétique de la décomposition thermique nécessite l'étude successive de chacune des deux étapes de la transformation. Il serait donc nécessaire de stabiliser la phase dioxycarbonate en fixant une pression suffisamment élevée de monoxyde de carbone. Les contraintes liées à la sécurité de l'installation et à la facilité de mise en oeuvre nous ont conduit à choisir l'étude cinétique de la réaction gaz-solide entre l'oxygène et l'hydroxycarbonate de cérium III.





Chapitre III

Etude cinétique de la réaction gaz-solide



L'étude cinétique de la réaction gaz-solide entre l'oxygène et l'hydroxycarbonate de cérium III est effectuée par thermogravimétrie avec le solide PNC, à 220°C sous atmosphère statique contrôlée. Les pressions de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et d'oxygène sont fixées pour chaque expérience.

Il est généralement admis que la transformation d'un solide avec création d'une nouvelle phase solide résulte de la contribution de deux phénomènes : la germination et la croissance. Le but de l'étude cinétique est de déterminer les vitesses spécifiques des deux processus en fonction des contraintes physico-chimiques.

Dans une première partie (III.A), après avoir défini les hypothèses, les vitesses et les zones réactionnelles correspondantes, nous exposerons la méthodologie mise en oeuvre qui repose sur une modélisation géométrique et sur une méthode expérimentale que nous avons choisi d'appeler méthode des "décrochements".

La partie expérimentale et les résultats obtenus par l'application de cette méthodologie seront détaillés dans la deuxième partie de ce chapitre (III.B).

III A) Méthodologie

III A.1) Phénomènes de germination-croissance

III A.1.1) Définition des phénomènes de germination-croissance

La transformation d'une phase solide en une autre phase solide peut être décrite par deux processus appelés germination et croissance auxquels correspond le même bilan réactionnel. Cependant, ces deux processus se produisent dans des zones réactionnelles différentes et selon des mécanismes différents.

La germination consiste en la fabrication, à partir de la phase initiale, de très petits volumes de la phase finale appelés germes.

La croissance est l'augmentation de volume de la nouvelle phase par la progression de l'interface formée entre les germes et la phase initiale, au détriment de celle-ci.

III A.1.2) Hypothèses

Dans un cas général, la germination peut se produire soit à la surface du solide, soit dans le volume de celui-ci (figure III.1).

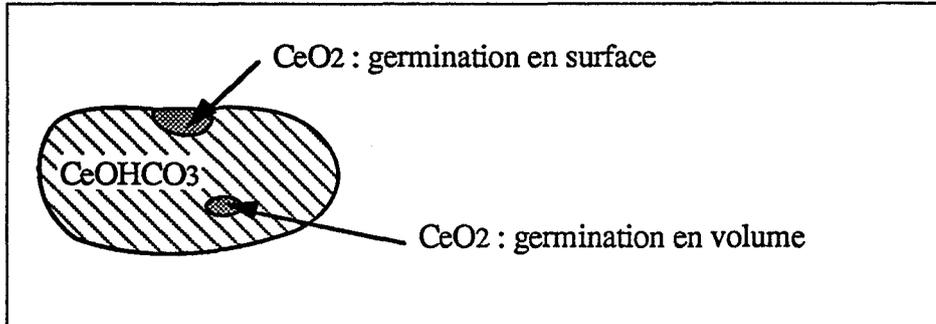


Figure III.1 : Les deux cas possibles de germination : à la surface du solide ou en volume.

Dans le cas d'une réaction gaz-solide, et en particulier pour la transformation étudiée, une germination en volume est très improbable pour les raisons suivantes :

- une diffusion de l'oxygène dans le volume de l'hydroxycarbonate serait nécessaire, or celui-ci n'est pas poreux (cf I.4.4.2).
- le dégagement de dioxyde de carbone entrainerait une pression locale de ce gaz beaucoup plus importante qu'avec une germination en surface. Puisque le dioxyde de carbone diminue la vitesse de réaction (cf III B4.3), celle-ci serait donc plus élevée à la surface du solide, et la réaction en volume pourrait être bloquée à partir d'une certaine pression du gaz.

Ainsi, pour la réaction gaz-solide étudiée, la cérine germe à la surface des grains d'hydroxycarbonate et croît aux dépens de ceux-ci. Le sens de progression de l'interface créée entre la phase hydroxycarbonate et la phase oxyde de cérium dépend ensuite de la nature des espèces diffusantes (cf tableau III.1) :

- un développement interne de la phase oxyde s'explique par une diffusion de l'oxygène dans la couche de cérine formée,
- à l'opposé, un développement externe nécessite la diffusion des espèces constituant l'hydroxycarbonate (Ce^{3+} , OH^- , CO_3^{2-}) dans la phase hydroxycarbonate elle-même et dans la couche d'oxyde.

La cérine formée par la réaction gaz-solide étudiée étant microporeuse (34), la diffusion d'oxygène dans celle-ci semble beaucoup plus réaliste que la diffusion des espèces cérium, hydroxyle et carbonate dans la phase hydroxycarbonate. L'hypothèse d'un développement interne de l'oxyde de cérium est donc, a priori, retenue.

Une hypothèse supplémentaire concerne le régime cinétique, c'est-à-dire la nature du ou des phénomènes limitants qui peuvent être des diffusions ou des réactions interfaciales. La microporosité de la cérine formée nous permet de supposer que la diffusion de l'oxygène et des gaz produits par la réaction (dioxyde de carbone et vapeur d'eau) est très rapide par rapport aux réactions interfaciales. On suppose donc que la transformation se déroule selon un régime cinétique pur, le phénomène limitant étant une réaction interfaciale. Celle-ci peut être localisée à l'interface interne "hydroxycarbonate-oxyde" ou à l'interface externe "oxyde-oxygène gazeux" (cf tableau III.1). Néanmoins, compte tenu de l'affinité de la cérine pour l'oxygène, c'est-à-dire sa capacité à réaliser très rapidement l'équilibre avec l'oxygène contenu dans l'atmosphère gazeuse (27), la réaction limitante est plus vraisemblablement localisée à l'interface interne.

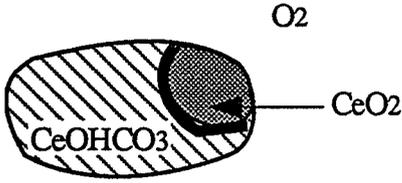
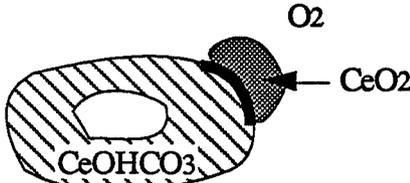
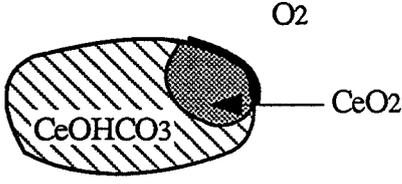
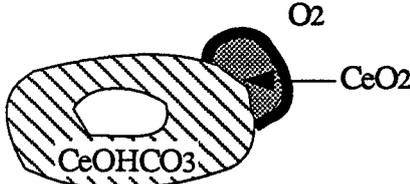
Localisation de la réaction limitante (———)	Sens de progression de l'interface réactionnelle	
	interne (diffusion de l'oxygène)	externe (diffusion des espèces Ce^{3+} , OH^- , CO_3^{2-})
Interface interne $CeOHCO_3 / CeO_2$		
Interface externe $CeO_2 / \text{oxygène}$		

Tableau III.1 : Schémas représentatifs des différents cas de croissance : sens de progression de l'interface réactionnelle et localisation de la réaction limitante.

Les hypothèses retenues a priori, essentiellement d'après des considérations reposant sur la nature de la réaction (gaz-solide) et la texture de la cérine formée, sont donc les suivantes :

- germination en surface,
- progression interne de l'interface réactionnelle,
- régime cinétique pur : réaction interfaciale limitante,
- réaction limitante localisée à l'interface interne.

Les deux premières peuvent être vérifiées par des observations microscopiques. Les suivantes pourront être justifiées a posteriori par l'accord entre le modèle cinétique basé sur ces hypothèses et l'expérience.

III A.1.3) Définition des zones réactionnelles et des vitesses

La germination et la croissance se déroulent dans des zones réactionnelles distinctes. Compte tenu des hypothèses précédentes, la germination se produit sur la surface libre externe non transformée que l'on notera S_L . La zone correspondant à la croissance est la surface interfaciale notée S_I . Ces deux surfaces sont représentées, pour un grain, sur la figure III.2. On peut définir des vitesses spécifiques de germination et de croissance, respectivement notées g et v . Elles s'expriment en quantité de matière par unité de surface et de temps. Ces vitesses spécifiques sont indépendantes du temps. On ne connaît effectivement pas de cas, dans la littérature, où les vitesses spécifiques en soient dépendantes. Elles ne sont fonctions que des contraintes physico-chimiques (pressions, température) et bien évidemment du solide considéré. Les dimensions des zones réactionnelles S_I et S_L dépendent des vitesses spécifiques et donc des contraintes physico-chimiques, mais aussi du temps.

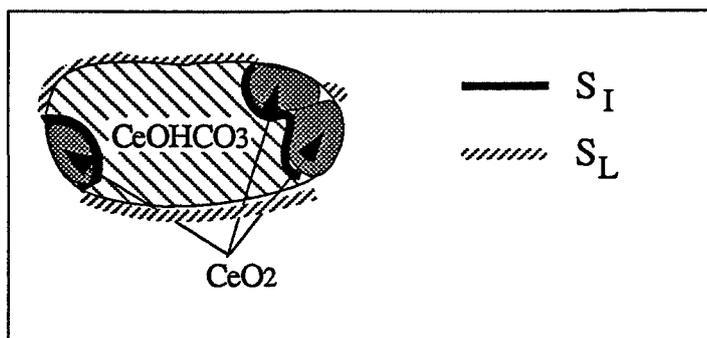


Figure III.2 : Surfaces de germination (S_L) et de croissance (S_I).

La vitesse absolue globale résulte de la contribution des deux processus de germination et de croissance et s'écrit :

$$\frac{d\zeta}{dt} = g.S_L + v.S_I \quad (\text{mole.s}^{-1}) \quad (\text{III.1}).$$

" ζ " représente l'avancement de la réaction, c'est-à-dire le nombre de moles d'oxyde de cérium formées. On définit aussi le degré d'avancement " λ " qui correspond à la grandeur " ζ " ramenée au nombre initial de moles d'hydroxycarbonate " n_0 " :

$$\lambda = \frac{\zeta}{n_0} \quad (\text{III.2}).$$

Dans l'expression (III.1) qui représente la vitesse globale de la transformation, donc pour un ensemble de grains, les termes " S_I " et " S_L " correspondent évidemment à la somme de ces surfaces pour tous les grains.

En pratique, les vitesses de germination sont très souvent exprimées en nombre de germes et non en nombre de moles. Cette remarque nous amène à définir la fréquence de germination, notée γ , qui s'exprime en nombre de germes créés par unité de surface et de temps. Cette grandeur est proportionnelle à la vitesse spécifique de germination d'après la relation :

$$\gamma = \frac{g}{N_c} \quad (\text{germes.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \quad (\text{III.3}),$$

où N_c représente le nombre de moles contenues dans un germe.

En toute rigueur, la vitesse absolue est donnée par la relation III.1. Néanmoins, le processus de germination correspond à la transformation de volumes de très petites dimensions, donc à un nombre de moles très petit. Le terme $g.S_L$ est par conséquent négligeable. Aussi, la vitesse absolue expérimentale peut s'écrire :

$$\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_{\text{exp}} = v.S_I \quad (\text{III.4}).$$

Cette approximation ne signifie pas que l'on néglige le phénomène de germination car la valeur de l'aire interfaciale S_I à chaque instant va en dépendre.

III. A.1.4) Construction de la loi cinétique avancement-temps

Deux types de cas peuvent être envisagés : les cas complexes qui font intervenir à la fois les vitesses de germination et de croissance, et les cas limites qui sont définis soit par une germination instantanée, soit par une croissance instantanée.

III A.1.4.1 Cas complexe : germination-croissance

Si l'on choisit le volume V_c de la phase oxyde de cérium formée par la réaction pour suivre l'avancement, celui-ci se calcule par la relation $\zeta = \frac{V_c}{V_{mc}}$ où V_{mc} désigne le volume molaire de la cérine.

Considérons un germe i , né à l'instant τ sur un grain d'hydroxycarbonate. Désignons par $S_i(t, \tau)$ à l'instant t , l'aire interfaciale où se développe le germe. D'après la relation III.4, la vitesse de variation de volume due à la croissance est donnée par :

$$\frac{dV_i}{dt} = V_{mc} v S_i(t, \tau) \quad (\text{III.5}).$$

Le volume développé à l'instant t à partir de ce germe sera :

$$V_i = \int_{\tau}^t v V_{mc} S_i(t, \tau) dt .$$

Or, entre les instants τ et $\tau + d\tau$, il se forme dN_{τ} germes sur la surface libre de germination notée $S_L(\tau)$ à l'instant τ , pour l'ensemble de la poudre. Il en résulte :

$$dN_{\tau} = \gamma \cdot S_L(\tau) d\tau .$$

Le volume de cérine à l'instant t , issu de tous les germes nés entre les instants τ et $\tau+d\tau$ est donc :

$$\gamma S_L(\tau) \int_{\tau}^t v V_{mc} S_i(t, \tau) dt \cdot d\tau .$$

Pour obtenir le volume total V_c à l'instant t , formé à partir de tous les germes nés entre 0 et t , il suffit d'intégrer l'expression précédente, soit :

$$V_c = \int_0^t [\gamma S_L(\tau) \int_{\tau}^t v V_{mc} S_i(t, \tau) dt] d\tau .$$

Les vitesses γ et v étant supposées constantes, l'avancement s'écrit :

$$\zeta = \frac{V_c}{V_{mc}} = \gamma v \int_0^t [S_L(\tau) \int_{\tau}^t S_i(t, \tau) dt] d\tau \quad (\text{III.6}).$$

Par dérivation sous le signe somme (cf annexe VI), on obtient l'expression de la vitesse absolue :

$$\frac{d\zeta}{dt} = \gamma v \int_0^t S_L(\tau) S_i(t, \tau) d\tau \quad (\text{III.7}).$$

Compte tenu des expressions (III.4) et (III.7), on peut déduire l'expression de la surface interfaciale totale :

$$S_I = \gamma \int_0^t S_L(\tau) S_i(t, \tau) d\tau \quad (\text{III.8}).$$

Ce calcul de la vitesse dans le cas complexe de germination-croissance est valable quelles que soient les hypothèses retenues (tableau III.1). Il nécessite la détermination des surfaces S_L et S_i qui doit prendre en compte les deux phénomènes suivants :

- le recouvrement possible des germes lors de la croissance (figure III.2),
- la diminution de la surface libre de germination provoquée par la croissance du germe en surface (figure III.3). Ce phénomène correspond à une ingestion des sites de germination.

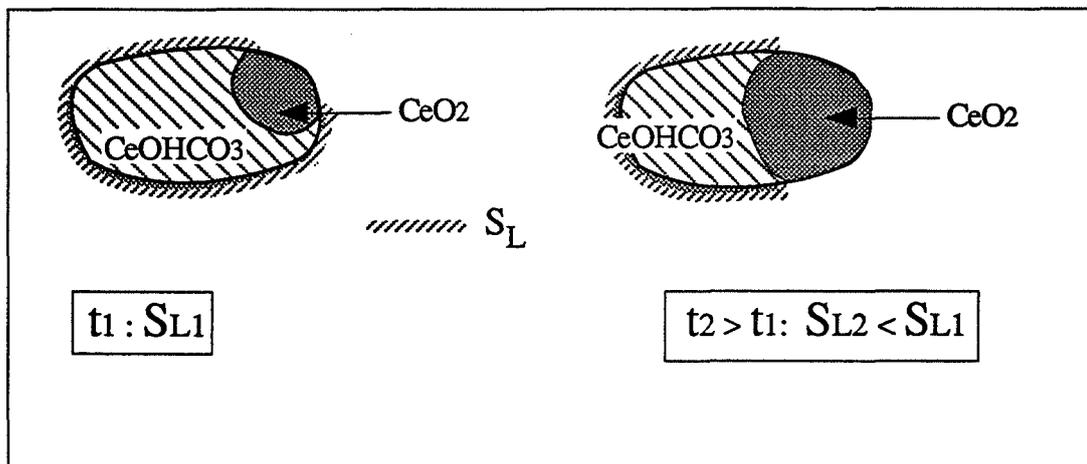


Figure III.3 : Diminution de la surface libre de germination due à la croissance du germe.

Une modélisation basée sur des hypothèses géométriques s'avère donc indispensable pour calculer ces surfaces. Dans la littérature, il n'existe qu'un seul modèle qui décrit le cas de germination-croissance avec germination à la surface du solide, en tenant compte de la géométrie complète du système, c'est-à-dire de l'ingestion des sites de germination et du recouvrement des germes. Il s'agit du modèle de Mampel ⁽³⁵⁾, basé sur le raisonnement de R.F. Mehl et W.A. Johnson ⁽³⁶⁾, décrit de façon détaillée dans l'ouvrage de B. Delmon ^(37a).

Ce modèle sera repris dans la partie III.A.3. Les courbes cinétiques correspondantes ont une forme sigmoïde, et possèdent donc un point d'inflexion (figure III.4).

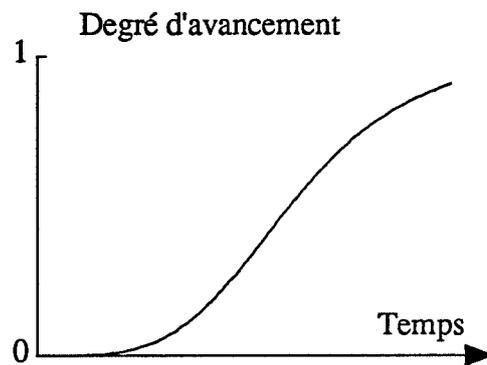


Figure III.4 : Forme des courbes cinétiques représentatives du cas complexe de germination - croissance.

III.A.1.4.2) Cas limites

III.A.1.4.2.1) Germination instantanée

Si la germination est instantanée, tous les grains sont instantanément recouverts sur toute leur surface extérieure de germes qui forment une pellicule de cérine autour de ceux-ci (figure III.5). La croissance se produit selon un modèle dit en "coquille".

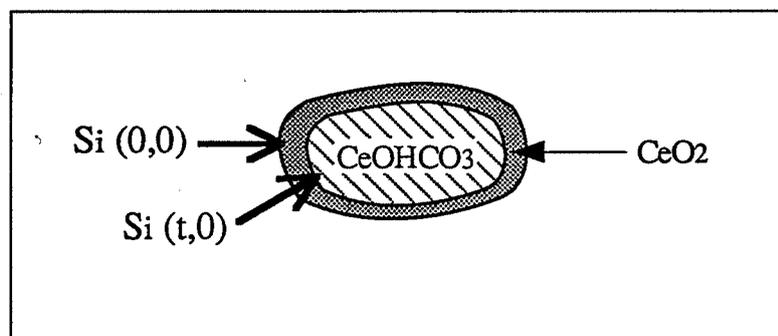


Figure III.5 : Schéma représentatif du cas de germination instantanée (croissance en "coquille").

Pour chaque grain, les germes étant nés à l'instant " $\tau = 0$ ", la vitesse initiale de la transformation à l'instant " $t = 0$ " est proportionnelle à la surface $S_i(t = 0, \tau = 0)$ d'après la relation (III.5). Cette surface correspond à la surface externe du grain (figure III.5). Avec l'hypothèse d'une progression interne de l'interface, l'aire interfaciale $S_i(t, 0)$ et donc la vitesse absolue $\frac{d\zeta}{dt} = v \cdot S_i(t, 0)$ est constamment décroissante en fonction du temps et de l'avancement. La courbe cinétique correspondante ne présente pas de point d'inflexion et est à concavité négative (figure III.6).

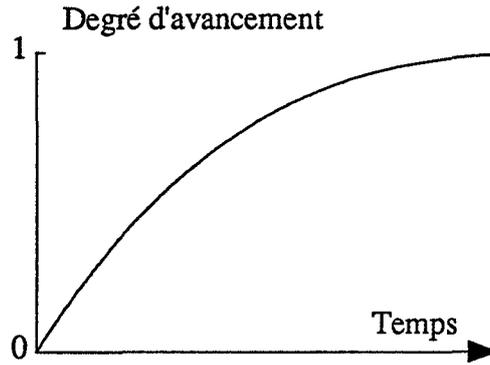


Figure III.6 : Forme des courbes cinétiques représentatives du cas de germination instantanée.

Dans le cas particulier où tous les grains sont sphériques et de même taille, le cas limite de germination instantanée correspond au cas du "cœur rétrécissant" ou "volume contractant" très souvent mentionné dans la littérature (38, 39) et conduit à la relation de vitesse $\frac{d\lambda}{dt} = k(1 - \lambda)^{2/3}$. Avec l'hypothèse de grains identiques en forme d'aiguille cylindrique, la loi de vitesse devient $\frac{d\lambda}{dt} = k(1 - \lambda)^{1/2}$ et correspond au cas de la "surface contractante" (38, 39).

On note que le cas limite de germination instantanée inclut également les cas où la vitesse est limitée par une diffusion à travers la couche de produit formé (figure III.5). Dans ces conditions, le calcul de la vitesse (40) à partir d'hypothèses géométriques pour la détermination de la surface S_i , et avec l'hypothèse d'une progression interne de l'interface réactionnelle permet de retrouver les lois de diffusion monodimensionnelle (grains en forme de plaquette), bidimensionnelle (grains en forme d'aiguille cylindrique) et de Ginstling Brounshtein (grains sphériques) (38, 39).

III.A.1.4.2.2) Croissance instantanée

Si la croissance est instantanée, dès qu'un grain est attaqué par un germe, sa transformation complète est très rapide. Dans ce cas, à un instant donné, la poudre n'est constituée que de grains complètement transformés et de grains non encore attaqués (figure III.7).

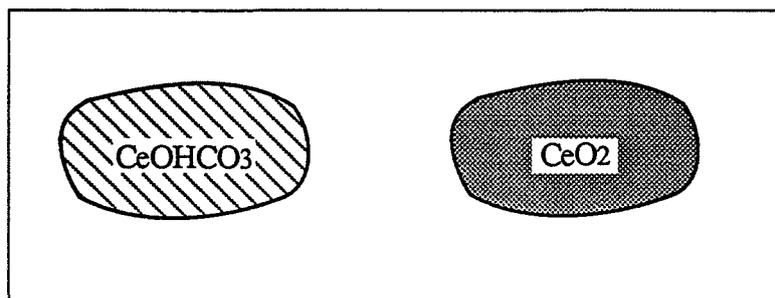


Figure III.7 : Schéma représentatif du cas de croissance instantanée.

La vitesse absolue de la transformation est donc proportionnelle au nombre de grains attaqués entre les instants t et $t + dt$, qui est égal au nombre de germes formés soit $\gamma \cdot S_L(t)$. La surface libre de germination $S_L(t)$ qui représente la surface totale de tous les grains non encore décomposés à l'instant t varie donc de la valeur S_0 de la surface initiale de la poudre à zéro en fin de réaction. La vitesse absolue est donc constamment décroissante et la courbe cinétique possède la même forme que dans le cas de germination instantanée (figure III.6). Avec l'hypothèse de grains de même forme et de mêmes dimensions, la résolution géométrique (détermination de S_L) permet d'obtenir la loi générale $\frac{d\lambda}{dt} = k(1 - \lambda)$, quelle que soit la forme des grains (sphère, aiguille, plaquette) (40). Cette loi de vitesse est souvent rencontrée dans la littérature sous le nom de "loi cinétique du premier ordre" (38, 39).

Le cas de croissance instantanée inclut également le cas de germination continue qui se produit si l'exnucléation du produit formé intervient pour des tailles de cristallites faibles. Celui-ci peut être modélisé en supposant que la symétrie initiale des grains est conservée, et les résultats sont alors analogues à ceux obtenus pour la croissance en coquille (40).

III.A.I.4.3) Choix du type de cas (limite ou complexe) d'après la forme des courbes cinétiques

Il a été montré (40) que tous les cas limites de germination ou de croissance instantanée conduisent à des courbes cinétiques sans point d'inflexion. A l'opposé, les courbes représentatives du cas complexe germination-croissance ont une forme sigmoïde et possèdent un point d'inflexion. La forme des courbes cinétiques permet donc de différencier ces deux types de cas. Nous verrons que les courbes cinétiques expérimentales de la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium III par action de l'oxygène gazeux sont caractéristiques du cas complexe.

III.A.I.5) Détermination de la vitesse spécifique de croissance v et de la fréquence de germination γ : stratégie de recherche

La détermination des vitesses spécifiques de croissance et de germination en fonction des contraintes physico-chimiques (pressions partielles de vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène) est effectuée à partir de deux méthodes, basées sur l'utilisation des courbes cinétiques expérimentales :

- une méthode expérimentale dite "des décrochements" (cf III.A.2), qui consiste à faire varier brutalement, en cours d'expérience, l'une des contraintes (par exemple une pression partielle), les autres étant constantes. On obtient ainsi les variations de la vitesse spécifique de croissance v en fonction de la contrainte considérée par application de la relation (III.4).

- une modélisation géométrique (cf III.A.3) qui permet d'évaluer les surfaces S_I et S_L et d'obtenir une loi cinétique théorique où v et γ interviennent comme paramètres. La comparaison entre l'expérience et le modèle permet de déterminer v et γ .

Les variations de la vitesse de croissance sont obtenues par les deux méthodes. La comparaison des résultats permettra de valider le modèle géométrique et donc les valeurs de la fréquence de germination γ (cf III.B.5).

Le but final recherché est la confrontation des vitesses v et γ (ou de leurs variations en fonction de contraintes telles que les pressions partielles des gaz, la concentration en dopants, etc...) avec des vitesses théoriques issues de modèles physico-chimiques de chaque processus. Le schéma III.8 résume la stratégie de recherche mise en place.

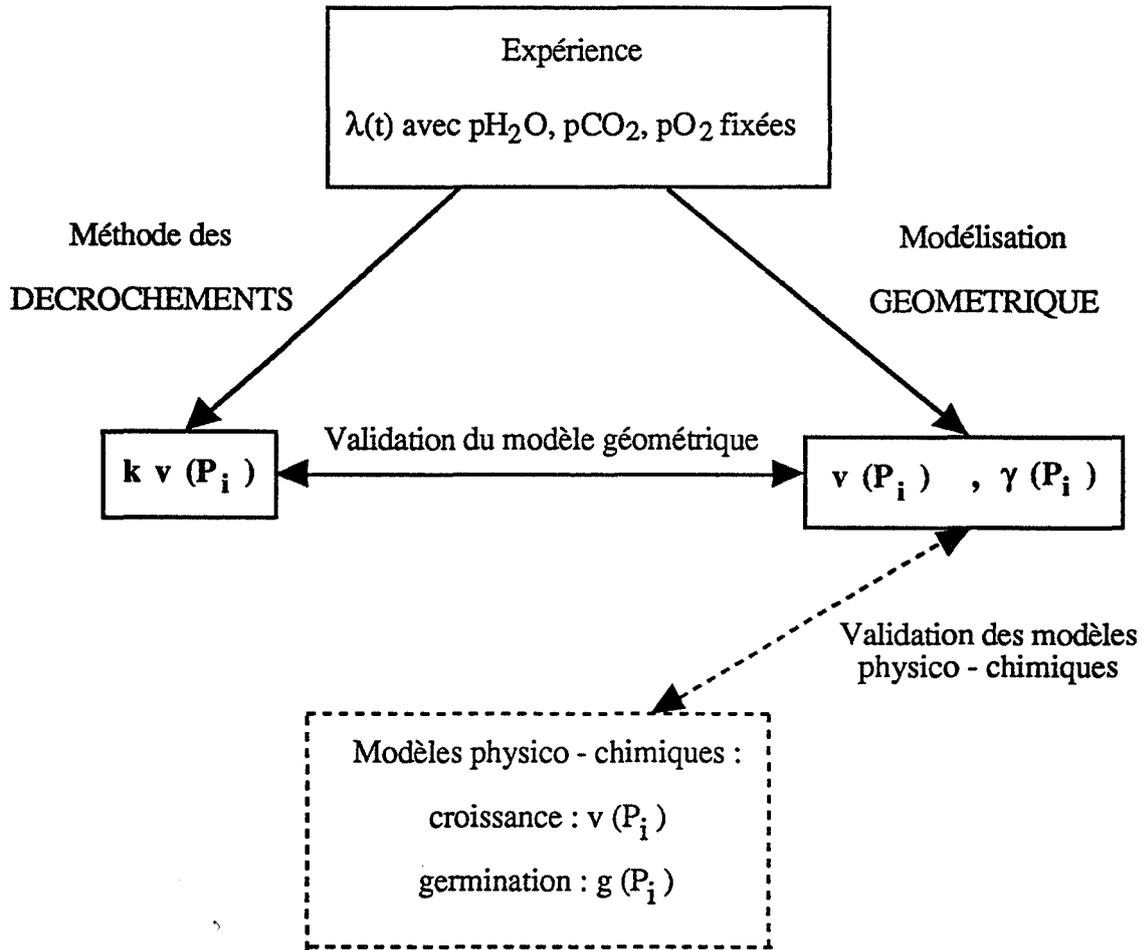


Figure III.8 : Stratégie de recherche pour la détermination de la vitesse spécifique de croissance et de la fréquence de germination.

III.A.2) Détermination expérimentale des variations $v (P_i)$: méthode des "décrochements"

III.A.2.1) Principe de la méthode

La vitesse globale de la transformation du solide résulte de la contribution des phénomènes de germination et de croissance, d'où la difficulté d'évaluer directement les vitesses de chacun des deux phénomènes. Une solution consiste à isoler le processus de croissance par la méthode des "décrochements" et à mesurer une vitesse globale de réaction dans des conditions telles que les aires des interfaces réactionnelles restent constantes.

D'autres méthodes sont recensées par B. Delmon (37b), mais la méthode précédente est l'une des plus simples à mettre en oeuvre. Nous en avons conduit une application quantitative. Cette méthode consiste à faire varier brutalement, à un instant t_0 , l'une des contraintes physico-chimiques de la transformation, par exemple la pression de dioxyde de carbone de $P_{CO_2}^0$ à $P_{CO_2}^1$ (figure III.9), les autres étant maintenues constantes.

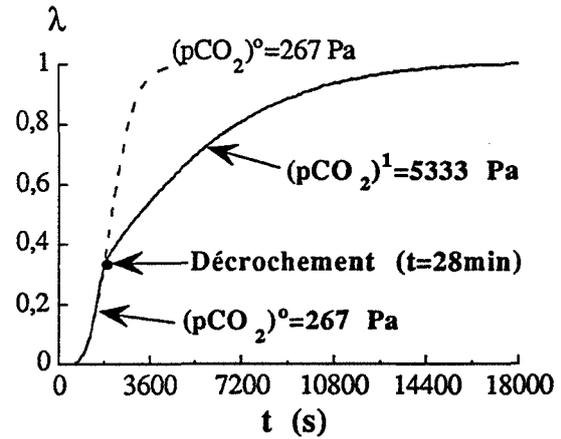


Figure III.9 : Exemple d'application de la méthode des décrochements

A cet instant t_0 , selon l'équation III.4, la vitesse absolue s'écrit :

$$\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_{t_0}^1 = S_I(P_{H_2O}^0, P_{O_2}^0, P_{CO_2}^0, t_0) \cdot v(P_{H_2O}^0, P_{O_2}^0, P_{CO_2}^1).$$

Si cette expérience est reconduite dans les mêmes conditions initiales jusqu'à l'instant t_0 , en choisissant à cet instant une nouvelle pression de dioxyde de carbone ($P_{CO_2}^i$) la vitesse s'écrira :

$$\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_{t_0}^i = S_I(P_{H_2O}^0, P_{O_2}^0, P_{CO_2}^0, t_0) \cdot v(P_{H_2O}^0, P_{O_2}^0, P_{CO_2}^i).$$

A l'instant t_0 , l'aire de l'interface réactionnelle (S_I) est constante, donc la vitesse absolue est proportionnelle à la vitesse spécifique de croissance, si la quantité d'échantillon mise en jeu dans les deux expériences est identique. Aussi, pour s'affranchir de ce paramètre, on déterminera la vitesse donnée par la dérivée du degré d'avancement et non de l'avancement. Compte tenu des relations (III.2) et (III.4), on peut écrire :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{n_0} \frac{d\zeta}{dt} = \frac{S_I}{n_0} v.$$

Le terme $\frac{S_I}{n_0}$ représente la surface interfaciale ramenée au nombre initial de moles et, pour un temps et des pressions fixées, il ne dépend plus de la masse d'échantillon calciné. On peut ainsi déterminer les variations de la vitesse spécifique de croissance en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone pour l'exemple choisi, et d'une façon plus générale, en fonction de toutes les contraintes physico-chimiques. Néanmoins, cette méthode ne donne pas les valeurs absolues de la vitesse spécifique de croissance.

III.A.2.2) Autre application de la méthode des "décrochements" : test d'unicité de la réaction

La principale application de la méthode des "décrochements" est la détermination des variations de la vitesse spécifique de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques. Cependant, d'autres applications sont possibles (40) comme le test d'unicité de la réaction étudiée. L'obtention de l'expression de vitesse (III.4) suppose, d'une part que l'on néglige le terme dû à la germination, et d'autre part, que seul le phénomène de germination-croissance pour une réaction donnée intervient.

Pour vérifier ces hypothèses, on effectue le test d'unicité de la réaction suivant : deux expériences sont réalisées en effectuant un décrochement avec la même variation d'une contrainte physico-chimique ($P_i^a \rightarrow P_i^b$), mais à des instants différents t_1 et t_2 (figure III.10). Les vitesses absolues à droite et à gauche mesurées respectivement aux instants t_1 et t_2 , après le décrochement notées r_d^1 et r_d^2 , et avant le décrochement notées r_g^1 et r_g^2 s'expriment par les relations suivantes :

$$r_g^1 = S_I(t_1, P_i^a) v(P_i^a),$$

$$r_d^1 = S_I(t_1, P_i^b) v(P_i^b),$$

$$r_g^2 = S_I(t_2, P_i^a) v(P_i^a) \quad \text{et} \quad r_d^2 = S_I(t_2, P_i^b) v(P_i^b).$$

Le rapport des vitesses mesurées avant et après le décrochement doit donc être indépendant du temps si les hypothèses de départ et l'équation (III.4) sont valables :

$$\frac{r_g^1}{r_d^1} = \frac{r_g^2}{r_d^2} = \frac{v(P_i^a)}{v(P_i^b)}.$$

Ce test sera appliqué à la réaction étudiée, notamment pour vérifier que la réaction d'oxydation interne de l'hydroxycarbonate par les ions nitrate, mentionnée dans le chapitre II (cf II.4.2.1) est négligeable devant celle de l'oxygène.

III.A.3) Modélisation géométrique du phénomène de germination-croissance

III.A.3.1) Hypothèses générales, choix du modèle

Nous rappelons les hypothèses principales (cf III.A.1.2) qui constituent la base de la modélisation entreprise :

- la germination s'effectue en surface,
- la progression de l'interface réactionnelle est interne,
- le régime cinétique est un régime chimique pur et la réaction limitante est localisée à l'interface interne "hydroxycarbonate-oxyde".

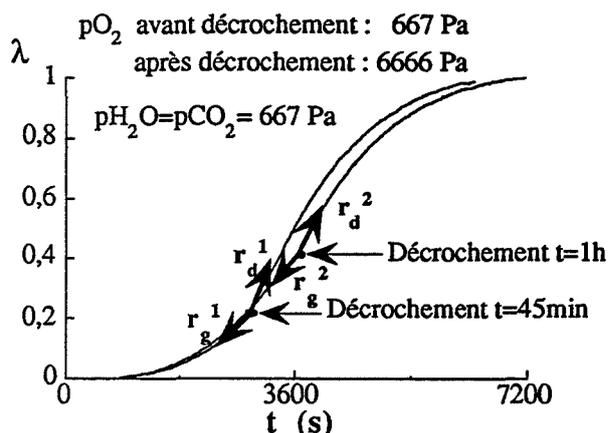


Figure III.10: Application de la méthode des décrochements au test d'unicité de la réaction

Une hypothèse supplémentaire concerne la forme des grains. Les observations microscopiques réalisées (cf I.4.4.1.4, clichés I.23 et I.24) montrent que ceux-ci peuvent être assimilés à des sphères. La granularité (cf I.4.4.3.1) révèle une dispersion de la taille entre 0,2 et 3 μm , mais la population est assez resserrée autour de la valeur modale, soit 1,1 μm . Pour la modélisation, nous supposons que tous les grains ont la même taille, et la valeur du diamètre retenue pour les calculs sera de 1,1 μm .

On peut distinguer deux types de modèles géométriques décrivant le cas complexe de germination-croissance, selon que la croissance a une vitesse anisotrope ou isotrope.

III.A.3.1.1) Modèle à vitesse de croissance anisotrope

Ce modèle ⁽⁴⁰⁾ correspond à un cas d'anisotropie de la vitesse de propagation de l'interface, la croissance tangentielle étant supposée très rapide devant la croissance radiale. Dès qu'un germe se forme sur un grain, celui-ci est immédiatement recouvert d'une mince couche de cérine. On retrouve le cas de la croissance en coquille (figure III.5), mais la germination n'étant pas instantanée, tous les grains ne sont pas attaqués simultanément. Ce modèle conduit à des lois paramétrées par les mêmes grandeurs que le modèle de Mampel et s'exploite de façon identique (cf III.A.3.3). Néanmoins, les résultats expérimentaux montreront que la transformation de l'hydroxycarbonate en cérine ne correspond pas au cas de la croissance radiale :

(i) la valeur du degré d'avancement du point d'inflexion des courbes cinétiques expérimentales n'est pas compatible avec ce modèle (cf III.A.3.3.1),

(ii) les observations microscopiques réalisées sur des échantillons partiellement transformés montrent que la croissance ne s'effectue pas en "coquille" (cf III.B.2.1).

III.A.3.1.2) Modèles à vitesse de croissance isotrope

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe III.A.1.4.1, il n'existe, à notre connaissance, qu'un seul modèle décrivant le cas le plus général de germination-croissance avec germination à la surface du solide : il s'agit du modèle de Mampel. Néanmoins, ce modèle comporte une hypothèse restrictive, supposant que tous les grains ont le même comportement, c'est-à-dire que l'on peut confondre le degré d'avancement d'un grain avec le degré d'avancement global de la transformation.

Une généralisation de ce modèle a été effectuée par M. Soustelle ⁽⁴⁰⁾ pour s'affranchir de cette hypothèse. Le principe consiste à calculer le nombre de grains attaqués à un instant "i". A partir de cet instant "i", les grains concernés se comportent alors selon le modèle de Mampel et leur degré d'avancement est donné par les lois correspondantes en effectuant un changement d'origine des temps : le temps "t" est remplacé par le temps "t - i". Le modèle ainsi obtenu est appelé modèle de Mampel généralisé.

Il est également possible d'améliorer théoriquement le modèle de Mampel en faisant intervenir la granularité du solide étudié ^(37a, 40). Pratiquement, l'exploitation des relations est alors très complexe et la modélisation doit être limitée au cas d'une répartition monomodale.

Puisque nous avons vu que le modèle à vitesse de croissance anisotrope ne peut pas convenir (cf III.A.3.1.1), le modèle de Mampel généralisé est retenu pour la suite de l'étude.

III.A.3.2) Le modèle de Mampel généralisé

III.A.3.2.1) Rappels sur le modèle de Mampel

Le modèle de Mampel et les calculs sont décrits de façon détaillée par B. Delmon (37a). Nous exposerons donc uniquement le principe du calcul et nous rappellerons la définition des grandeurs caractéristiques du modèle (paramètres, variables).

III.A.3.2.1.1) Principe de calcul

Les auteurs du modèle (35, 36) supposent que les grains sphériques de rayon " r_0 " se comportent de façon identique et que les germes nés à la surface sont également sphériques (figure III.11).

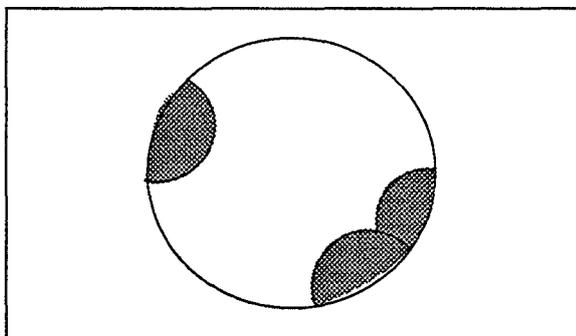


Figure III.11 : Disposition des germes sur un grain sphérique.

Les aires des surfaces interfaciales " S_I " et libre " S_L " étant très difficiles à évaluer (cf III.A.1.4.1), les auteurs ont développé une méthode probabilistique qui ne nécessite pas leur calcul. Elle consiste à déterminer la fraction non transformée, notée $w(\rho, t)$ d'une sphère de rayon ρ , à l'instant t (figure III.12).

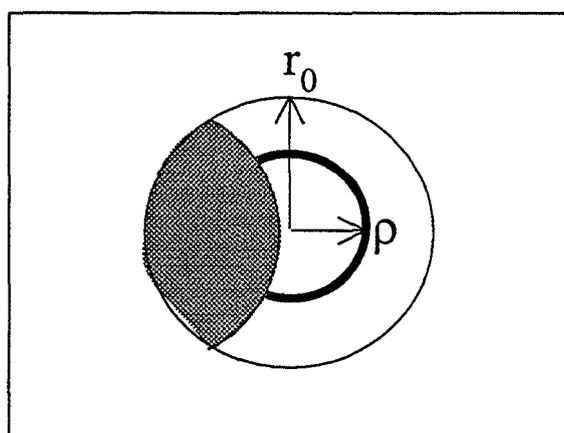
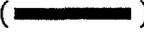


Figure III.12 : Fraction non transformée () d'une sphère interne de rayon ρ dans le grain de rayon r_0 .

Connaissant cette fraction, le degré d'avancement du grain se calcule alors par la relation suivante :

$$\lambda(t) = \int_0^{r_0} \frac{3\rho^2}{r_0^3} (1 - w(\rho, t)) d\rho \quad (\text{III.9}).$$

Le calcul de la fraction $w(\rho, t)$ s'effectue par une méthode probabilistique, en introduisant une germination qualifiée de fictive car elle est possible sur toute la surface du grain, y compris sur la partie déjà transformée. Si l'on compare l'image réelle (figure III.13a) et l'image fictive (figure III.13b) de la surface de la sphère de rayon ρ , on s'aperçoit que la fraction non transformée est identique dans les deux cas.

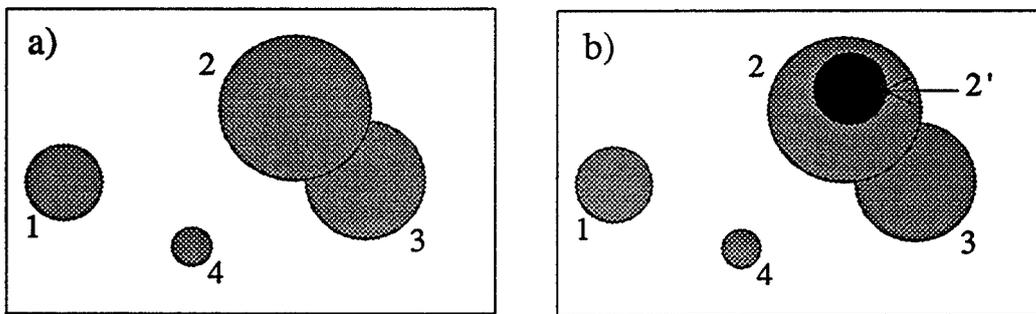


Figure III.13 : Images "plans" de la surface de la sphère du rayon ρ , à un instant t :
a) Image réelle - b) Image fictive.

En effet, un germe fictif noté (2') né sur le grain issu du germe réel (2) restera toujours inclus à l'intérieur de celui-ci puisque la vitesse de croissance est constante. Ainsi, la surface fictive de germination peut être prise constante et égale à la surface initiale S_0 du grain. La vitesse absolue de germination est donc constante et le nombre de germes formés par unité de temps est γS_0 .

On peut calculer la probabilité pour qu'un point de la surface de la sphère ρ ne soit pas recouvert lorsque l'on jette au hasard γS_0 disques de surface constante S , ces disques représentant les germes nés à un même instant τ , qui découpent sur la sphère de rayon ρ , une calotte sphérique d'aire S . La fraction non transformée $w(\rho, t)$ est alors le produit des probabilités calculées lorsque l'instant τ varie entre "0" et "t".

III.A.3.2.1.2) Grandeurs caractéristiques du modèle de Mampel

Les lois cinétiques (degré d'avancement-temps) et les lois de vitesse (vitesse-degré d'avancement) sont données en annexe VII. Elles s'expriment en fonction de deux grandeurs adimensionnées :

- une variable "temps réduit" notée θ , définie par la relation (III.10) :

$$\theta = \frac{V_m v}{r_0} \cdot t \quad (\text{III.10}),$$

où V_m désigne le volume molaire du solide initial (cf I.4.4.3.2), v est la vitesse spécifique de croissance, r_0 est le rayon des grains ($r_0 = 0,55\mu\text{m}$), t est le temps de transformation.

- un paramètre noté A que nous appellerons le paramètre du modèle, défini par la relation (III.11) :

$$A = \frac{4\pi r_0^3}{V_m} \cdot \frac{\gamma}{v} \quad (\text{III.11}),$$

γ étant la fréquence de germination.

Ce paramètre est proportionnel au rapport de la fréquence de germination à la vitesse spécifique de croissance. Les deux grandeurs A et θ tiennent compte de la nature du solide réactif par le biais des valeurs V_m et r_0 . Le produit ($V_m \cdot v$) s'exprime en mètres par seconde et représente la vitesse linéaire de propagation de l'interface réactionnelle.

Pour une expérience donnée, les valeurs v et γ étant déterminées par les contraintes physico-chimiques, le paramètre A est fixé. La loi cinétique issue du modèle correspondant à la loi expérimentale $\lambda(t)$ sera notée $\lambda(\theta)$. De même, la loi de vitesse théorique notée $\frac{d\lambda}{d\theta}(\lambda)$

correspond à la loi expérimentale $\frac{d\lambda}{dt}(\lambda)$.

III.A.3.2.2) Généralisation du modèle de Mampel

La généralisation du modèle précédent a été effectuée dans le but de s'affranchir de l'hypothèse restrictive selon laquelle les grains ont tous le même comportement, ce qui paraît peu probable, surtout dans le cas d'une germination lente. Le principe de la généralisation, évoqué dans le paragraphe III.A.3.1.2, consiste à supposer qu'un grain attaqué à un instant "i" se comporte selon le modèle de Mampel à partir de cet instant. Son degré d'avancement " λ_i " est alors identique à celui donné par Mampel, mais en prenant l'origine des temps à l'instant "i". Le calcul du degré d'avancement pour l'ensemble des grains conduit à la relation III.12 :

$$\lambda = A \int_0^\theta \lambda_i \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{III.12}),$$

où θ et A sont la variable et le paramètre du modèle de Mampel définis par les relations (III.10) et (III.11) respectivement, η est la grandeur réduite correspondant au temps "i" et

vaut, d'après la relation (III.10) $\frac{V_m \cdot v}{r_0} \cdot i$; λ_i est le degré d'avancement d'un grain attaqué à l'instant i , donné par les lois de Mampel (annexe VII) en remplaçant θ par $(\theta - \eta)$. L'expression de la vitesse s'obtient par dérivation de la relation (III.12) et s'écrit :

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = A \int_0^\theta \frac{\partial \lambda_i}{\partial \theta} \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{III.13}).$$

Le raisonnement et les calculs conduisant aux lois (III.12) et (III.13), ainsi que leur application sont détaillés dans l'annexe VII.

III.A.3.3) Application des modèles de germination-croissance

Les trois modèles de germination-croissance cités précédemment (modèle à vitesse de croissance anisotrope, modèle de Mampel, modèle de Mampel généralisé) conduisent à des

lois cinétiques $\lambda(\theta)$ et des lois de vitesse $\frac{d\lambda}{d\theta}(\theta)$ dépendant de la même variable θ (relation

III.10) et paramétrées par la même grandeur A (relation III.11). Par conséquent, ils peuvent s'exploiter de façon analogue. Compte tenu de la complexité des expressions obtenues (annexe VII), cette exploitation ne peut être réalisée que par informatique. Un logiciel permet d'effectuer les calculs pour les trois modèles de germination-croissance, mais aussi pour les cas limites mentionnés précédemment (cf III.A.1.4.2), et ce, pour les différentes hypothèses géométriques envisageables. Un organigramme est donné en annexe VIII.

III.A.3.3.1) Détermination du paramètre "A"

L'expérience permet d'obtenir, pour des conditions fixées (cf III.B.1), la courbe cinétique $\lambda(t)$ et la courbe de vitesse $\frac{d\lambda}{dt}(\lambda)$. Ces courbes ne sont pas directement comparables à celles issues des modèles puisque ceux-ci font intervenir la variable adimensionnée θ . Aussi, nous avons défini une vitesse réduite, pour l'expérience et pour le modèle, qui est donnée respectivement par les expressions :

$$\omega_{\text{exp}} = \frac{\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)(\lambda)}{\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)(\lambda=0,5)} \quad (\text{III.14}) \quad \text{et} \quad \omega_{\text{mod}} = \frac{\left(\frac{d\lambda}{d\theta}\right)(\lambda)}{\left(\frac{d\lambda}{d\theta}\right)(\lambda=0,5)} \quad (\text{III.15}).$$

Pour une expérience donnée, v et γ étant fixées par les conditions expérimentales, si le modèle est correct, il doit exister une valeur du paramètre A , telle que, quelle que soit la valeur du degré d'avancement, on ait l'égalité : $\omega_{\text{exp}}(\lambda) = \omega_{\text{mod}}(\lambda)$.

En effet, les grandeurs $\frac{d\lambda}{dt}(\lambda)$ et $\frac{d\lambda}{d\theta}(\lambda)$ sont proportionnelles :

$$\frac{d\lambda}{dt}(\lambda) = \frac{d\lambda}{d\theta}(\lambda) \cdot \frac{d\theta}{dt}, \text{ avec } \frac{d\theta}{dt} = \frac{V_m v}{r_0} = \text{constante.}$$

Si l'on réécrit l'expression précédente pour la valeur particulière ($\lambda = 0,5$) et si l'on effectue le rapport des deux égalités, on obtient l'égalité des vitesses réduites.

L'évaluation du paramètre A s'effectue par la détermination de la valeur du degré d'avancement au point d'inflexion, noté λ_i . Le logiciel permet de calculer, pour différentes valeurs de A, les courbes cinétiques $\lambda(\theta)$, et donne des valeurs remarquables telles que λ_i et le temps θ_i correspondant. On dispose ainsi de tables de données remarquables (cf annexe IX). Les variations de λ_i en fonction du paramètre A sont représentées sur la figure III.14 pour les trois modèles de germination-croissance. Les courbes $\lambda_i(A)$ possèdent un maximum, aussi deux cas sont possibles :

- 1er cas : Si la valeur expérimentale du degré d'avancement au point d'inflexion est supérieure au maximum de la courbe $\lambda_i(A)$ d'un modèle donné, aucune valeur de A ne convient et le modèle considéré peut être rejeté. Ainsi, la valeur λ_i maximale du modèle à vitesse de croissance anisotrope est 0,31. Les valeurs expérimentales étant comprises entre 0,36 et 0,51, ce cas ne correspond pas à la transformation étudiée et peut être rejeté.

- 2ème cas : Si la valeur expérimentale du degré d'avancement au point d'inflexion est inférieure au maximum de la courbe $\lambda_i(A)$, correspondent deux valeurs de A que l'on appellera A faible et A fort (figure III.14). Les courbes de vitesse réduite $\omega_{th}(\lambda)$ correspondant à ces deux valeurs sont confondues. Par exemple, nous avons représenté sur la figure III.15, la courbe de vitesse réduite expérimentale $\omega_{exp}(\lambda)$ obtenue avec les contraintes expérimentales suivantes : $p_{H_2O} = p_{CO_2} = 667 \text{ Pa}$, $p_{O_2} = 5333 \text{ Pa}$ à 220°C . La valeur du degré d'avancement au point d'inflexion λ_i vaut 0,380 et les valeurs correspondantes du paramètre A pour le modèle de Mampel généralisé sont

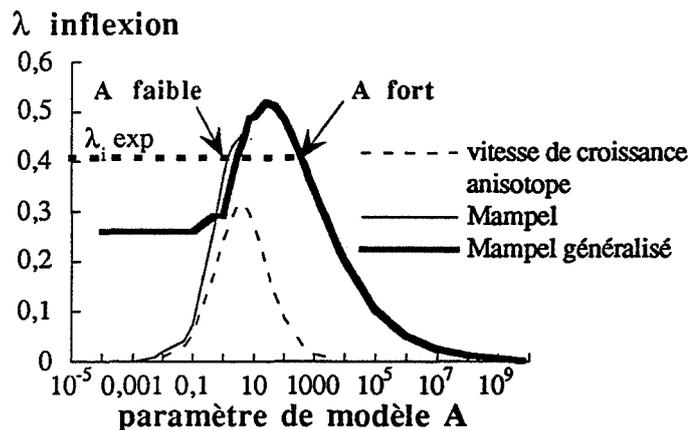


Figure III.14 : Variations de la valeur du degré d'avancement au point d'inflexion en fonction du paramètre de modèle A pour les différents modèles de germination-croissance.

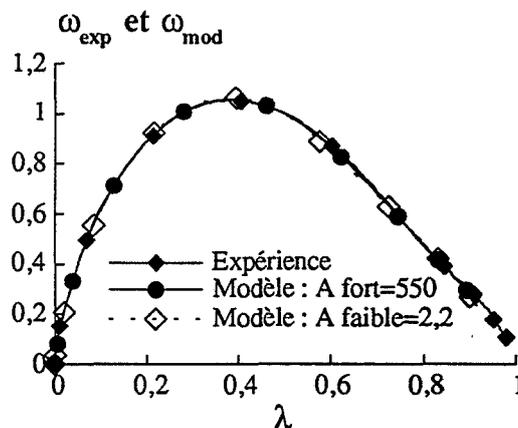


Figure III.15 : Comparaison des courbes de vitesse réduite expérimentale ($p_{H_2O} = p_{CO_2} = 667 \text{ Pa}$, $p_{O_2} = 5333 \text{ Pa}$) et théoriques (modèle de Mampel généralisé).

A fort = 550 et A faible = 2,2. La comparaison des courbes de vitesse réduite expérimentale et théoriques (figure III.15) montre effectivement que celles-ci sont très voisines et ne permettent donc pas de choisir entre la valeur A fort et A faible. Pour ces deux valeurs, les courbes cinétiques théoriques $\lambda(\theta)$ sont par contre très distinctes (figure III.16). Par conséquent, les relations entre θ et t , établies numériquement à partir des valeurs des courbes $\lambda(\theta)$ et $\lambda(t)$ pour un degré d'avancement fixé, sont également différentes (figure III.17). D'après l'égalité (III.10), ces relations doivent être linéaires. L'exemple présenté montre que la linéarité (coefficient de corrélation ρ , figure III.17) est très nettement supérieure pour la valeur A fort, et ceci pourra être vérifié pour l'ensemble des expériences réalisées avec différentes contraintes physico-chimiques. Aussi, pour le calcul des vitesses de germination et de croissance, la valeur retenue pour le paramètre A sera A fort. Etant donné la définition de ce paramètre (relation III.11), le cas A fort correspond à un rapport de la fréquence de germination γ à la vitesse spécifique de croissance v plus élevé que dans le cas A faible. Des observations microscopiques sur le solide, au tout début de la transformation, peuvent éventuellement apporter des informations sur la vitesse de germination et donc permettre de confirmer le choix du paramètre A. Ceci sera discuté plus en détails ultérieurement.

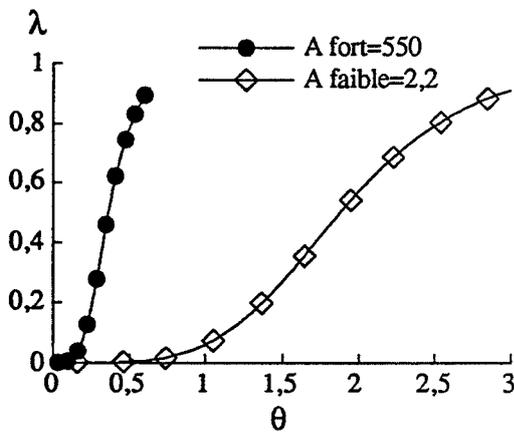


Figure III.16 : Courbes cinétiques théoriques (Mampel généralisé) pour les valeurs A fort et A faible correspondant au point d'inflexion $\lambda_i=0,380$.

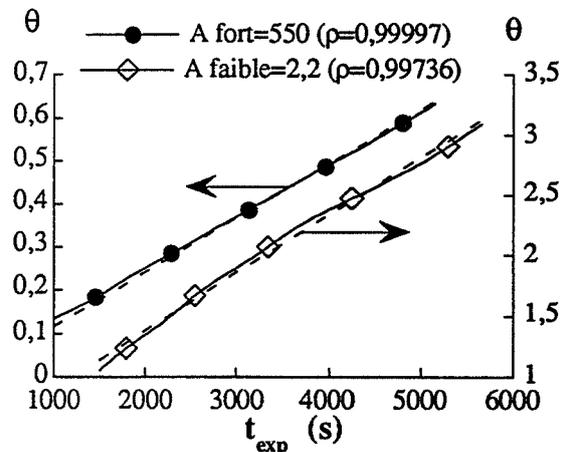


Figure III.17 : Relation entre le temps réduit θ et le temps expérimental t pour l'expérience de la figure III.15.

Remarques:

1) Lorsque le paramètre A est très grand (supérieur à 10^3 ou 10^7 selon les modèles) ou très faible (inférieur à 10^{-5} ou 10^{-3}), la valeur du degré d'avancement au point d'inflexion λ_i tend vers zéro (figure III.14). Les courbes cinétiques ne possèdent donc plus de point d'inflexion et ces cas correspondent alors au cas limite de germination instantanée si A est grand, et de croissance instantanée si A est faible.

2) Les courbes $\lambda_i(A)$ correspondant aux modèles de Mampel et de Mampel généralisé sont confondues lorsque A est supérieur ou égal à 100 (figure III.14). Dans ces conditions, on vérifie que les courbes de vitesse réduite $\omega_{\text{mod}}(\lambda)$ sont superposables (figure III.18) et que les courbes cinétiques $\lambda(\theta)$ sont très proches lorsque A vaut 100 (figure III.19) et deviennent identiques lorsque la valeur de ce paramètre augmente. On vérifie ainsi que les deux modèles sont confondus lorsque la vitesse de germination est élevée. En effet, dans ce cas, les grains sont tous attaqués très rapidement et ont donc un comportement semblable : l'hypothèse de Mampel est vérifiée et les deux modèles donnent des résultats identiques. Dans

le cas contraire, c'est-à-dire avec une fréquence de germination faible, il est peu probable que les grains soient tous attaqués simultanément : l'hypothèse de Mampel n'est alors plus vraie et le modèle généralisé est beaucoup plus représentatif du phénomène de germination-croissance.

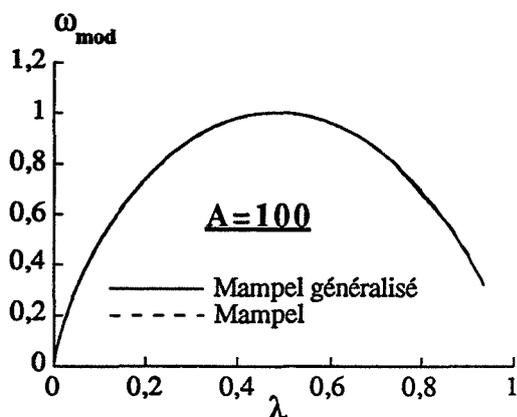


Figure III.18 : Comparaison des courbes de vitesse réduite issues du modèle de Mampel et du modèle de Mampel généralisé.

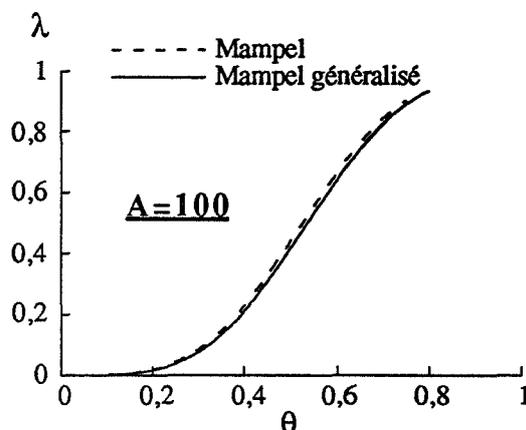


Figure III.19 : Comparaison des courbes cinétiques issues du modèle de Mampel et du modèle de Mampel généralisé.

3) Pour comparer directement les courbes cinétiques expérimentales $\lambda(t)$ et théoriques $\lambda(\theta)$, une solution consiste à définir un temps réduit (38) défini par $\frac{t}{t_{0,5}}$ pour

l'expérience, et $\frac{\theta}{\theta_{0,5}}$ pour le modèle, où $t_{0,5}$ et $\theta_{0,5}$ représentent respectivement les valeurs de

t et θ pour un degré d'avancement égal à 0,5. Néanmoins, le temps t doit représenter le temps réel de la transformation. Pratiquement, la difficulté expérimentale consiste à définir avec précision l'instant initial " $t=0$ " de réaction, plus particulièrement dans les cas de germination-croissance où il peut exister un temps de latence et dans le cas où il se produit un phénomène précédant la réaction étudiée qui n'est pas à prendre en considération, par exemple une désorption d'eau (cf III.B.1.1.3). La solution du temps réduit $\frac{t}{t_{0,5}}$ ne convient donc pas pour le cas étudié.

4) Les points reportés sur les figures III.15 à III.17 sont donnés uniquement pour repérer les courbes. Pour le modèle, le nombre de points est fixé à 100. Pour l'expérience, il varie entre 400 et 800 selon la durée de la transformation.

III.A.3.3.2) Calcul de v et γ

La détermination du paramètre A permet de calculer le rapport $\frac{\gamma}{v}$ à partir de la relation (III.11). Il suffit donc de déterminer l'une des vitesses spécifiques. La relation (III.10) entre θ et t est linéaire et la pente de droite correspondante vaut $\frac{V_m v}{r_0}$, d'où le calcul possible de la

vitesse spécifique de croissance v puisque l'on connaît les valeurs du volume molaire V_m de l'hydroxycarbonate (cf I.4.4.3.2) et du rayon moyen r_0 des grains (cf III.A.3.1). Pratiquement, à partir des valeurs expérimentales $\lambda(t)$ et des valeurs $\lambda(\theta)$ issues du modèle, avec la valeur de A déterminée précédemment, il est possible de représenter la variation de θ en fonction du temps t (figure III.17).

Pour chaque expérience, les valeurs des contraintes physico-chimiques étant fixées, on peut calculer la vitesse spécifique de croissance v et la fréquence de germination γ . Si la valeur d'une seule contrainte (pression partielle P_i) est modifiée d'une expérience à l'autre, on obtient alors les variations des vitesses $v(P_i)$ et $\gamma(P_i)$ en fonction de cette contrainte.

III B) Résultats

III.B.1) Obtention des courbes cinétiques et des courbes de vitesse

III.B.1.1) Analyse thermogravimétrique

III.B.1.1.1) Conditions expérimentales

Les échantillons du solide PNc (environ 25 milligrammes) sont calcinés dans une thermobalance, à 220°C sous atmosphère statique contrôlée. Les pressions de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et d'oxygène sont fixées au préalable, à la température ambiante. Compte tenu du volume mort de la thermobalance (5 litres) et de la masse d'échantillon introduit, la quantité de gaz consommé (oxygène) et produit (vapeur d'eau, dioxyde de carbone) par la réaction est négligeable et les pressions sont donc supposées constantes. La perte de masse en fonction du temps est enregistrée par un ordinateur, avec une période d'acquisition de 30 secondes. L'acquisition est lancée lors de la mise en température de l'échantillon qui correspond à l'instant initial expérimental ($t = 0$). Une description plus détaillée de l'installation et les protocoles opératoires pour l'introduction des gaz et la mise en température sont donnés en annexe II.

III.B.1.1.2) Choix de la température

L'étude de l'évolution thermique sous un balayage hélium-oxygène (5%) (cf II.2) a montré que la réaction gaz-solide se produit dès 180°C et la vitesse de perte de masse est maximale à 240°C. Néanmoins, dans ces conditions, les ions nitrate présents sur le solide sont partiellement décomposés et peuvent participer à l'oxydation du cérium (cf II.3).

La température choisie pour l'étude cinétique isotherme doit être minimale pour limiter l'action des anions, mais suffisamment élevée pour que la réaction ne soit pas trop longue dans les différentes conditions de calcination. Ce compromis nous a amené à travailler à 220°C, température pour laquelle la durée de réaction est comprise entre 1 heure et 8 heures selon les pressions fixées.

Nous devons vérifier que, dans les conditions de l'étude cinétique, les ions nitrate ne participent pas à l'oxydation, c'est-à-dire que la vitesse mesurée soit représentative uniquement de la réaction gaz-solide et non de la somme de deux réactions (cf III.A.2.2).

III.B.1.1.3) Déshydratation préalable du solide

Les courbes thermogravimétriques de perte de masse en fonction du temps ont toutes la même forme pour les domaines de pressions étudiés (figure III.20). Elles se composent de deux étapes successives.

La première est très rapide et elle conduit à l'obtention d'un palier sur les courbes, au bout d'un temps égal à environ 10 minutes. Ce palier, qui est plus ou moins net selon les contraintes physico-chimiques fixées, correspond à une perte de masse de l'ordre de 2,5% (par rapport à la masse d'échantillon introduit) lorsque la pression de vapeur d'eau est de 667 Pa. Cette perte de masse peut atteindre 4% lorsque la pression de vapeur d'eau augmente, mais elle ne varie pas en fonction des pressions partielles d'oxygène et de dioxyde de carbone. Elle est attribuée à une déshydratation du solide PNC, dont la teneur massique en eau a été évaluée à 4% (cf I.4.3.2). On vérifie que si l'échantillon est préalablement standardisé (cf I.4.2), c'est-à-dire déshydraté par un prétraitement thermique à 120°C, sous vide dynamique, la courbe thermogravimétrique relevée dans les conditions de l'étude cinétique ne se compose que d'une seule étape (figure III.21).

La seconde perte de masse représente environ 18,5% et correspond à la transformation de l'hydroxycarbonate en cérine, mais aussi à la fin de la déshydratation du solide PNC. Ces résultats concernant la déshydratation du solide PNC sont en accord avec ceux que l'on a observés lors de l'étude de l'évolution thermique sous hélium (tableau II.5).

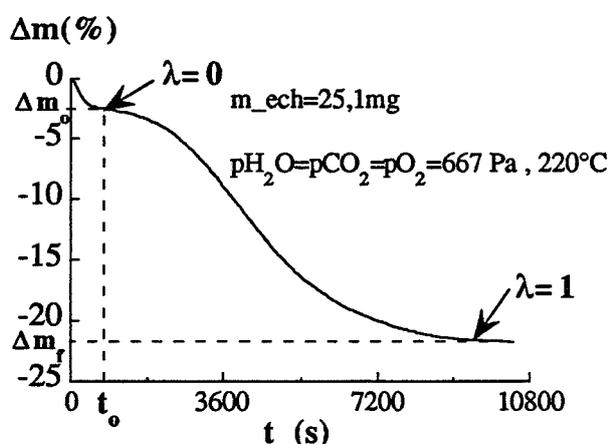


Figure III.20 : Exemple de courbe thermogravimétrique obtenue avec le solide PNC.

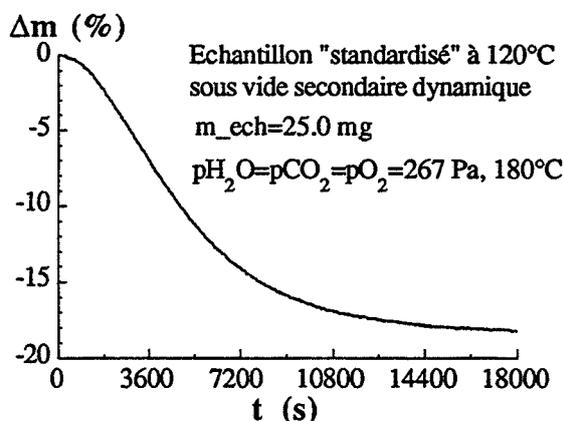


Figure III.21 : Courbe thermogravimétrique obtenue avec un échantillon du solide PNC préalablement standardisé.

III.B.1.2) Calcul de l'avancement, du degré d'avancement et des vitesses absolues et réduites

L'analyse thermogravimétrique permet d'obtenir des fichiers "temps-perte de masse" à partir desquels il est possible de calculer les courbes cinétiques et les courbes de vitesse.

III.B.1.2.1) Calcul de l'avancement, du degré d'avancement

La perte de masse correspondant à la déshydratation n'est pas à prendre en compte dans le bilan de la réaction. Si on appelle Δm_0 la perte de masse au temps t_0 correspondant au début de la réaction proprement dite, et Δm_f la perte de masse finale (figure III.20), le degré d'avancement est donné par la relation (III.16) :

$$\text{pour } t \geq t_0, \lambda(t) = \frac{\Delta m(t) - \Delta m_0}{\Delta m_f - \Delta m_0} \quad (\text{III.16}),$$

où $\Delta m(t)$ représente la perte de masse à l'instant t considéré. Les grandeurs $\Delta m(t)$, Δm_0 et Δm_f peuvent être exprimées en milligrammes ou en pourcentage par rapport à la masse d'échantillon m_0 introduit. Le degré d'avancement est donc égal à zéro au temps t_0 (figure III.20).

L'avancement $\zeta(t)$ est relié au degré d'avancement par le nombre initial de moles n_0 (relation III.2) qui peut être calculé à partir de la masse d'échantillon m_0 et de la masse molaire M_0 évaluée au cours du premier chapitre (tableau I.9) :

$$\zeta(t) = n_0 \lambda(t), \text{ avec } n_0 = \frac{m_0}{M_0}.$$

La démonstration de la relation (III.16) est donnée en annexe X. On y démontre que cette relation reste vraie si le solide n'est pas complètement déshydraté, à condition que l'eau soit répartie dans la masse de l'échantillon. Elle permet d'obtenir les courbes cinétiques $\lambda(t)$ (figures III.31, III.36, III. 41) qui ne sont donc définies qu'à partir de l'instant t_0 .

III.B.1.2.2) Calcul des vitesses

La vitesse absolue de la transformation $\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ est proportionnelle à la grandeur $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)$ d'après la relation III.2 rappelée précédemment. Pour avoir une précision optimale sur les vitesses, on effectue un ajustement polynomial de la courbe cinétique $\lambda(t)$, et la grandeur $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)$ est obtenue par la dérivée analytique du polynôme. Connaissant, à chaque instant t , la valeur du degré d'avancement et la vitesse $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)$, il est possible de déterminer la valeur particulière $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{(\lambda = 0,5)}$ pour le degré d'avancement $\lambda = 0,5$ et de calculer la vitesse réduite expérimentale notée ω_{exp} , définie par la relation (III.14). On peut alors représenter les courbes de vitesse réduite expérimentales $\omega_{\text{exp}}(\lambda)$ qui seront comparées à celles issues de la modélisation géométrique $\omega_{\text{mod}}(\lambda)$.

Dans le cas de l'application de la méthode des décrochements, il est nécessaire de calculer les vitesses $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)$ à l'instant du décrochement. L'ajustement polynomial n'étant pas réalisable sur toute la courbe cinétique puisque celle-ci présente une rupture de pente au point de décrochement, seule la partie située après ou avant le décrochement, selon que l'on souhaite calculer la vitesse à droite ou à gauche, est utilisée. De plus, on doit tenir compte d'une période de transition, car le décrochement n'est pas instantané. La méthode de calcul des vitesses est détaillée en annexe X.

III.B.2) Vérifications expérimentales des hypothèses

III.B.2.1) Hypothèses géométriques : observations microscopiques

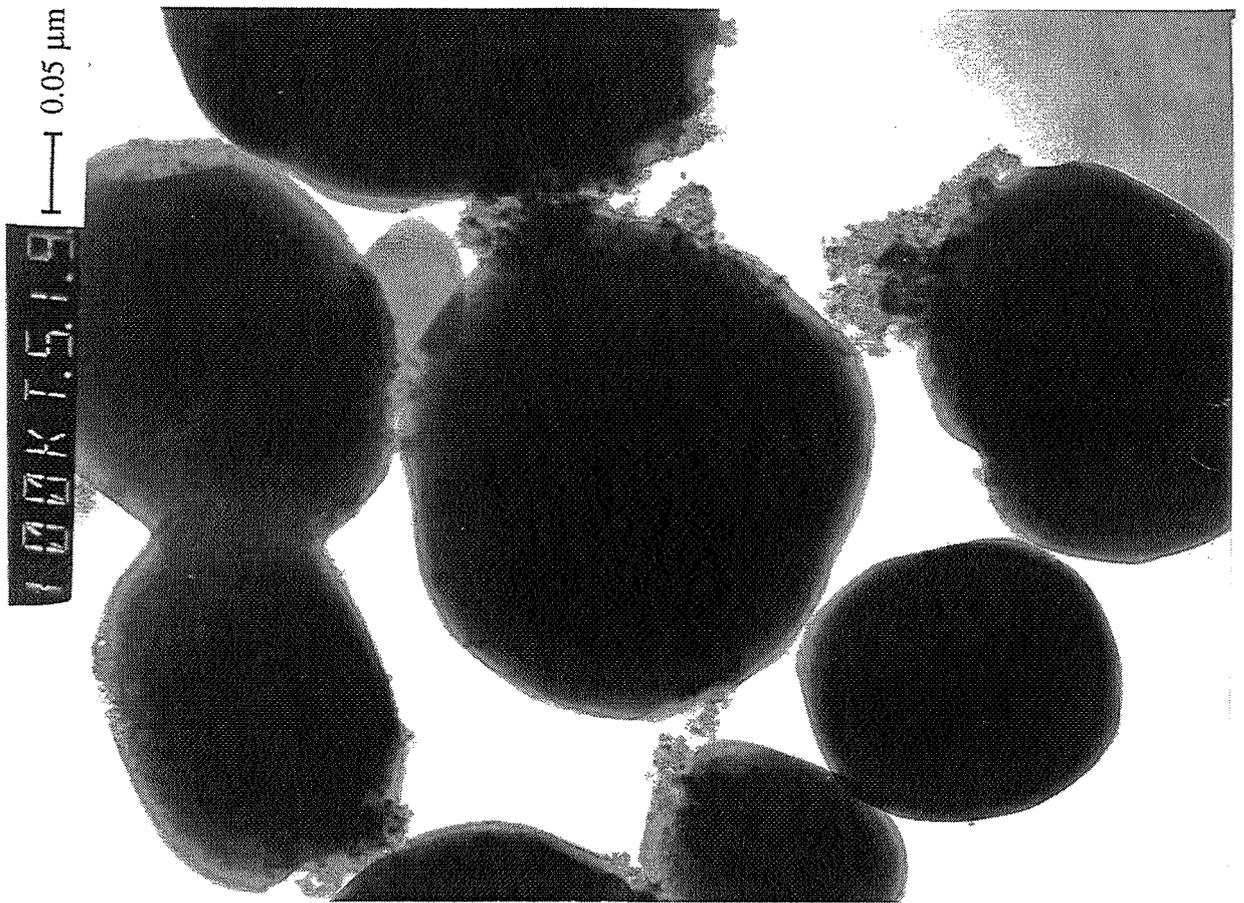
L'hypothèse concernant la morphologie de la poudre initiale, consistant à l'assimiler à un ensemble de particules sphériques de même diamètre ($\phi = 1,1\mu\text{m}$) a été vérifiée au cours du premier chapitre (figures I.23, I.24 et I.27) .

Le sens de développement de la réaction (tableau III.1) et le choix du modèle (cf III.A.3.1) peuvent être confirmés par des observations microscopiques d'échantillons à différents stades de transformation. Celles-ci ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (M.E.T.) et les clichés III.22 à III.25 représentent les particules observées pour des degrés d'avancement de 0,06 (III.22), 0,2 (III.23) et 0,6 (III.24 et III.25), les échantillons étant calcinés dans les mêmes conditions ($p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = 667 \text{ Pa}$; $p_{\text{O}_2} = 6666 \text{ Pa}$). L'ensemble de ces clichés confirme de façon très nette que l'attaque des grains s'effectue par une germination en surface et que le développement de la réaction est interne. Pour un degré d'avancement faible ($\lambda = 0,06$, cliché III.22), on constate que l'attaque des particules est locale, c'est-à-dire que l'on n'est pas dans un cas de vitesse de croissance anisotrope avec formation d'une couche de produit autour des grains. De plus, toutes les particules ne sont pas dans le même état : par exemple, la particule située en bas et à droite du cliché III.23 n'est pas attaquée alors que la particule centrale comporte environ quatre zones en cours de transformation. Cette remarque justifie la généralisation du modèle de Mampel. A un degré d'avancement élevé ($\lambda = 0,6$), on remarque que la morphologie de la poudre initiale est conservée (cliché III.24). En effet, le modèle de Mampel suppose que les particules restent homothétiques. Cette observation permet notamment d'écarter le cas d'ex-nucléation, c'est-à-dire de petits grains de cérine formée, même si on constate la présence de certains amas extérieurs aux grains de la poudre initiale. Les grains obtenus sont poreux (cliché III.25), plus particulièrement sur leur pourtour extérieur. La porosité de la cérine formée est probablement liée aux dépôts gazeux de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone lors de la réaction.

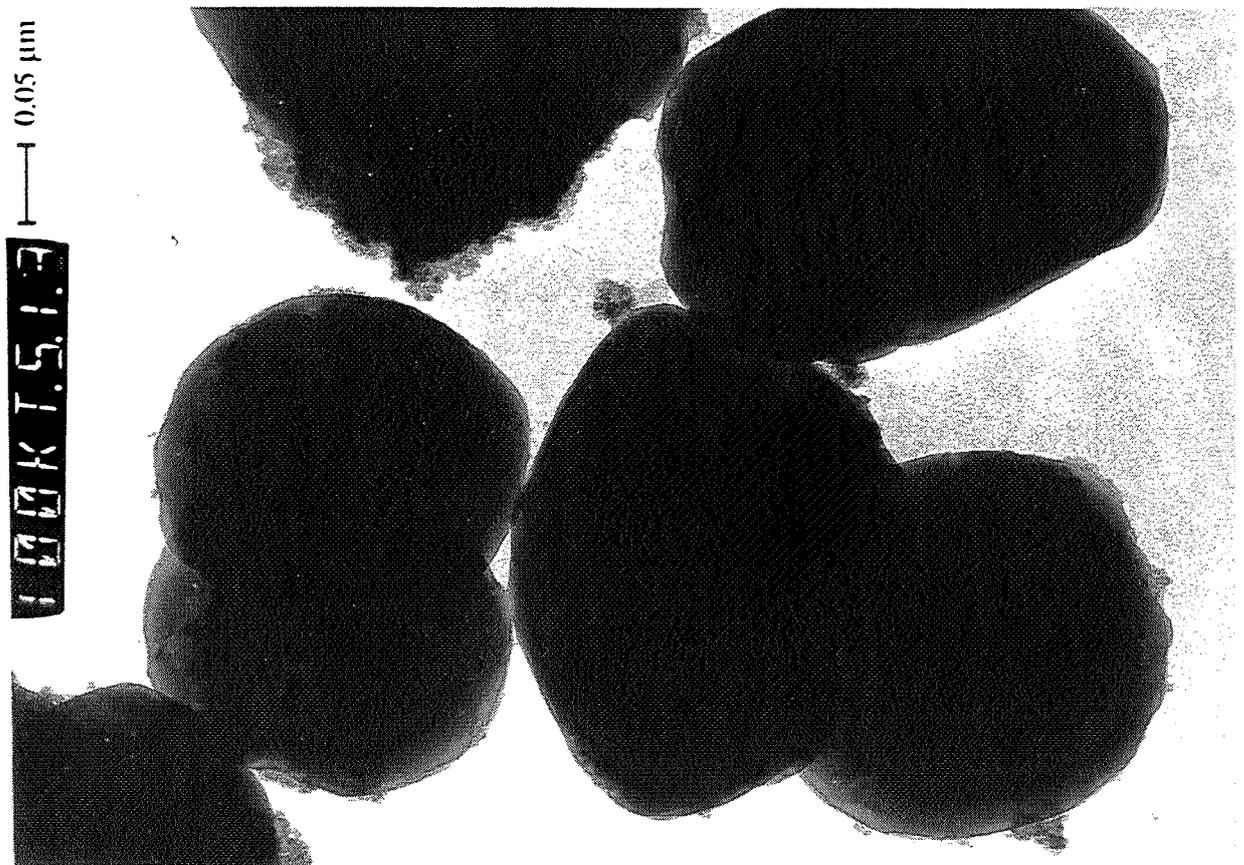
III.B.2.2) Choix du paramètre de modèle A : A faible ou A fort ?

La détermination du paramètre A à partir de la valeur du degré d'avancement au point d'inflexion conduit à deux valeurs possibles : A fort et A faible. La linéarité de la relation entre θ et t nous a fait opter pour la valeur A fort (cf III.A.3.3.1).

De plus, dans le cas particulier du solide PNC, les problèmes de vieillissement (cf I.5) sont le résultat de la germination qui peut donc se produire à température ambiante. Des petits grains d'oxyde sont effectivement mis en évidence sur les grains du solide initial (cliché I.25), mais aussi sous la forme d'une population de particules très fines (environ 5 nm, clichés I.25, III.22 à 25). La germination de la cérine est donc possible à la température ambiante, ce qui permet de supposer que la fréquence de germination est très élevée à la température choisie pour l'étude (220°C) et confirme le choix d'une valeur élevée du paramètre de modèle A.



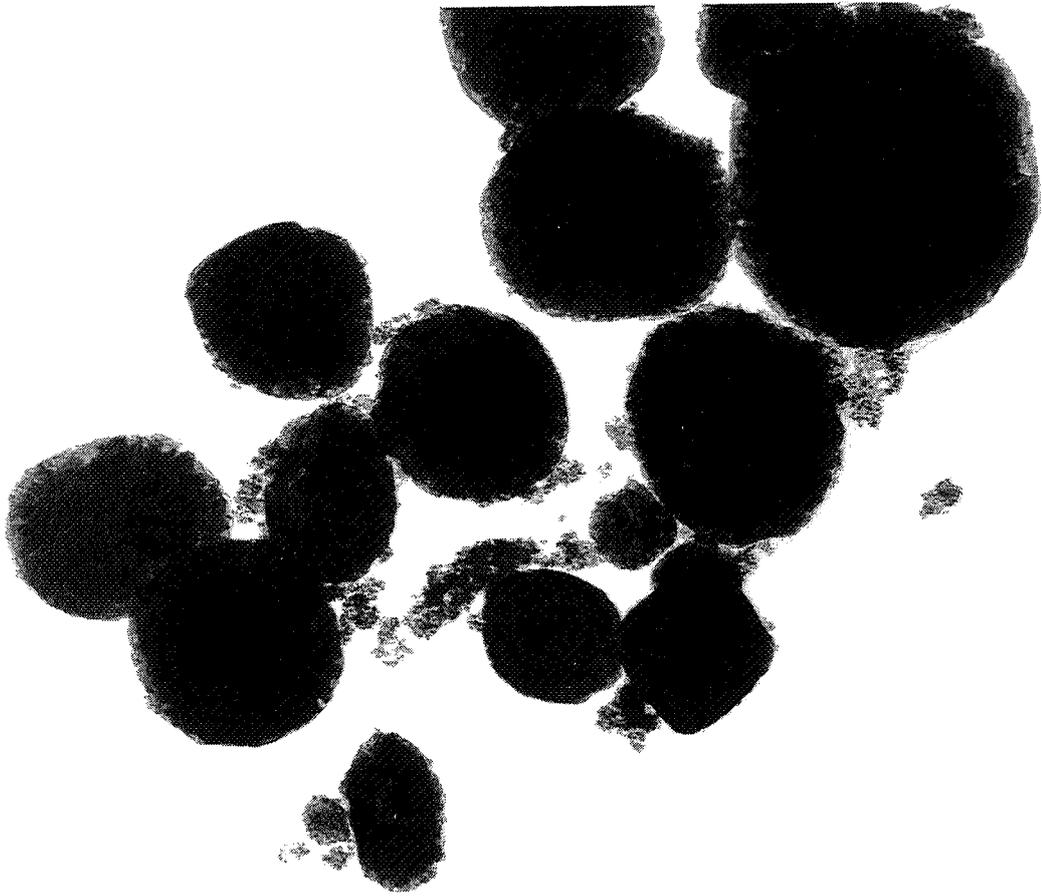
Cliché III.22 : Cliché M.E.T. du solide PNc en cours de tranformation $\lambda=0,06$
($p_{H_2O}=p_{CO_2}= 667$ Pa, $p_{O_2}= 6666$ Pa, 220°C).



Cliché III.23 : Cliché M.E.T. du solide PNc en cours de tranformation $\lambda=0,2$
($p_{H_2O}=p_{CO_2}= 667$ Pa, $p_{O_2}= 6666$ Pa, 220°C).

457K5849

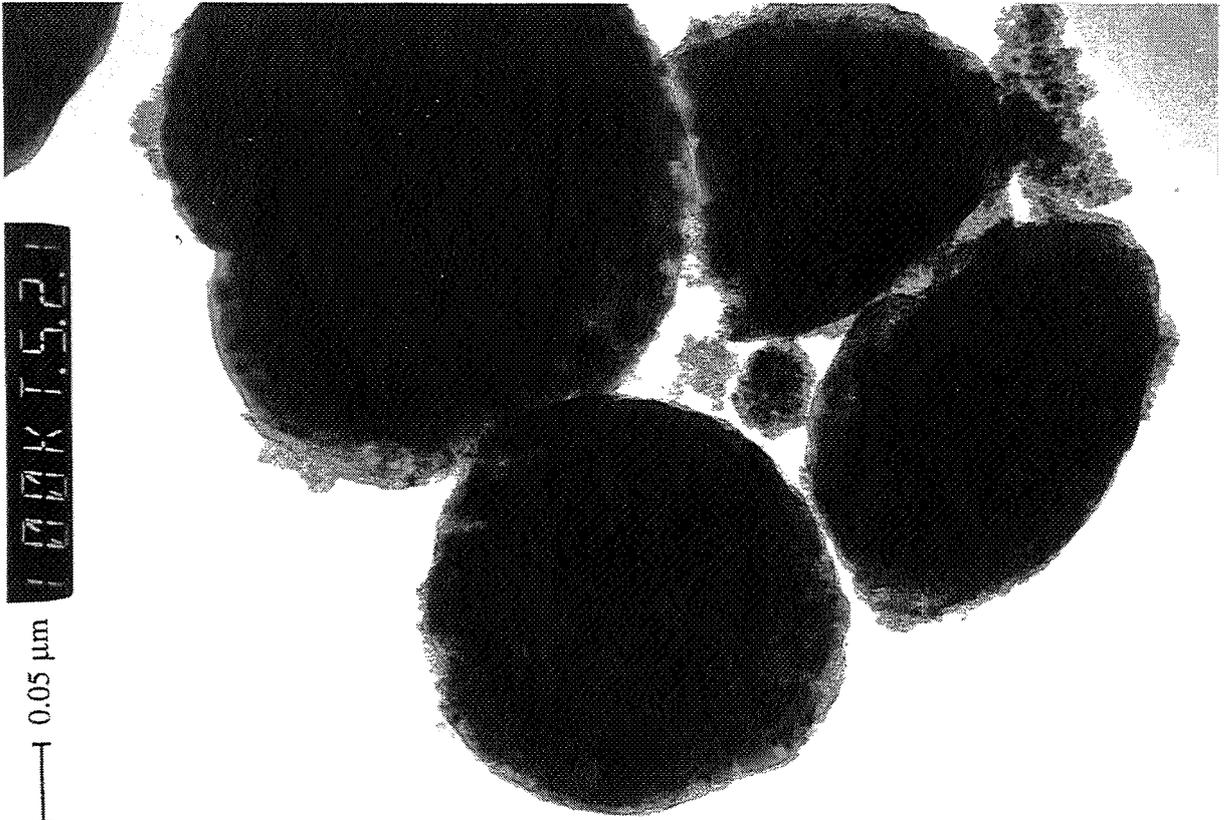
0.11 μm



Cliché III.24 : Cliché M.E.T. du solide PNc en cours de tranformation $\lambda=0,6$
($p_{\text{H}_2\text{O}}=p_{\text{CO}_2}= 667 \text{ Pa}$, $p_{\text{O}_2}= 6666 \text{ Pa}$, 220°C).

177K1521

0.05 μm



Cliché III.25 : Cliché M.E.T. du solide PNc en cours de tranformation $\lambda=0,6$
($p_{\text{H}_2\text{O}}=p_{\text{CO}_2}= 667 \text{ Pa}$, $p_{\text{O}_2}= 6666 \text{ Pa}$, 220°C).

III.B.2.3) Unicité de la réaction

Pour vérifier l'unicité de la réaction et s'assurer que seuls les phénomènes de germination et de croissance interviennent, nous avons appliqué le test d'unicité à partir de la méthode des décrochements (cf III.A.2.2) et contrôlé la teneur en nitrates de la cérine obtenue dans les conditions de l'étude cinétique.

III.B.2.3.1) Méthode des décrochements appliquée au test d'unicité de la réaction

Quatre décrochements ont été effectués à des instants différents (2100, 2700, 3600 et 4200 secondes), dans des conditions identiques. Les pressions partielles de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone sont fixées à 667 Pascal. La pression partielle d'oxygène est également fixée à 667 Pascal jusqu'à l'instant du décrochement, puis elle est augmentée jusqu'à 6667 Pascal. Ces essais sont réalisés à 220°C et les courbes cinétiques obtenues sont représentées sur la figure III.26.

Les valeurs du degré d'avancement au point de décrochement, les vitesses à droite et à gauche (figure III.10), et le rapport de ces deux vitesses sont rassemblés dans le tableau III.2.

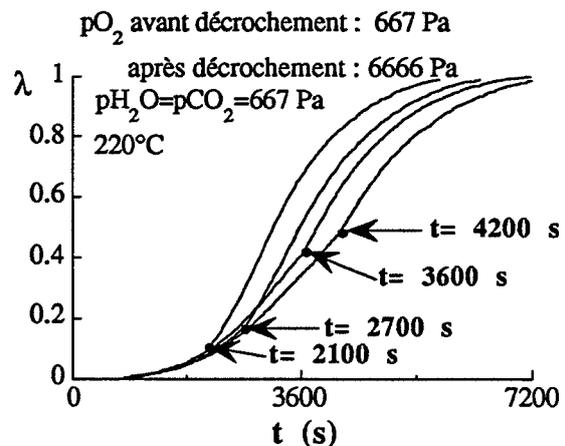


Figure III.26 : Application de la méthode des décrochements au test d'unicité de la réaction.

t décrochement (s)	λ à t décrochement	$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_d = \frac{rd}{n_0} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_g = \frac{rg}{n_0} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\frac{rd}{rg}$
2100	0,095	$3,68 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	2,18
2700	0,17	$3,11 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	1,59
3600	0,40	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	1,56
4200	0,48	$3,49 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	1,41

Tableau III.2 : Test d'unicité de la réaction à partir de la méthode des décrochements : détermination du rapport $\frac{rd}{rg}$ à différents instants.

Le rapport $\frac{rd}{rg}$ doit être indépendant du temps (cf III.A.2.2) si la vitesse résulte des seuls phénomènes de germination et de croissance. Les résultats du tableau III.2 montrent que ces rapports peuvent être considérés égaux aux instants 2700, 3600 et 4200 secondes. Néanmoins, en début de réaction ($t = 2100$ s, $\lambda = 0,095$), le rapport $\frac{rd}{rg}$ est différent, ce qui peut s'expliquer par la fin de la déshydratation du solide PNc, donc l'existence d'un terme supplémentaire dans l'expression de vitesse (III.1).

III.B.2.3.2) Teneur en nitrates de la cérine obtenue dans les conditions de l'étude cinétique

Nous avons vu, au cours de l'étude de l'évolution thermique, que les ions nitrate sont stabilisés en présence d'oxygène (cf II.3, figure II.23c) et restent en partie fixés sur la cérine jusqu'à 450°C. Une fraction de ces anions est cependant décomposée entre 180 et 230°C et participe à l'oxydation du cérium selon les réactions II.8 ou II.9 (cf II.4.2.1).

Dans les conditions de l'étude cinétique, il est donc nécessaire de vérifier que les nitrates sont inactifs et restent sur l'oxyde de cérium. Pour cela, les échantillons obtenus dans les conditions isothermes, sous atmosphère contrôlée, sont calcinés jusqu'à 700°C sous un balayage d'oxygène dans la thermobalance couplée au spectromètre de masse (cf annexe II). Une analyse semi-quantitative permet d'évaluer la teneur en nitrates, exprimée sous la forme du rapport de l'intensité surfacique du pic observé pour le signal de masse $m/e = 30$ de l'échantillon, à l'intensité de référence obtenue pour le solide initial.

Une série de résultats obtenus à partir du solide PN calciné à 180°C sous différentes pressions de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et d'oxygène est reportée dans le tableau III.3. On remarque que, quelles que soient les pressions partielles de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, pour une pression partielle d'oxygène "forte" égale à 6666 Pa, le rapport $I / I_{réf}$ est voisin de l'unité, ce qui signifie que les nitrates sont restés fixés sur la cérine à 180°C. Pour les pressions d'oxygène plus faibles, et notamment pour les fortes pressions de dioxyde de carbone, la teneur en anion est plus faible : les nitrates ont donc réagi lors de la calcination isotherme à 180°C.

Dans les conditions de l'étude cinétique, c'est-à-dire pour la transformation isotherme à 220°C du solide PNc, les échantillons recueillis dans les conditions les plus favorables à l'action des nitrates (faibles pressions d'oxygène et de vapeur d'eau, forte pression de dioxyde de carbone) donnent les résultats du tableau III.4. Le rapport $I / I_{réf}$ est à peu près égal à l'unité, donc les nitrates n'interviennent pas dans l'oxydation du cérium pour les domaines de pressions étudiés.

Pressions partielles (Pa)			I / I _{réf}
H ₂ O	CO ₂	O ₂	
266	266	6666	1, 07
2666	266	6666	0, 98
266	6666	6666	0, 94
2666	6666	6666	0, 96
266	266	666	1, 1
2660	266	666	0, 67
266	6666	666	0, 34
2666	6666	666	0, 53

Tableau III.3 : Teneur relative en nitrates (I / I_{réf}) sur des échantillons du solide PN calcinés à 180°C sous atmosphère contrôlée.

Pressions partielles (Pa)			I / I _{réf}
H ₂ O	CO ₂	O ₂	
666	2 666	666	0, 98
666	5 333	666	1, 04

Tableau III.4 : Teneur relative en nitrate (I / I_{réf}) sur des échantillons du solide PNC calcinés à 220°C sous atmosphère contrôlée.

III.B.3) Application de la méthode expérimentale des décrochements à la détermination des variations de la vitesse spécifique de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques : $v(P_i)$, à 220°C

III.B.3.1) Variation de v en fonction de la pression d'oxygène

Les expériences ont été réalisées sous des pressions de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone constantes et égales à 667 Pascal. La pression initiale d'oxygène est fixée à 667 Pascal jusqu'au temps du décrochement ($t_0 = 1$ h), correspondant à un degré d'avancement d'environ 0,24. A cet instant, on fait brutalement varier la pression d'oxygène. Les courbes cinétiques obtenues sont représentées sur la figure III.27. Celles-ci mettent en évidence des problèmes de reproductibilité, puisque les débuts des courbes entre les instants 0 et 3600 secondes ne sont pas confondus. Par conséquent, la surface interfaciale $S_I(P_{H_2O}^0, P_{CO_2}^0, P_{O_2}^0, t_0)$ à l'instant du décrochement, ramenée au nombre initial de moles n_0 , n'est pas rigoureusement égale d'une expérience à l'autre, ce qui entraîne une erreur pour la détermination des variations de la vitesse spécifique de croissance. Néanmoins, si l'écart dû à la reproductibilité est faible et si les variations de la vitesse spécifique de croissance sont importantes, cette erreur est négligeable. Les variations $v(pO_2)$ à la constante $\frac{S_I}{n_0}$ près sont

représentées par la grandeur $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{1h}$ et reportées sur la figure III.28

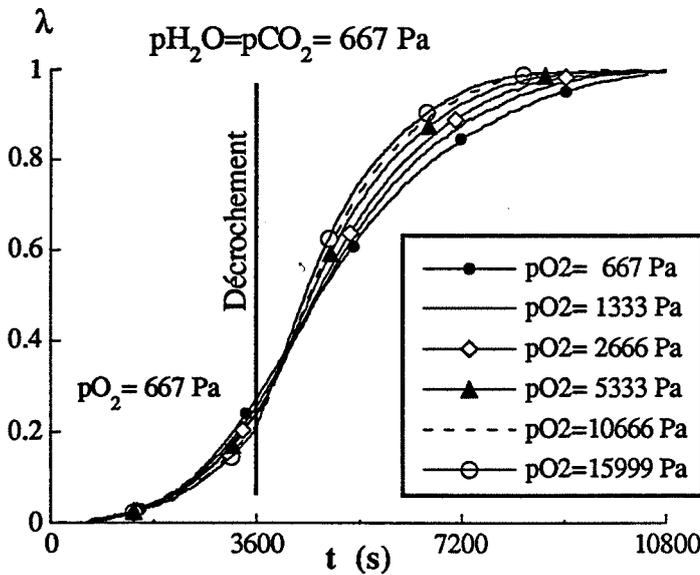


Figure III.27 : Courbes cinétiques obtenues avec un décrochement de la pression partielle d'oxygène.

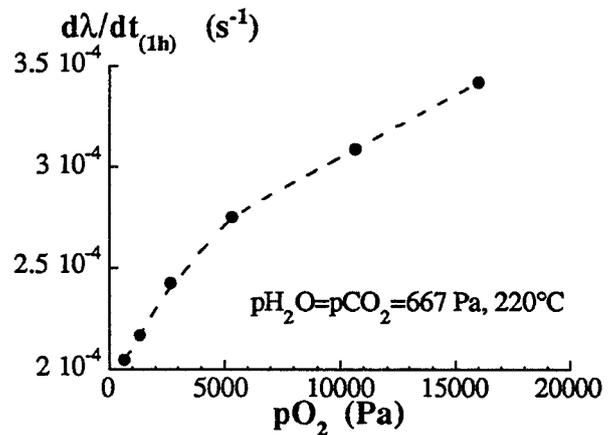


Figure III.28 : Variations, à une constante près, de la vitesse spécifique de croissance de la cérine en fonction de la pression partielle d'oxygène.

III.B.3.2) Variation de v en fonction de la pression de dioxyde de carbone

On procède de façon analogue. Dans ce cas, les pressions de vapeur d'eau et d'oxygène sont respectivement fixées à 667 Pa et 400 Pa. La pression initiale de dioxyde de carbone est de 267 Pa. Le décrochement est effectué à l'instant $t_0 = 28$ min correspondant à un degré d'avancement égal à 0,28 et les pressions de dioxyde de carbone fixées sont comprises entre 267 et 5333 Pascal. Les courbes cinétiques correspondantes sont représentées sur la figure III.29. Celles-ci sont très reproductibles jusqu'à l'instant du décrochement. Les variations

$v(pCO_2)$ représentées par la grandeur $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{28min}$ sont reportées sur la figure III.30.

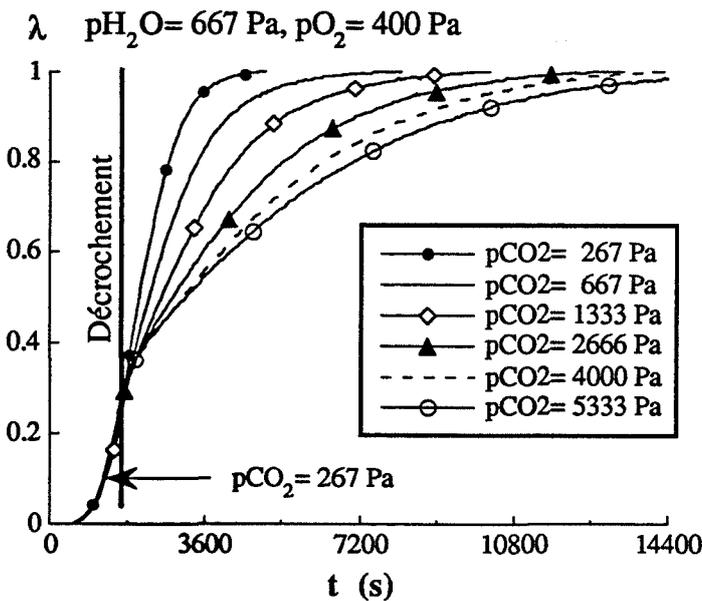


Figure III.29 : Courbes cinétiques obtenues avec un décrochement de la pression partielle de dioxyde de carbone.

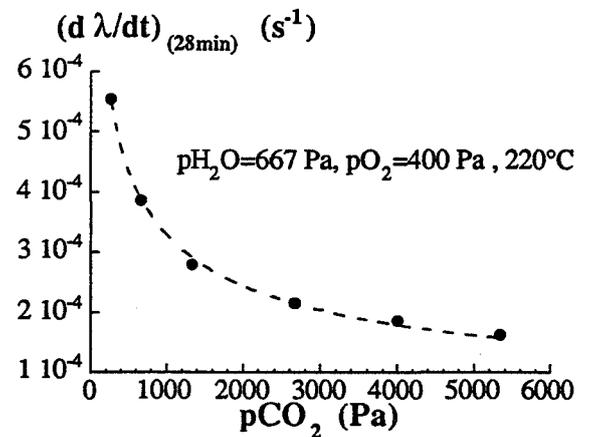


Figure III.30 : Variations, à une constante près, de la vitesse spécifique de croissance de la cérine en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone.

III.B.3.3) Influence de la pression de vapeur d'eau ?

L'influence de la pression de la vapeur d'eau n'a pas pu être étudiée par la méthode des décrochements pour une raison expérimentale. La pression de vapeur d'eau est établie à partir d'un ballon d'eau thermorégulé (cf annexe II). Pour effectuer les décrochements, la thermobalance a été équipée d'un second ballon d'eau contrôlé par une régulation indépendante du premier, ce qui permet de fixer une température et donc une pression différente. Il suffit, a priori, d'effectuer une commutation de chacune des vannes reliant les ballons à la thermobalance (fermeture de l'une, ouverture de l'autre) pour changer la pression de vapeur d'eau. Pratiquement, quel que soit le sens dans lequel on effectue le décrochement (pression croissante ou décroissante), la pression de vapeur d'eau n'évolue que très lentement, et même après une ou deux heures, la nouvelle pression d'équilibre n'est pas atteinte. Ce phénomène peut s'expliquer par une diffusion gazeuse très lente de la vapeur d'eau. La méthode des décrochements ne peut donc pas être appliquée pour étudier l'effet de ce gaz.

III.B.3.4) Conclusion sur la méthode des décrochements

Cette méthode nous a permis de déterminer les variations de la vitesse spécifique de croissance en fonction des pressions d'oxygène et de dioxyde de carbone et montre respectivement les effets accélérateur et ralentisseur de ces deux gaz.

Pour que cette méthode soit précise, il est nécessaire que les variations de vitesse soient suffisamment importantes dans les domaines de valeurs des contraintes physico-chimiques fixées expérimentalement. De plus, la valeur de ces contraintes doit pouvoir être modifiée quasi-instantanément. La détermination de la vitesse étant effectuée en un seul point de la courbe cinétique, les expériences doivent être parfaitement reproductibles.

III.B.4) Calcul de v et γ : application du modèle de Mampel généralisé

III.B.4.1) Variations de v et γ en fonction de la pression d'oxygène

Pour étudier l'influence de l'oxygène, les pressions de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone ont été fixées à 667 Pascal. Le domaine de pression d'oxygène couvert est compris entre 667 et 18665 Pascal; quelques courbes cinétiques sont représentées sur la figure III.31. Elles confirment de façon très nette l'effet accélérateur de l'oxygène, la durée de la transformation étant comprise entre trois heures et une heure et demie selon la valeur de la pression partielle fixée.

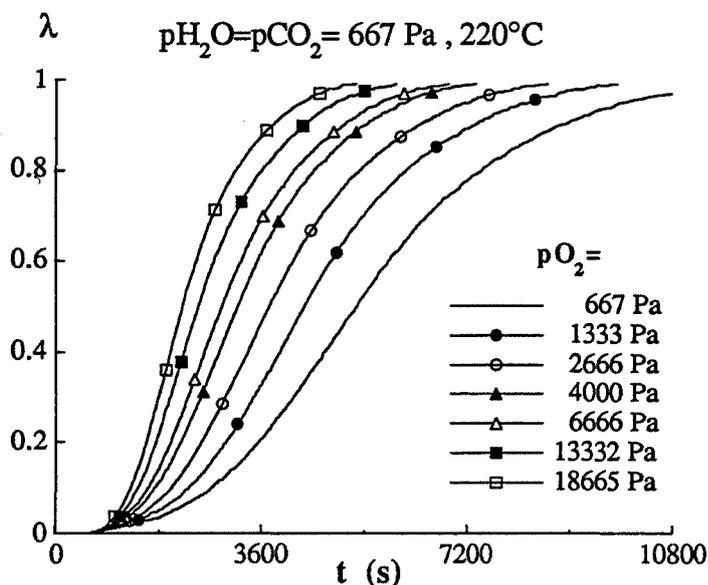


Figure III.31 : Courbes cinétiques : effet de la pression partielle d'oxygène.

Les courbes de vitesse réduite issues du modèle $\omega_{\text{mod}}(\lambda)$ et de l'expérience $\omega_{\text{exp}}(\lambda)$ permettant la détermination de la valeur de A et les courbes représentatives de la relation entre θ et t à partir desquelles on calcule la vitesse spécifique de croissance v sont données sur les figures III.32 et III.33 pour deux pressions d'oxygène (667 et 13332 Pa). On remarque que la concordance entre les courbes de vitesse réduite théoriques et expérimentales est

relativement bonne, plus particulièrement pour la fin des courbes ($\lambda > 0,4$). Le faible écart entre le début des courbes peut néanmoins s'expliquer de deux façons :

- nous avons vu (cf III.B.1.1.3) que l'échantillon n'est pas complètement déshydraté à l'instant t_0 ($\lambda = 0$) et le début de la courbe cinétique correspond au début de transformation de l'hydroxycarbonate en cérine et à la fin de la déshydratation.

- le solide PNc contient initialement des germes d'oxyde ce qui modifie son comportement, et de plus, il est probable que des germes continuent de se former pendant l'étape de déshydratation.

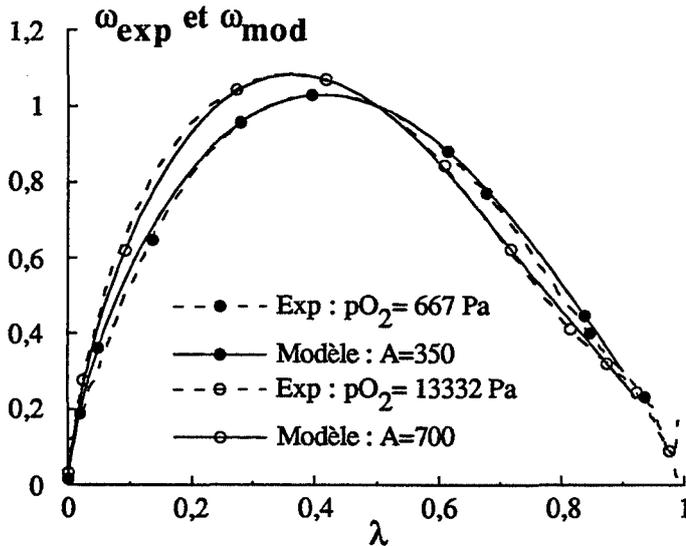


Figure III.32 : Courbes de vitesse réduite expérimentales et théoriques (Mampel généralisé) : $p_{H_2O}=p_{CO_2}=667$ Pa, 220°C .

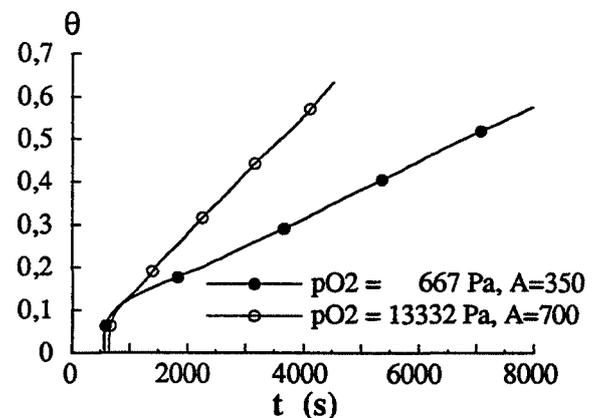


Figure III.33 : Relation entre θ et t pour les deux expériences de la figure III.32.

Les expériences n'étant pas parfaitement reproductibles, plusieurs essais ont été effectués dans les mêmes conditions. L'ensemble des résultats obtenus à partir de l'expérience (degré d'avancement au point d'inflexion λ_i) et de la modélisation géométrique (paramètre A, valeurs de v et γ) est reporté dans le tableau III.5. La valeur du paramètre A augmente lorsque

la pression d'oxygène varie de 667 à 10665 Pascal. Cette variation indique que le rapport $\frac{\gamma}{v}$ n'est pas constant donc que les vitesses spécifiques de germination et de croissance ne suivent pas la même loi de variation en fonction de la pression d'oxygène, ce qui indique des régimes réactionnels différents. Les courbes représentatives des lois $v(p_{O_2})$ et $\gamma(p_{O_2})$ sont données respectivement sur les figures III.34 et III.35. Un ajustement de ces courbes par une fonction puissance montre effectivement que la croissance suit approximativement une loi en $P_{O_2}^{1/4}$ alors que la germination varie selon une loi en $P_{O_2}^{1/2}$. Ces deux lois constituent toutefois uniquement une approche mathématique et n'ont a priori aucune signification physique.

L'incertitude sur les valeurs des vitesses spécifiques, due en partie aux problèmes de reproductibilité et à la détermination du paramètre de modèle A sera discutée dans le paragraphe III.B.4.5. Un étalonnage de l'échelle des temps permettant de définir l'instant zéro

réel de la transformation peut être effectuée à partir de la relation entre θ et t et sera exposée dans le paragraphe III.B.4.4.

pO_2 (Pa)	λ_i	paramètre de modèle A	v (mole.m ⁻² .s ⁻¹)	γ (germes.m ⁻² .s ⁻¹)
667	0,410	350	6,28 10 ⁻⁷	6,2 10 ⁺⁹
	0,410	350	6,11 10 ⁻⁷	6,0 10 ⁺⁹
1333	0,404	400	7,53 10 ⁻⁷	8,5 10 ⁺⁹
	0,406	400	7,26 10 ⁻⁷	8,2 10 ⁺⁹
2666	0,397	450	8,63 10 ⁻⁷	10,9 10 ⁺⁹
	0,397	450	8,19 10 ⁻⁷	10,4 10 ⁺⁹
	0,395	450	8,95 10 ⁻⁷	11,4 10 ⁺⁹
4000	0,392	500	9,55 10 ⁻⁷	13,5 10 ⁺⁹
	0,386	500	10,24 10 ⁻⁷	14,4 10 ⁺⁹
5333	0,375	550	11,23 10 ⁻⁷	17,4 10 ⁺⁹
	0,376	550	9,77 10 ⁻⁷	15,2 10 ⁺⁹
	0,372	550	10,10 10 ⁻⁷	15,7 10 ⁺⁹
6666	0,369	600	11,07 10 ⁻⁷	18,7 10 ⁺⁹
	0,370	600	11,75 10 ⁻⁷	19,9 10 ⁺⁹
10 665	0,350	700	12,42 10 ⁻⁷	24,5 10 ⁺⁹
13 332	0,354	700	13,08 10 ⁻⁷	25,8 10 ⁺⁹
15 999	0,351	700	14,95 10 ⁻⁷	29,5 10 ⁺⁹
18 665	0,360	700	15,33 10 ⁻⁷	30,3 10 ⁺⁹

Tableau III.5 : Détermination de v et γ à 220°C, en fonction de la pression d'oxygène, par la modélisation géométrique ($P_{H_2O} = P_{CO_2} = 667$ Pa).

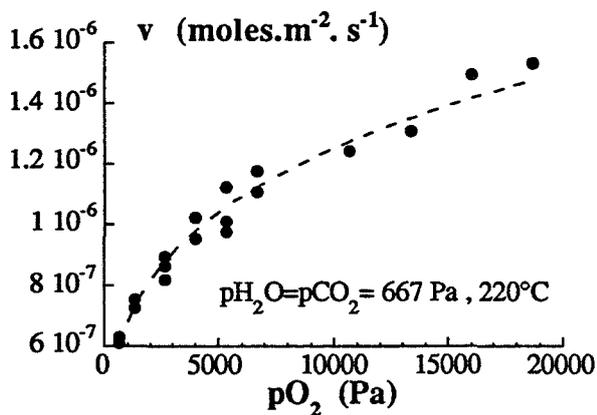


Figure III.34 : Variations de la vitesse spécifique de croissance de la cérine en fonction de la pression partielle d'oxygène.

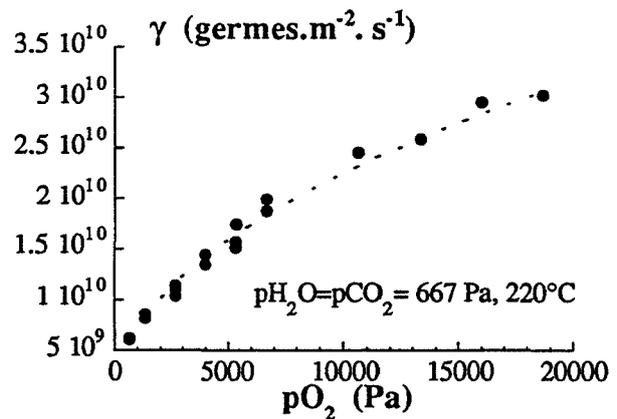


Figure III.35 : Variations de la fréquence de germination de la cérine en fonction de la pression partielle d'oxygène.

III.B.4.2) Variations de v et γ en fonction de la pression de vapeur d'eau

Les pressions de dioxyde de carbone et d'oxygène ont été fixées à 667 Pascal et la pression de vapeur d'eau varie de 267 à 10666 Pascal. Les courbes cinétiques représentées sur la figure III.36 montrent l'effet accélérateur de la vapeur d'eau sur la transformation de l'hydroxycarbonate. Comme dans le cas de l'oxygène, la détermination du paramètre A est effectuée par la comparaison des courbes de vitesse réduites théoriques et expérimentales. Pour des pressions comprises entre 267 et 1333 Pascal, la concordance entre ces courbes est relativement bonne et l'on peut calculer la vitesse spécifique de croissance et la fréquence de germination (tableau III.6).

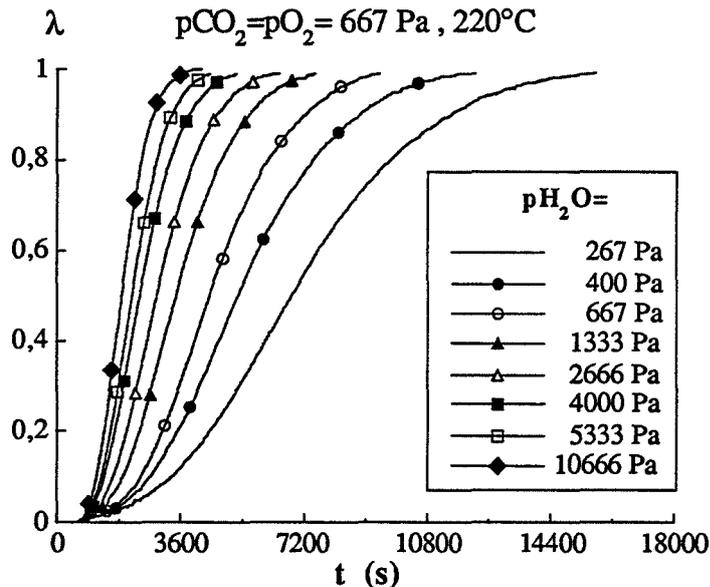


Figure III.36 : Courbes cinétiques : effet de la pression partielle de vapeur d'eau.

p_{H_2O} (Pa)	λ_i	Paramètre de modèle A	v (mole.m ⁻² .s ⁻¹)	γ (germes.m ⁻² .s ⁻¹)
267	0,418	320	$4,58 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^9$
333	0,415	330	$5,88 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^9$
400	0,404	380	$6,04 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^9$
667	0,404	380	$7,64 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^9$
1000	0,409	350	$9,47 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^9$
1333	0,402	380	$10,01 \cdot 10^{-7}$	$10,7 \cdot 10^9$

Tableau III.6 : Détermination de v et γ à 220°C en fonction de la pression de vapeur d'eau, par la modélisation géométrique ($p_{CO_2}=p_{O_2}=667$ Pa).

Cependant, pour des pressions plus élevées de la vapeur d'eau ($2000 \text{ Pa} \leq p_{H_2O} \leq 10666 \text{ Pa}$), la valeur de A étant choisie par la position du point d'inflexion, les courbes de vitesse réduite expérimentales se situent au dessus des courbes issues du modèle (figure III.37), ce qui signifie que la vitesse absolue expérimentale est plus élevée que celle qui est prévue par le modèle.

Les courbes thermogravimétriques (figure III.38) montrent que la perte de masse initiale, correspondant à la déshydratation de l'échantillon est constante ($\approx 2,5\%$) pour les expériences réalisées sous une pression de vapeur d'eau inférieure ou égale à 1333 Pascal. Pour des pressions supérieures, elle augmente régulièrement et représente environ 4% lorsque la pression vaut 5333 Pascal. La pression de vapeur d'eau influence la pré-étape de déshydratation du solide et le taux de déshydratation à l'instant t_0 ($\lambda = 0$) augmente avec la pression. Pour expliquer que la vitesse absolue de la transformation de l'hydroxycarbonate est ensuite plus élevée, on peut penser que la déshydratation active le phénomène de germination. Cette hypothèse expliquerait également le phénomène de vieillissement naturel du solide à l'air ambiant (cf I.5).

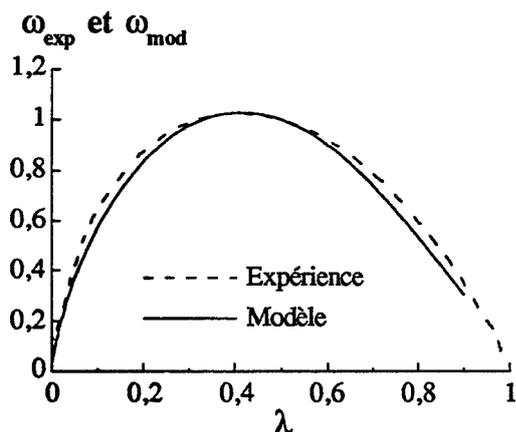


Figure III.37 : Courbes de vitesse réduite expérimentale ($p_{H_2O}=5333$ Pa, $p_{CO_2}=p_{O_2}=667$ Pa) et théorique (Mampel généralisé : $A=350$).

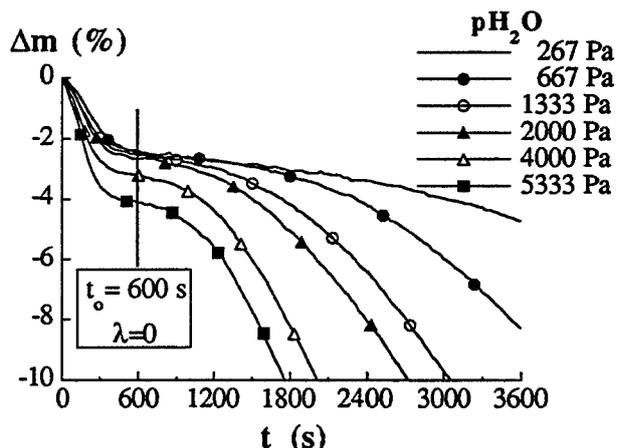


Figure III.38 : Courbes thermogravimétriques : influence de la vapeur d'eau sur l'étape de déshydratation.

L'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau est donc limitée au domaine 267 - 1333 Pascal. Les variations de la vitesse spécifique de croissance et de la fréquence de germination sont représentées respectivement sur les figures III.39 et III.40.

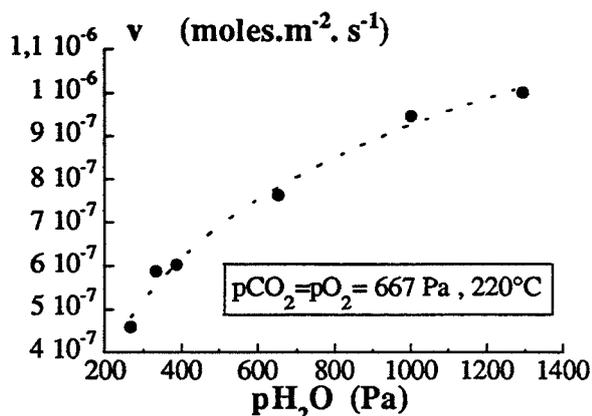


Figure III.39 : Variations de la vitesse spécifique de croissance de la cérine en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

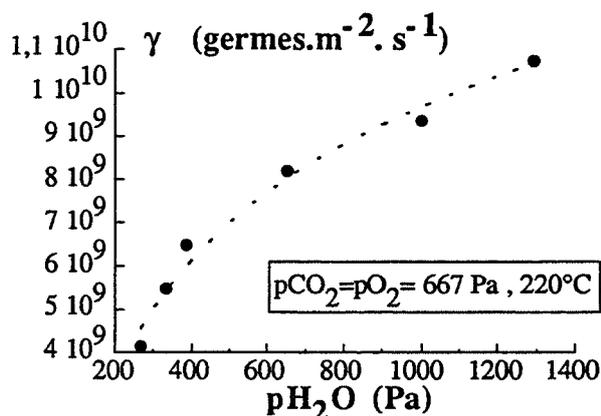


Figure III.40 : Variations de la fréquence de germination de la cérine en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

III.B.4.3) Variations de v et γ en fonction de la pression de dioxyde de carbone

Les courbes cinétiques obtenues pour des pressions de dioxyde de carbone comprises entre 267 et 5333 Pascal, les pressions de vapeur d'eau et d'oxygène étant fixées à 667 Pascal, sont représentées sur la figure III.41. Elles confirment l'effet ralentisseur du dioxyde de carbone, mis en évidence par la méthode des décrochements. La pression maximale de dioxyde de carbone fixée est limitée à 5333 Pascal car nous avons vu, que pour des pressions supérieures, l'oxydation du cérium par les ions nitrate peut ne plus être négligeable (cf III.B.2.3.2). On vérifie effectivement que, pour une pression égale à 13332 Pa, la courbe de vitesse réduite expérimentale ne peut pas être ajustée par le modèle (figure III.42). La valeur expérimentale du degré d'avancement au point d'inflexion vaut environ 0.532 alors que la valeur maximale pour le modèle de Mampel généralisé est de 0,521 lorsque le paramètre de modèle A vaut 30 (figure III.14).

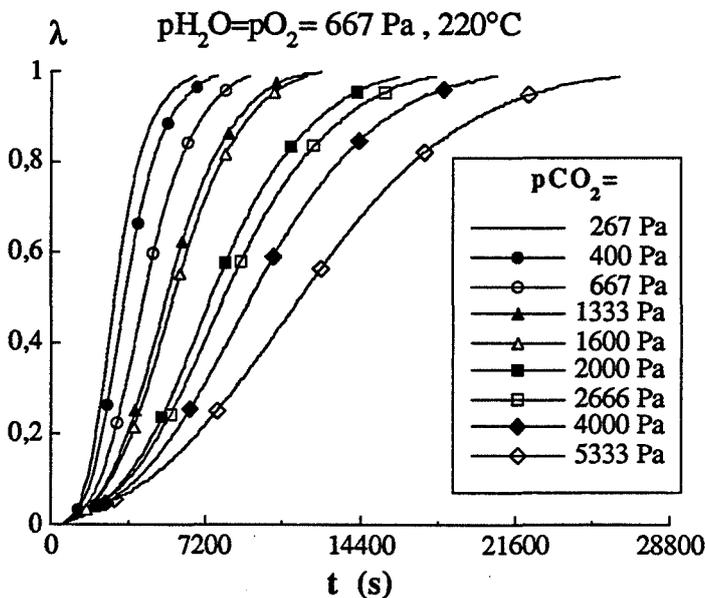


Figure III.41 : Courbes cinétiques : effet de la pression partielle de dioxyde de carbone.

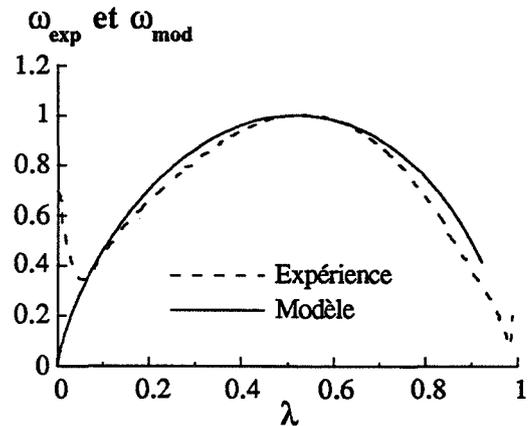


Figure III.42 : Courbes de vitesse réduite expérimentale ($p_{H_2O}=p_{O_2}=667$ Pa, $p_{CO_2}=13332$ Pa) et théorique (Mampel généralisé : $A=30$).

Pour le domaine de pressions de 267 à 5333 Pascal, les courbes de vitesse réduite expérimentales correspondent à celles issues du modèle. Les valeurs des vitesses calculées dans les différentes conditions sont reportées dans le tableau III.7 et leurs variations sont représentées sur les figures III.43 et III.44.

$p\text{CO}_2$ (Pa)	λ_i	Paramètre de modèle A	v ($\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	γ ($\text{germes.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
267	0,424	300	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$10,3 \cdot 10^{+9}$
400	0,419	320	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{+9}$
667	0,416	350	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{+9}$
1333	0,422	300	$6,13 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{+9}$
1600	0,434	250	$5,80 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{+9}$
2000	0,439	230	$4,16 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{+9}$
2666	0,441	230	$3,77 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{+9}$
	0,435	250	$4,29 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{+9}$
4000	0,462	160	$2,63 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{+9}$
	0,460	160	$3,34 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{+9}$
5333	0,474	128	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{+9}$

Tableau III.7 : Détermination de v et γ à 220°C en fonction de la pression de dioxyde de carbone par la modélisation géométrique ($p\text{H}_2\text{O}=p\text{O}_2=667$ Pa).

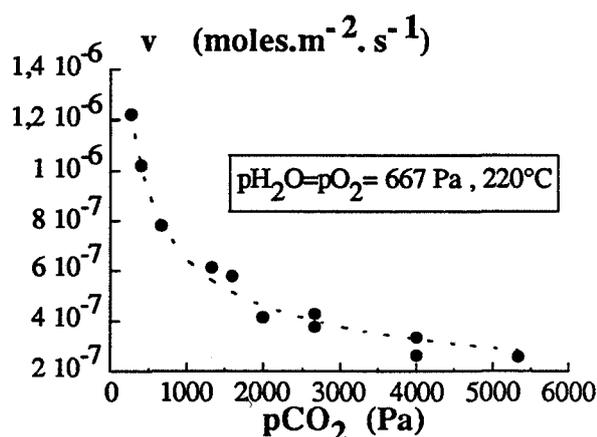


Figure III.43 : Variations de la vitesse spécifique de croissance de la cérine en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone.

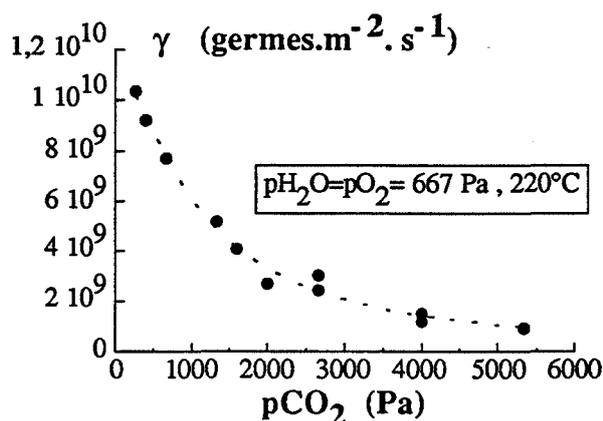


Figure III.44 : Variations de la fréquence de germination de la cérine en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone.

III.B.4.4) Etalonnage de l'échelle des temps : définition de l'instant zéro de la transformation

Un étalonnage de l'échelle des temps est possible grâce à la relation (III.10) entre le temps expérimental t et le temps réduit θ défini par le modèle. Nous rappelons que le temps initial expérimental ($t = 0$) correspond à l'instant où l'échantillon est mis en température. Le temps noté t_0 (figure III.20), correspondant à un degré d'avancement nul constitue l'instant à partir duquel on suppose que la perte de masse est imputable à la réaction, c'est-à-dire à la transformation de l'hydroxycarbonate en cérine. Dans le modèle, l'instant ($\theta = 0$) correspond au début de la transformation à partir d'un solide non transformé, c'est-à-dire à l'apparition du premier germe. Les courbes cinétiques réduites $\lambda(\theta)$ (figure III.45) issues du modèle de Mampel généralisé possèdent une période de germination pendant laquelle le degré d'avancement est nul, ou plus exactement négligeable. En effet, la notion de degré

d'avancement nul dépend de la précision que l'on accorde aux calculs : cette grandeur sera considérée nulle si elle est inférieure à 10^{-4} . Ce laps de temps correspond à la période pendant laquelle les germes se forment mais sont trop petits pour être détectés. On note θ_0 le temps réduit correspondant. La relation entre θ et t étant déterminée à partir des valeurs des courbes cinétiques $\lambda(\theta)$ et $\lambda(t)$ pour un degré d'avancement donné (tableau III.8), le temps réduit θ_0 correspond approximativement au temps expérimental t_0 et la relation $\theta(t)$ ne peut être établie que pour des valeurs de t supérieures à t_0 et donc des valeurs de θ supérieures à θ_0 (figure III.46). L'extrapolation de la droite obtenue permet de déterminer la grandeur notée $t(\theta=0)$ correspondant à un temps réduit nul. Cette grandeur représente l'instant zéro de la transformation, c'est-à-dire le temps expérimental fictif correspondant à l'apparition du premier germe. Les valeurs $t(\theta=0)$ obtenues à partir des courbes $\theta(t)$ pour les différentes conditions expérimentales sont reportées dans les tableaux III.9 a, b et c.

θ	λ	t (s)
0.006	0.0000	
0.013	0.0000	
0.019	0.0000	
0.025	0.0000	
0.032	0.0000	
0.038	0.0001	564.5
0.044	0.0002	569.3
0.051	0.0003	574.0
0.057	0.0005	583.5
...

Tableau III.8 : Relation entre le temps réduit θ (Mampel généralisé, $A=350$) et le temps expérimental t ($p_{H_2O}=p_{CO_2}=p_{O_2}=667$ Pa).

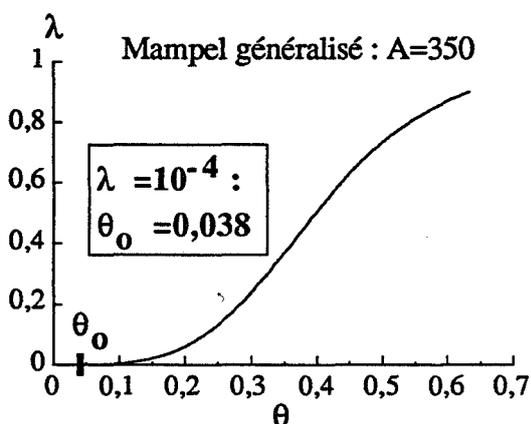


Figure III.45 : Courbe cinétique théorique possédant une période de germination.

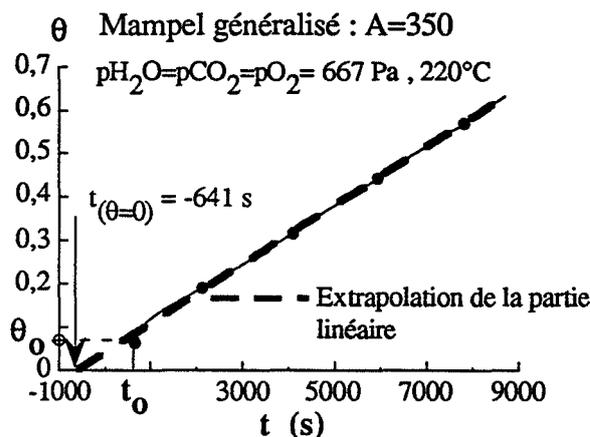


Figure III.46 : Extrapolation de la relation linéaire entre le temps réduit θ et le temps expérimental t .

On remarque que la grandeur $t(\theta=0)$ est très sensible aux écarts de reproductibilité (tableau III.9a), ce qui est logique compte tenu de sa détermination à partir des courbes cinétiques $\lambda(t)$. Néanmoins, nous ne nous intéressons pas à la valeur absolue de cette grandeur, mais à son signe et à ses variations avec les contraintes physico-chimiques. Pour la plupart des expériences, l'instant zéro est négatif et donc fictif. L'étalonnage de l'échelle des temps peut être schématisée par la figure III.47.

P_{O_2} (Pa)	$t_{(\theta=0)}$ (s)
667	- 641
	- 808
1333	- 438
	- 547
2666	- 341
	- 351
	- 300
4000	- 238
	- 187
5333	- 76
	- 191
	- 170
6666	- 96
	- 2
10665	- 4
13332	+ 40
13999	+ 117
18665	+ 115

P_{H_2O} (Pa)	$t_{(\theta=0)}$ (s)
267	- 1476
333	- 1045
400	- 792
667	- 356
1000	- 352
1333	- 196

b) $P_{CO_2} = P_{O_2} = 667$ Pa, 220°C

P_{CO_2} (Pa)	$t_{(\theta=0)}$ (s)
267	- 151
400	- 279
667	- 477
1333	- 950
1600	- 1221
2000	- 2291
2666	- 2682
	- 2136
4000	- 5186
	- 3745
5333	- 6254

c) $P_{H_2O} = P_{O_2} = 667$ Pa, 220°C

a) $P_{H_2O} = P_{CO_2} = 667$ Pa, 220°C

Tableaux III.9 : Valeurs de $t_{(\theta=0)}$ obtenues à partir des courbes $\theta(t)$ pour différentes valeurs des paramètres p_{H_2O} , p_{CO_2} , p_{O_2} .

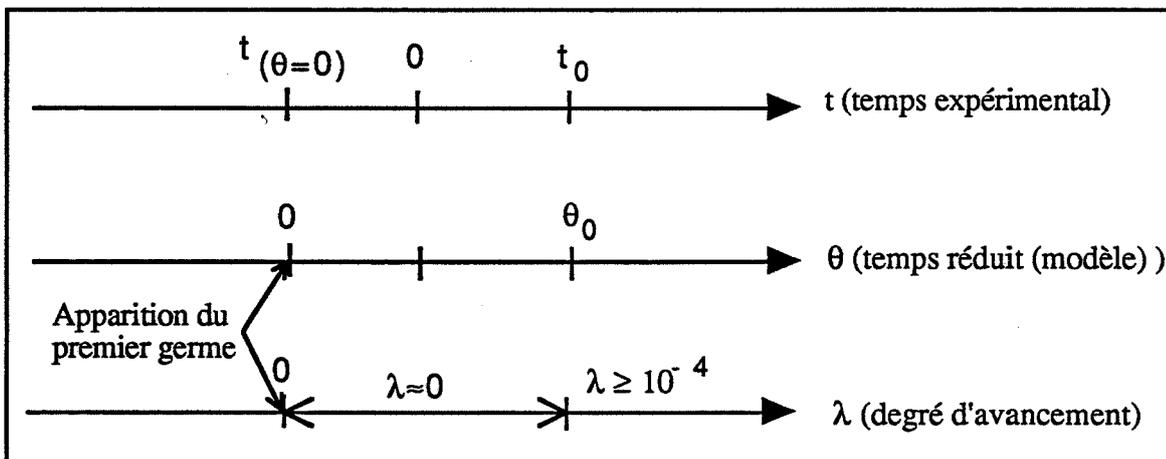


Figure III.47 : Etalonnage de l'échelle des temps

Un instant zéro $t_{(\theta=0)}$ négatif signifie et confirme que le solide initial contient déjà des germes à l'instant expérimental ($t = 0$). Appelons Ng_0 le nombre de germes à cet instant. Le temps $t_{(\theta=0)}$, pris en valeur absolue, représente alors le temps nécessaire pour former Ng_0 germes à partir d'un solide n'en possédant pas encore, dans les conditions particulières de l'expérience considérée. Dans le cas où la vitesse spécifique de germination augmente avec la valeur de la contrainte physico-chimique considérée (pressions d'oxygène et de vapeur d'eau),

il est donc logique que le temps $t(\theta=0)$ diminue (en valeur absolue, tableau III.9a et b). Dans le cas contraire (pression de dioxyde de carbone), le temps nécessaire pour former Ng_0 germes est de plus en plus long (tableau III.9c). Pour les fortes pressions d'oxygène (tableau III.9a), ce temps devient positif. Cela signifie que le nombre de germes qui apparaissent à l'instant ($\theta = 0$), d'après le modèle, est supérieur au nombre de germes Ng_0 existant sur le solide à l'instant ($t = 0$).

Dans le cas d'un solide initial exempt de germes, le temps $t(\theta=0)$, ne peut être que positif ou nul. S'il est positif, il est alors représentatif d'une période de latence vraie (37c) définie comme la période qui précède l'apparition du premier germe. Dans le cas d'une réaction gaz-solide ou d'une décomposition, il est probable qu'elle corresponde au temps nécessaire pour que la concentration superficielle des défauts destinés à constituer le germe atteigne une valeur critique.

L'ensemble des interprétations effectuées dans ce paragraphe suppose que l'étape de déshydratation entre les instants 0 et t_0 ne perturbe pas le phénomène de germination.

III.B.4.5) Précision des valeurs des vitesses spécifiques

III.B.4.5.1) Vieillissement du solide, reproductibilité

III.B.4.5.1.1) Vieillissement du solide

Les modèles de germination-croissance supposent que le solide réactif est exempt de germes, ce qui n'est pas le cas du solide PNC. La transformation thermique, et les courbes cinétiques sont dépendantes de l'histoire du solide, donc de son état initial au début de la réaction, et plus particulièrement du nombre de germes qu'il contient. Nous avons vu que le solide PNC vieillit à température ambiante, c'est-à-dire que le nombre et/ou la taille des germes augmentent, d'où les conditions de stockage pour stopper cette évolution (cf I.5).

Les expériences ont été effectuées en trois séries correspondant à l'étude des trois contraintes physico-chimiques (p_{H_2O} , p_{CO_2} , p_{O_2}). La comparaison des vitesses spécifiques (tableau III.10) déterminées dans des conditions identiques, les pressions des trois gaz étant fixées à 667 Pascal, pour chacune des trois séries révèle un écart important de l'ordre de 20% entre la série "oxygène" et les séries "vapeur d'eau" et "dioxyde de carbone".

Série d'expériences	v (mole.m ⁻² .s ⁻¹)	γ (germes.m ⁻² .s ⁻¹)
Oxygène	6,28 10 ⁻⁷	6,2 10 ⁺⁹
Vapeur d'eau	7,64 10 ⁻⁷	8,2 10 ⁺⁹
Dioxyde de carbone	7,80 10 ⁻⁷	7,7 10 ⁺⁹

Tableau III.10 : Comparaison des vitesses spécifiques obtenues à 220°C ($p_{H_2O}=p_{CO_2}=p_{O_2}= 667$ Pa) pour différentes séries d'expériences.

Or, ces deux dernières séries d'expériences ont été effectuées dans un intervalle de temps de l'ordre de trois semaines alors que l'étude de la contrainte "pression d'oxygène" a été réalisée environ quatre mois plus tôt. Cette constatation montre que le stockage à basse température freine l'évolution de l'hydroxycarbonate mais ne la stoppe pas complètement, et que l'erreur sur les vitesses spécifiques, liée à l'état du solide réactif est importante.

III.B.4.5.1.2) Reproductibilité

Une autre cause d'erreur sur les vitesses spécifiques est la reproductibilité des mesures effectuées dans les mêmes conditions, dans un laps de temps suffisamment court pour s'affranchir du problème de vieillissement. L'origine de ces problèmes de reproductibilité est encore probablement la présence initiale des germes sur les grains du solide initial. La "pré-germination" n'étant pas contrôlée, le solide est plus ou moins hétérogène et on se trouve confronté à un problème d'échantillonnage. Par exemple, les trois essais réalisés avec une pression d'oxygène de 5333 Pascal (tableau III.5) conduisent à un écart de l'ordre de 10% sur les vitesses spécifiques. Les courbes cinétiques, les courbes de vitesse réduite et les courbes $\theta(t)$ correspondant à ces trois essais sont représentées respectivement sur les figures III.48, III.49 et III.50. On remarque que les courbes de vitesse réduite sont très proches, ce qui n'entraîne pas d'écart sur la valeur du paramètre de modèle A. Par contre, l'écart entre les courbes $\theta(t)$ donc entre les vitesses spécifiques de croissance est très net.

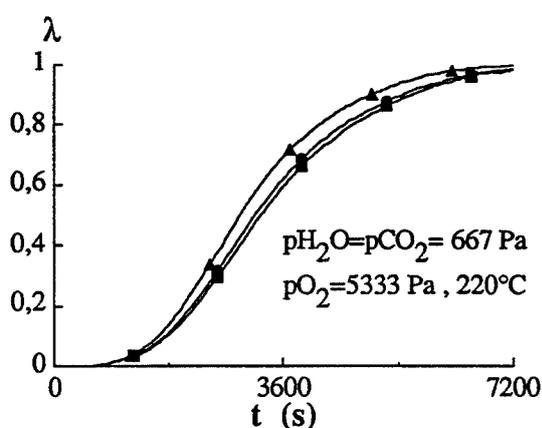


Figure III.48 : Courbes cinétiques : essais de reproductibilité.

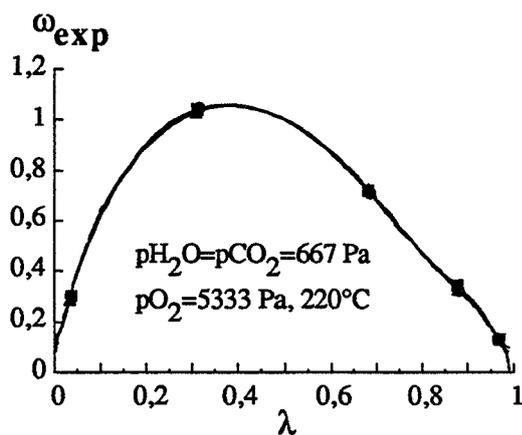


Figure III.49 : Courbes de vitesse réduite expérimentales; effet des problèmes de reproductibilité sur la détermination du paramètre A.

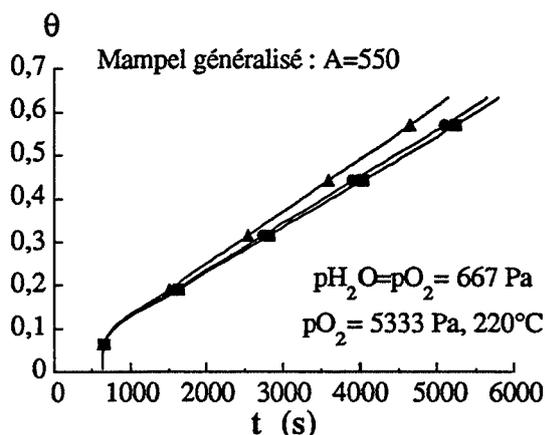


Figure III.50: Relation entre θ et t ; effet des problèmes de reproductibilité sur la détermination de la vitesse spécifique de croissance.

III.B.4.5.2) Erreur liée à la méthodologie appliquée

III.B.4.5.2.1) Influence du paramètre de modèle A

Le choix du paramètre de modèle A s'effectue par la détermination de la valeur du degré d'avancement au point d'inflexion. La comparaison des courbes de vitesse réduite expérimentale $\omega_{\text{exp}}(\lambda)$ et théorique $\omega_{\text{mod}}(\lambda)$ permet ensuite de vérifier cette valeur. La figure III.51 montre que la différence entre les courbes théoriques pour un écart de 50 sur la valeur de A est assez faible, et que cette différence diminue lorsque la valeur de A augmente. Pratiquement, l'incertitude sur la valeur de A par comparaison des courbes expérimentales et théoriques issues du modèle est de l'ordre de 50. L'erreur relative correspondante sur la vitesse spécifique de croissance est cependant très faible et inférieure à 1% (figure III.52). Par contre, la fréquence de germination qui est calculée à partir de A peut varier de 10 à 20% selon la valeur choisie pour ce paramètre.

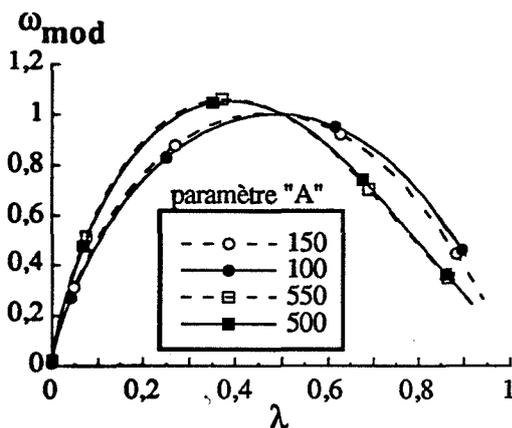


Figure III.51: Courbes de vitesse réduite théoriques (Mampel généralisé) obtenues pour différentes valeurs du paramètre A.

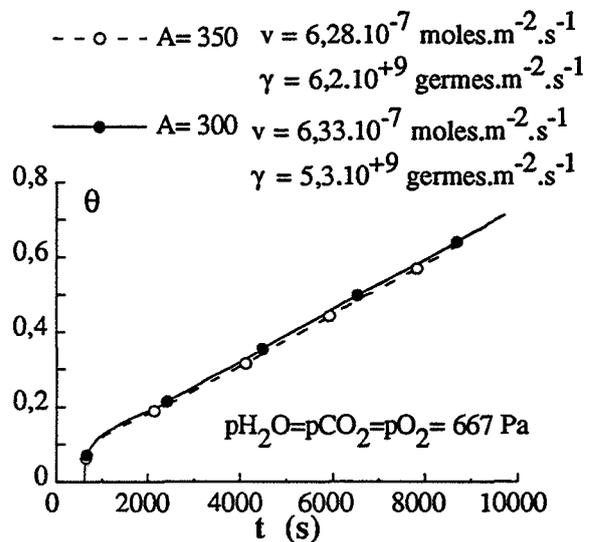


Figure III.52: Influence de la valeur du paramètre A sur les valeurs de la vitesse spécifique de croissance v et la fréquence de germination γ .

III.B.4.5.2.2) Influence du temps t_0 correspondant à un degré d'avancement nul

Le palier de perte de masse sur lequel la valeur de t_0 est choisie (figures III.20 et III.38) est plus ou moins long et il est difficile d'estimer avec précision cet instant t_0 . Pour évaluer l'erreur sur les vitesses spécifiques, un exemple est traité en prenant deux valeurs limites pour l'instant t_0 : 600 et 1200 secondes. Les conditions expérimentales pour l'exemple choisi sont les suivantes : $p_{\text{H}_2\text{O}}=p_{\text{CO}_2}=p_{\text{O}_2}=667$ Pa. Les courbes cinétiques et les courbes de vitesse sont calculées dans les deux cas. Les relations $\theta(t)$ établies pour des valeurs du paramètre A égale à 380 lorsque t_0 vaut 600 secondes et 450 lorsque t_0 vaut 1200 secondes (figure III.53) conduisent à un écart de 3% sur les vitesses spécifiques de croissance correspondantes.

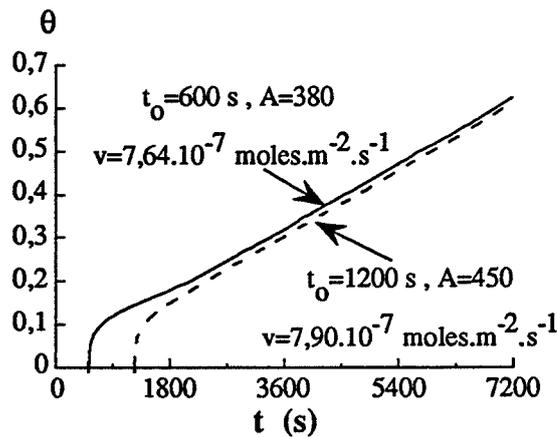


Figure III.53 : Influence du temps t_0 sur la valeur de la vitesse spécifique de croissance ($p_{H_2O}=p_{CO_2}=p_{O_2}=667$ Pa).

III.B.4.5.3) Récapitulatif

La source d'erreur principale pour la détermination des vitesses spécifiques réside dans l'état du solide initial. La présence de germes sur celui-ci entraîne, d'une part un écart par rapport au comportement prévu par le modèle et, d'autre part des problèmes de reproductibilité. Pour cette étude, l'erreur relative atteint 20%.

Une seconde source d'imprécision est liée à la méthodologie de calcul des vitesses spécifiques. L'erreur est cependant assez faible en ce qui concerne la vitesse spécifique de croissance (< 5%). Pour la fréquence de germination, l'incertitude peut atteindre 20% ; elle est liée à la détermination du paramètre A qui est effectuée par une comparaison visuelle des courbes de vitesse réduite. Une comparaison de ces courbes par une méthode mathématique pourrait permettre de diminuer l'incertitude sur le paramètre A et donc sur la fréquence de germination.

III.B.5) Validation du modèle géométrique et des variations des vitesses spécifiques en fonction des contraintes physico-chimiques

Le modèle géométrique de Mampel généralisé est correct puisque l'on peut trouver pour chaque expérience, une valeur du paramètre A telle que les courbes de vitesse réduites expérimentales et théoriques soient confondues. Ayant calibré l'échelle des temps, c'est-à-dire déterminé la valeur $t_{(\theta=0)}$ de l'instant zéro de la transformation (cf III.B.4.4), on peut définir des courbes cinétiques adimensionnées représentant le degré d'avancement en fonction du rapport $\frac{t - t_{(\theta=0)}}{t_{0,5} - t_{(\theta=0)}}$ pour l'expérience et $\frac{\theta}{\theta_{0,5}}$ pour le modèle. Les grandeurs $t_{0,5}$ et $\theta_{0,5}$

représentent respectivement les valeurs de t et θ pour un degré d'avancement égal à 0,5. On vérifie que les courbes cinétiques adimensionnées ainsi définies pour l'expérience et le modèle sont confondues (figure III.54).

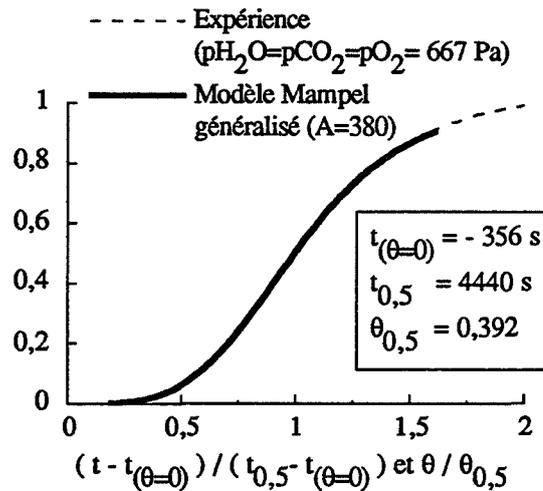


Figure III.54 : Courbes cinétiques adimensionnées : comparaison entre l'expérience et le modèle.

La vitesse spécifique de croissance a été évaluée par les deux méthodes : la méthode expérimentale des décrochements a permis d'évaluer les variations, à une constante près, de cette vitesse en fonction des pressions d'oxygène et de dioxyde de carbone et la modélisation géométrique a permis le calcul des valeurs de la vitesse pour différentes conditions expérimentales. Ainsi, si les valeurs obtenues par la modélisation géométrique sont correctes, la représentation des résultats obtenus par la méthode des décrochements en fonction de celles-ci, pour chacune des séries d'expériences, doit être linéaire.

La figure III.55 représente les résultats obtenus lorsque la pression d'oxygène varie. Les autres paramètres (pressions de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et température) sont constants et fixés à la même valeur pour les deux méthodes. La vitesse mesurée par la méthode des décrochements s'écrit

$$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{(t=1h)} = \left(\frac{S_I}{n_0}\right)_{(t=1h)} v(P_{H_2O}^0, P_{CO_2}^0, P_{O_2}^i),$$

et est donc directement proportionnelle à la vitesse spécifique de croissance déterminée par la modélisation géométrique $v(P_{H_2O}^0, P_{CO_2}^0, P_{O_2}^i)$ pour une même pression d'oxygène. L'obtention d'une droite valide donc le modèle et la pente de cette droite représente la surface interface ramenée au nombre initial de moles de réactif, à l'instant du décrochement.

Remarque : Le calcul des vitesses par la modélisation géométrique a été effectué en choisissant les valeurs élevées pour le paramètre de modèle A (cf III.A.3.3.1). Ce calcul est néanmoins possible en choisissant les valeurs faibles. Dans ce cas, la figure III.56 montre que la vitesse de croissance obtenue par la modélisation géométrique n'est plus proportionnelle à celle déterminée par la méthode des décrochements. La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes permet donc de valider également le choix du paramètre de modèle A.

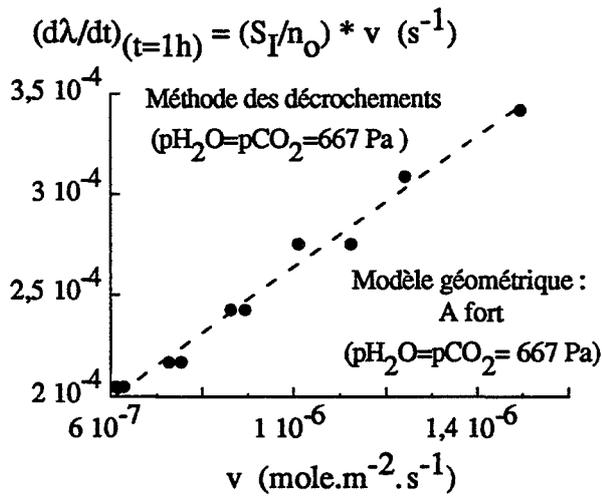


Figure III.55 : Comparaison des résultats obtenus par la méthode des décrochements et la modélisation géométrique (A fort) lorsque la pression d'oxygène varie.

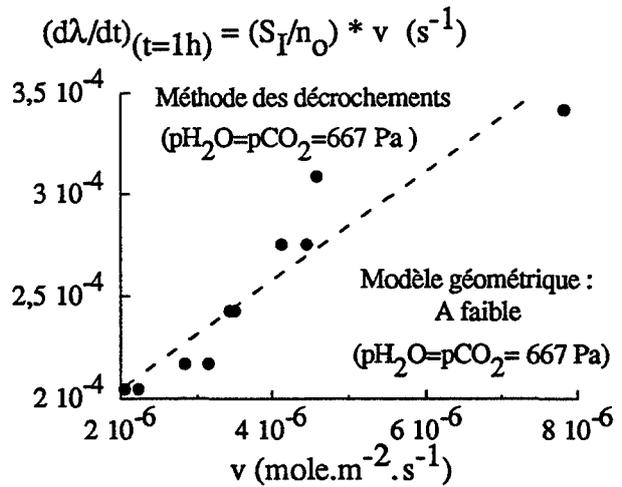


Figure III.56 : Comparaison des résultats obtenus par la méthode des décrochements et la modélisation géométrique (A faible) lorsque la pression d'oxygène varie.

Dans le cas de l'étude des variations des vitesses en fonction de la pression de dioxyde de carbone, les autres paramètres ont été fixés pour chacune des méthodes, mais la valeur de la pression d'oxygène n'est pas la même pour les deux méthodes (figure III.57). La vitesse mesurée par la méthode des décrochements s'écrit

$$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{(t=28\text{min})} = \left(\frac{S_I}{n_O}\right)_{(t=28\text{min})} \cdot v_{\text{dec}}(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^0, P_{\text{CO}_2}^i),$$

mais la vitesse spécifique de croissance est déterminée pour des conditions différentes et est notée $v_{\text{géo}}(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^1, P_{\text{CO}_2}^i)$. Néanmoins, la comparaison des vitesses pour une même pression de dioxyde de carbone conduit à une droite. Cette linéarité permet d'affirmer que les variables pression de dioxyde de carbone et pression d'oxygène sont séparées. Ainsi, nous pouvons écrire :

$$v_{\text{dec}}(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^0, P_{\text{CO}_2}^i) = v_1'(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^0) \cdot v_2(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{CO}_2}^i),$$

$$\text{et } v_{\text{géo}}(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^1, P_{\text{CO}_2}^i) = v_1(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^1) \cdot v_2(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{CO}_2}^i),$$

ce qui justifie la linéarité puisque les vitesses issues des deux méthodes sont proportionnelles à la grandeur $v_2(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{CO}_2}^i)$. La pente de la droite de la figure III.57 vaut alors

$$\frac{S_I}{n_O}_{(t=28\text{min})} \cdot \frac{v_1'(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^0)}{v_1(P_{\text{H}_2\text{O}}^0, P_{\text{O}_2}^1)}$$

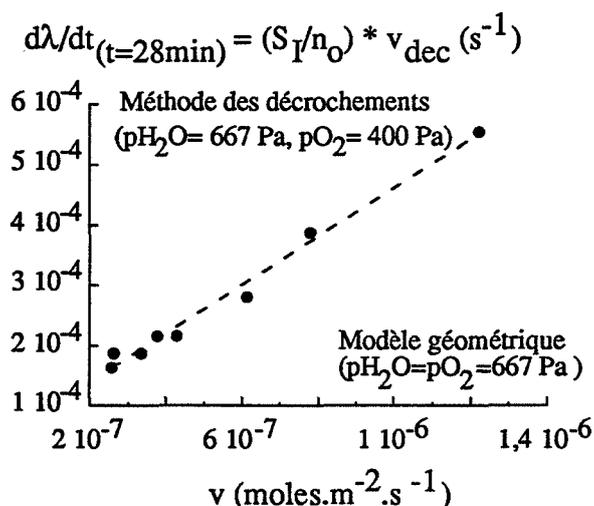


Figure III.57 : Comparaison des résultats obtenus par la méthode des décrochements et la modélisation géométrique (A fort) lorsque la pression de dioxyde de carbone varie.

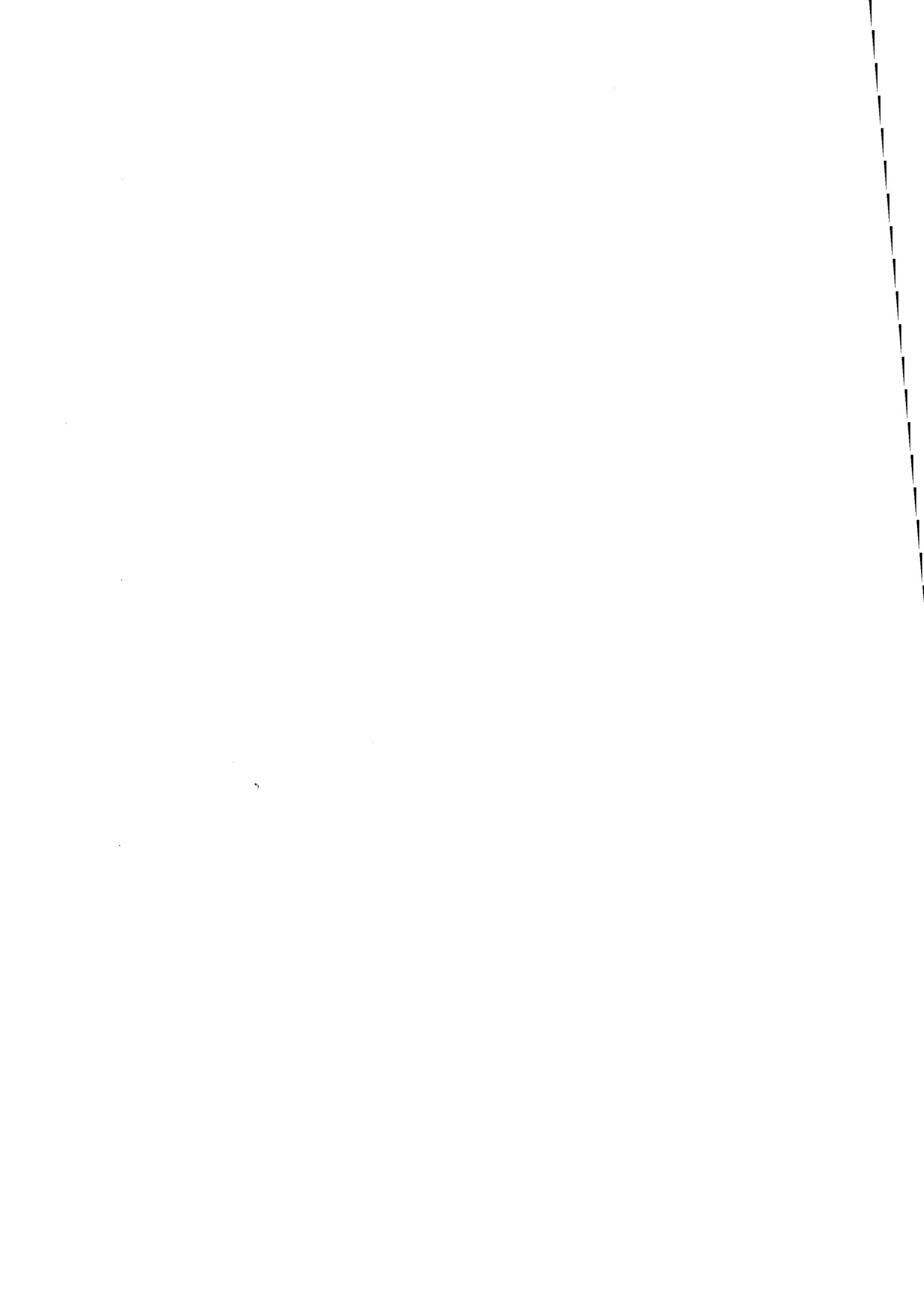
La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes permet donc de confirmer la validité du modèle géométrique utilisé pour décrire la transformation, mais aussi la validité des valeurs des vitesses spécifiques de croissance et donc des fréquences de germination qui sont calculées à partir de celles-ci. De plus, elle apporte des informations sur la forme des lois de vitesse en fonction des contraintes physico-chimiques, par exemple le fait que la variable "pression de dioxyde de carbone" soit séparée, ce qui est utile pour une modélisation physico-chimique.

Conclusion du chapitre III

La méthode des décrochements et la modélisation géométrique basée sur le modèle de Mampel généralisé ont permis de déterminer les valeurs des vitesses spécifiques de croissance et de la fréquence de germination pour différentes valeurs des contraintes physico-chimiques. De plus, à chaque instant de la transformation, il est possible d'évaluer l'étendue de la zone réactionnelle de croissance (S_I).

D'un point de vue expérimental, la méthodologie utilisée est très simple puisque les seules techniques utilisées sont l'analyse thermogravimétrique et la microscopie électronique. Par contre, pour le traitement des données et l'exploitation du modèle, l'outil informatique s'avère indispensable.

La connaissance des variations des vitesses de germination et de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques peut être mise à profit pour orienter les propriétés du produit obtenu par la transformation thermique. De plus, la connaissance des variations des vitesses sera utile pour comparer les lois de vitesse obtenues à partir de modèles physico-chimiques et permettra leur validation.



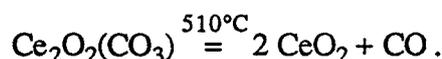
CONCLUSION GÉNÉRALE

La synthèse de l'hydroxycarbonate de cérium III selon différentes voies a permis d'obtenir des solides pour lesquels la phase cristallisée majoritaire est l'hydroxycarbonate de variété ancylite. Néanmoins, la caractérisation physico-chimique et texturale de ces poudres a montré des différences importantes :

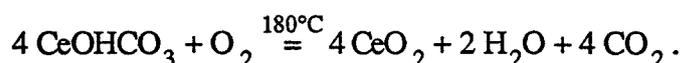
* les solides obtenus par hydrolyse du carbonate de cérium III octahydraté sont constitués du mélange des phases carbonate et hydroxycarbonate de cérium III.

* la précipitation à partir de nitrate de cérium III conduit à une phase hydroxycarbonate contenant des ions nitrate en solution solide et des germes d'oxyde de cérium. La présence de ces germes entraîne un vieillissement rapide des solides à température ambiante, qui peut toutefois être freiné par un stockage des poudres à basse température (-18°C), sous dioxyde de carbone.

Ces différences, et notamment l'absence ou la présence d'ions nitrate, ont été mises à profit pour interpréter l'évolution thermique de l'hydroxycarbonate en cérine. Ainsi, en l'absence d'oxydant, la transformation est une décomposition thermique en deux étapes avec la formation d'un composé intermédiaire : le dioxycarbonate de cérium III. Les réactions correspondantes sont rappelées ci-dessous :



En présence d'oxygène, les ions cérium s'oxydent très rapidement et la cérine se forme dès 180°C par la réaction gaz-solide suivante :



Nous avons mis en évidence que les ions nitrate et donc plus généralement tout anion oxydant, provoque une oxydation interne du cérium et entraîne la formation du dioxyde de cérium à basse température (180°C), comme l'oxygène gazeux.

L'étude cinétique de la réaction gaz-solide à 220°C, sous atmosphère contrôlée a pu être effectuée en prenant des précautions sur le choix du solide et sur les conditions expérimentales :

- solide contenant une seule phase (hydroxycarbonate), stocké à - 18°C afin d'éviter sa transformation lente en cérine à température ambiante,
- pression d'oxygène suffisamment élevée pendant la calcination pour minimiser l'oxydation interne par les anions nitrate.

La modélisation géométrique, basée sur un modèle dérivé de celui de Mampel, a permis de déterminer les valeurs des vitesses spécifiques de germination et de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques, et a pu être validée par la méthode expérimentale

des décrochements. Les variations des vitesses montrent un effet accélérateur de l'oxygène et de la vapeur d'eau, et un effet ralentisseur du dioxyde de carbone. Pour une contrainte donnée, les lois de variation obtenues pour la germination et pour la croissance ne sont pas affines, ce qui implique des mécanismes ou tout au moins des régimes cinétiques différents pour chacun des deux processus.

La méthode d'étude cinétique, appliquée ici au cas de la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium III en dioxyde de cérium, peut être utilisée pour étudier toute décomposition thermique ou toute réaction gaz-solide se déroulant sous un régime cinétique chimique, c'est-à-dire pour laquelle le processus limitant est une réaction chimique interfaciale et non une diffusion.

Le travail réalisé au cours de cette thèse constitue une étape de l'étude de la transformation thermique de l'hydroxycarbonate de cérium III. En effet, après avoir identifié le chemin réactionnel et évalué les vitesses spécifiques de germination et de croissance, il convient de déterminer les mécanismes des deux processus. Pour cela, un modèle physico-chimique constitué de l'ensemble des transformations élémentaires et de leurs combinaisons doit être élaboré. La résolution du mécanisme conduisant à l'expression des lois de vitesses spécifiques en fonction des contraintes physico-chimiques, le modèle pourra être validé par la comparaison de ces lois théoriques avec celles expérimentales issues de la modélisation géométrique.

D'autre part, les applications de la cérine dans le domaine de la catalyse nécessitant de hautes surfaces spécifiques, une caractérisation texturale des échantillons obtenus dans différentes conditions de calcination, c'est-à-dire pour différentes vitesses de germination et de croissance sera entreprise afin de déterminer quelles corrélations existent entre les propriétés morphologiques de la cérine formée et les vitesses relatives de germination et de croissance.

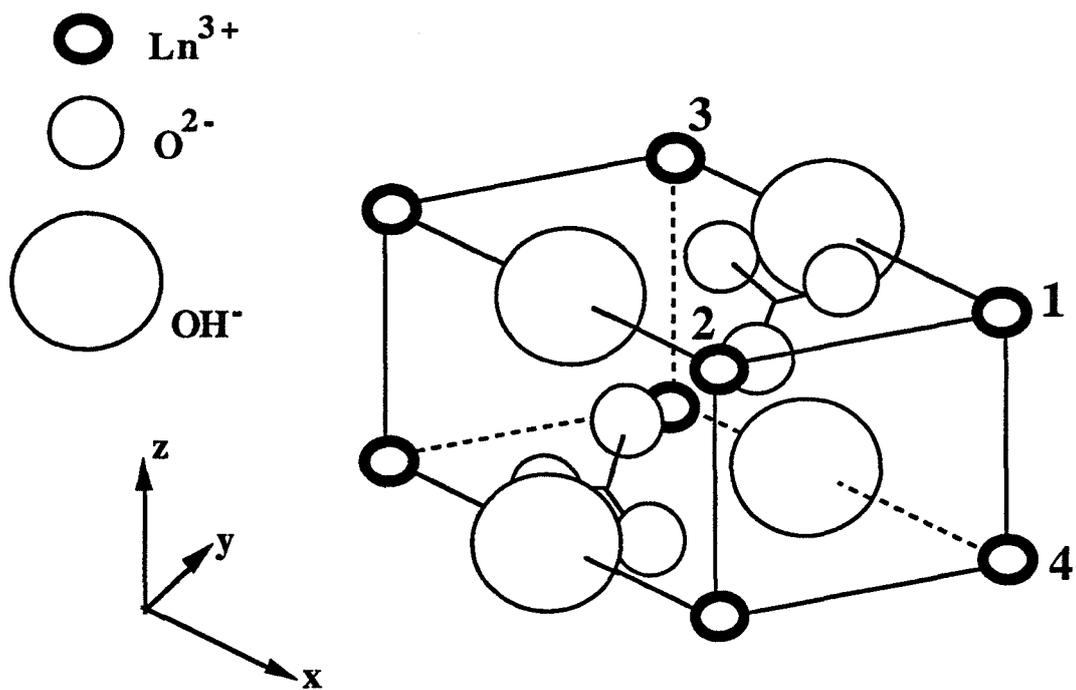


Figure A.I.1: Élément de la structure A- NdOHCO₃

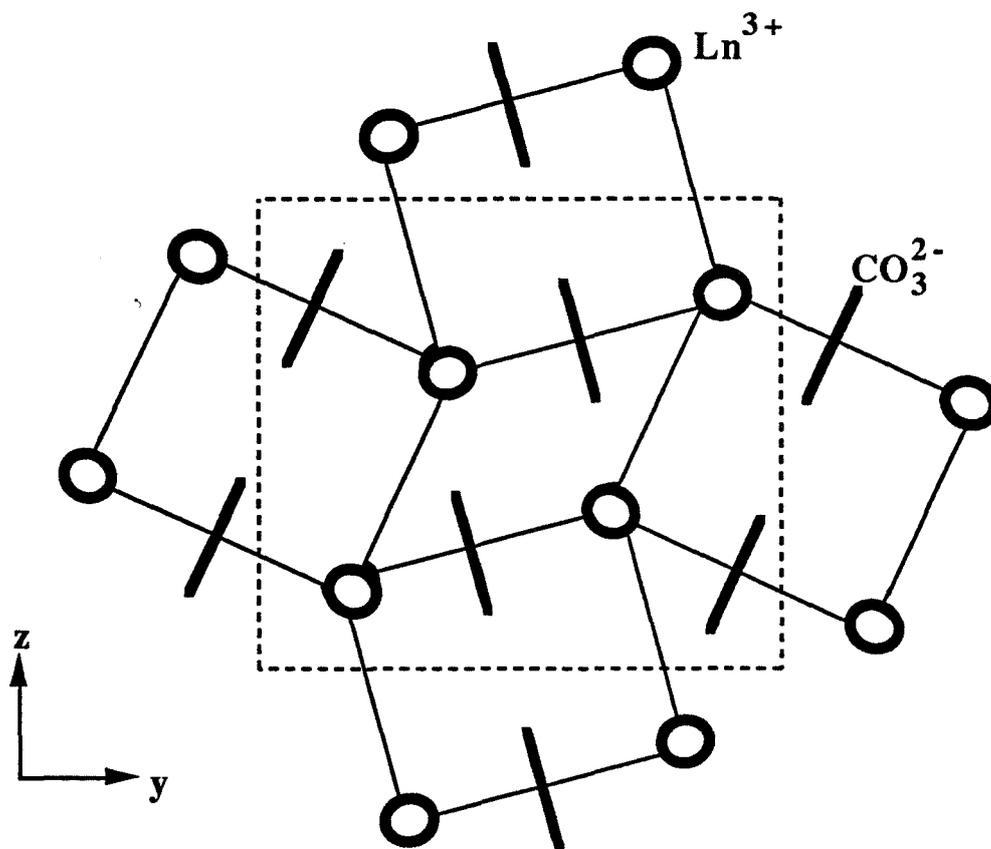


Figure A.I.2 : Projection sur le plan Oyz de A-NdOHCO₃

A.I.2.2: Cérite CeO_2 (3)

Le dioxyde de cérium IV a une structure de type cubique faces centrées. Les atomes de cérium occupent les positions $(0, 0, 0)$ et les oxygènes les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$. Cette structure présente également des sites interstitiels en position octaédrique par rapport aux atomes de cérium (cf figure A.I.3). Le paramètre de maille "a" est de 5,410 Å.

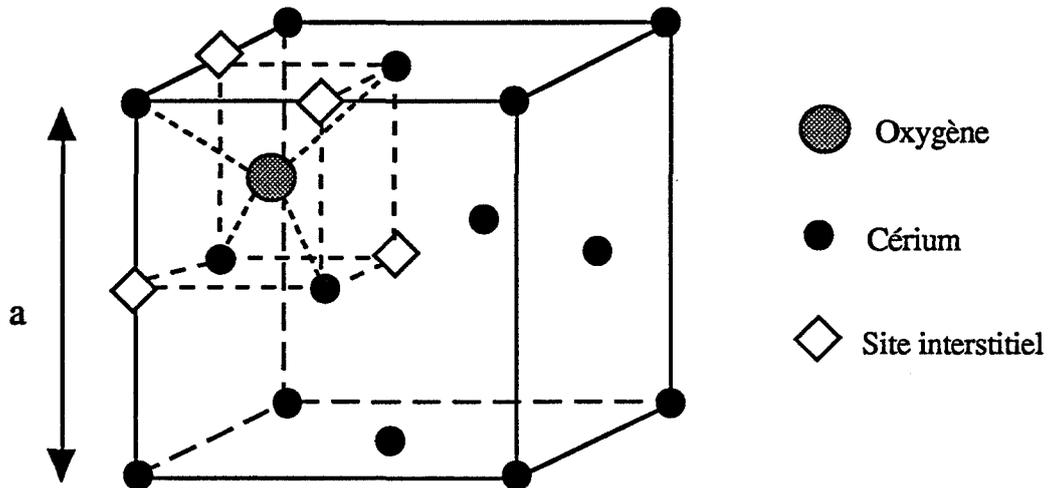


Figure A.I.3 : Structure cristallographique de la cérite

Bibliographie

- (1) RHÔNE-POULENC, Rare-earth reminder 88-89
- (2) H. DEXPERT
Thèse, Paris (1976)
- (3) M. PRIN
Thèse, Saint-Etienne (1991)



ANNEXE II :

PROCEDURES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A.II.1 : Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre de type "Siemens D5000". Le générateur des rayons X est un tube à anti-cathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu}(K\alpha)=1,5418\text{\AA}$). L'ensemble est couplé à un ordinateur qui pilote l'installation et effectue l'acquisition et le traitement des données.

Les échantillons sont placés sur un support en verre. Le balayage angulaire est effectué avec un pas de 0,02 degré et un temps de comptage de deux secondes.

A.II.2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé est un spectromètre "BIORAD FTS-40". Les spectres sont acquis en réflexion diffuse, technique applicable aux poudres. Celles-ci sont broyées et dispersées dans du bromure de potassium à environ 1% massique. Le principe de la réflexion diffuse est schématisé sur la figure A.II.1

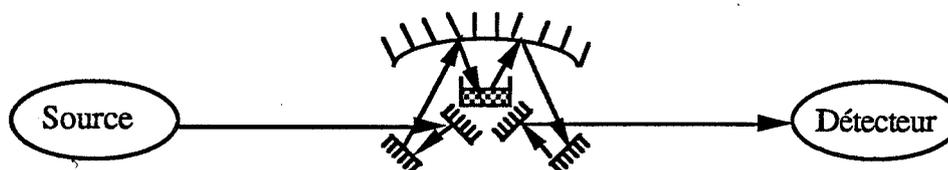


Figure A.II.1: Schéma représentatif du principe de la réflexion diffuse pour l'analyse infrarouge de poudres.

A.II.3 : Analyse élémentaire : dosages de carbone, hydrogène et azote

Ces dosages ont été effectués par le service central d'analyse du C.N.R.S. (Vernaison). Les échantillons (quelques milligrammes) sont calcinés à 1050°C dans un four à induction sous courant d'oxygène. Le carbone, l'hydrogène et l'azote sont respectivement transformés en dioxyde de carbone, en vapeur d'eau et en monoxyde d'azote. Ces gaz sont analysés par infrarouge et la précision sur les résultats exprimés en pourcentage massique de carbone, hydrogène et azote est de 0,2%.

A.II.4 : Mesure des surfaces spécifiques

La surface spécifique des solides initiaux (HC, HCa, PN, PNc) non poreux, a été mesurée à partir des isothermes d'adsorption d'azote à une température de 77K, exploitées par la méthode B.E.T. (1).

L'appareil utilisé est un "Carlo Erba Sorptomatic 1800", piloté par le logiciel "Milestone 100". Après avoir réalisé un "blanc" à l'azote sur une burette vide de façon à étalonner les volumes morts, l'échantillon est placé dans celle-ci, puis mis à dégazer à 120°C sous vide primaire dynamique. Des volumes déterminés d'azote sont ensuite injectés successivement dans la burette. L'introduction d'un nouveau volume d'azote se produit lorsque l'équilibre est atteint pour l'injection précédente. Un capteur mesure la pression d'azote dans la burette contenant l'échantillon: si celle-ci varie peu pendant une durée de deux minutes, l'appareil procède à une nouvelle injection. Les pressions d'équilibre et les volumes correspondants sont enregistrés.

A.II.5 : Granulométrie

La répartition granulométrique du solide PNc est mesurée à l'aide d'un granulomètre "Coulters LS130". Cet appareil est équipé de deux modules complémentaires:

- la diffraction laser permet de mesurer des particules de 0,4 à 900 μm ,
- une cellule appelée P.I.D.S. (Polarization Intensity Differential Scattering) utilisant la diffusion de lumière polarisée effectue les mesures de taille entre 0,1 et 0,4 μm et permet également d'augmenter la résolution jusqu'à 1 μm .

A.II.5.1 : Principe et description des mesures optiques

A.II.5.1.1 : Diffraction laser

Le module optique est composé d'un laser solide à l'arsenure de gallium qui émet à une longueur d'onde de 750 nm, de deux lentilles de Fourier et de 126 détecteurs (photodiodes) placés dans le plan de Fourier des lentilles.

La poudre à analyser est mise en suspension dans l'eau et stockée dans une cuve. Un système de pompage permet de faire circuler la suspension à travers la cellule échantillon qui est traversée perpendiculairement par le faisceau laser. Le chemin optique est réduit à 3 mm pour éviter des diffractions multiples sur les particules. Chaque particule provoque une diffusion lumineuse et donne un diagramme de diffraction de Fraunhofer caractéristique de sa taille. Le faisceau diffracté est recueilli sur les lentilles de Fourier qui le focalise sur les détecteurs selon l'angle de diffraction (cf figure A.II.2).

On obtient ainsi, pour la poudre, une courbe de flux (intensité en fonction de l'angle) composite résultant de la somme des courbes de flux de toutes les particules. Un algorithme permet alors de calculer la répartition granulométrique en surface ou en volume.

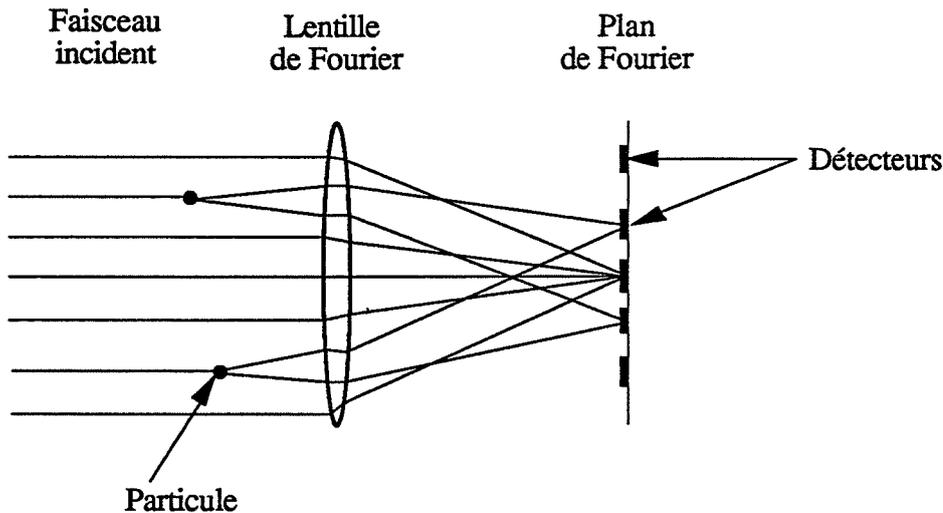


Figure A.II.2: Focalisation du faisceau par une lentille de Fourier

A.II.5.1.2 : Diffusion lumineuse polarisée (P.I.D.S.)

Pour des particules de taille inférieure à $0,5 \mu\text{m}$, les angles de diffraction deviennent très grands et les différences d'intensité diffractée sont indiscernables. De plus, des phénomènes lumineux parasites apparaissent lorsque le diamètre des particules avoisine la longueur d'onde incidente. Dans ces conditions, la différence entre la diffusion de la lumière polarisée verticalement et celle de la lumière polarisée horizontalement est directement liée au rapport "taille des particules / longueur d'onde du faisceau", si l'on observe le phénomène de diffusion à des angles voisins de 90° par rapport à la direction de la lumière issue des deux polarisations.

Le module P.I.D.S. mesure cette différence de lumière diffusée par un éclairage séquentiel avec une lumière polarisée verticalement et horizontalement. Il est constitué d'une lampe incandescente au tungstène et de trois jeux de filtres polarisés, permettant de fournir une lumière polarisée et monochromatique à trois longueurs d'onde différentes, 450 nm (bleu), 600 nm (rouge) et 900 nm (proche infrarouge), d'où la possibilité d'effectuer trois mesures indépendantes à différentes valeurs du rapport "taille / longueur d'onde". Pour chaque longueur d'onde, cinq détecteurs mesurent la lumière diffusée. Un programme d'analyse est alors utilisé pour corriger les données issues de la diffraction dans la gamme $0,1 - 1 \mu\text{m}$.

A.II.5.2 : Définition des grandeurs statistiques caractérisant la répartition granulométrique

La répartition granulométrique peut être présentée en pourcentage de volume, de surface ou de nombre de particules en fonction des classes de taille. Le centre \bar{X}_c d'une classe est la taille moyenne de celle-ci. On note n_c la population correspondante.

La moyenne géométrique \bar{X}_g de la population est définie par la relation

$$\log \bar{X}_g = \frac{\sum (n_c * \log \bar{X}_c)}{\sum n_c} .$$

Cette grandeur est moins affectée par les valeurs extrêmes de la population qu'une moyenne arithmétique.

Le mode de la population est le centre de la classe la plus peuplée.

La valeur médiane est la taille qui sépare la répartition en deux moitiés égales, c'est-à-dire pour laquelle la valeur cumulée de la population vaut 50% .

A.II.6 : Mesure de la masse volumique

La masse volumique du solide PNC est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium "Accupuy 1330" de Micromeritics. Cet appareil mesure le volume de l'échantillon introduit et calcule sa masse volumique connaissant la masse de celui-ci. Les échantillons doivent être préalablement dégazés pour éliminer la vapeur d'eau et les autres gaz physisorbés car leur présence fausserait la masse mais aussi les mesures de volume. Le pycnomètre possède deux chambres : une chambre d'analyse constituée d'une cellule contenant l'échantillon, et une chambre d'expansion (cf figure A.II.3).

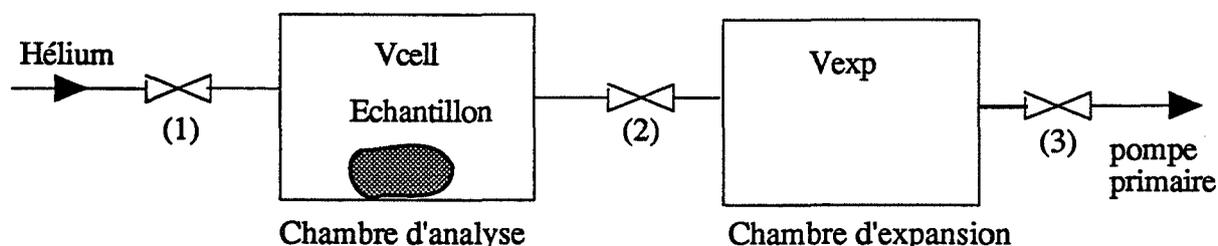


Figure A.II.3 : Schéma de principe du pycnomètre à hélium

Leurs volumes respectifs sont notés V_{cell} et V_{exp}. La mesure consiste à introduire une pression relative P₁ d'hélium dans la chambre d'analyse, la pression relative P₂ dans la chambre d'expansion étant nulle. L'électrovanne "2" (figure A.II.3) permet alors de mettre en communication les deux chambres. La pression d'équilibre P_{eq} correspondant au volume total est notée, et le volume d'échantillon est calculé par la relation suivante :

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_{eq}} - 1}$$

La détermination des volumes de l'appareil V_{cell} et V_{exp} s'effectue selon le même principe en remplaçant l'échantillon par une bille d'acier de volume calibré.

A.II.7 : Etude de l'évolution thermique : couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse

A.II.7.1. Thermogravimétrie

La thermobalance est une "SETARAM TAG 24" équipée d'un four symétrique et d'un contrôleur "G11". L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur. Les échantillons (de 20 à 50 mg) sont placés dans un creuset en alumine. Cette thermobalance est utilisée pour l'étude de l'évolution thermique de l'hydroxycarbonate : les calcinations sont réalisées sous balayage gazeux (hélium, mélange hélium-oxygène) à la pression atmosphérique avec un débit de un litre par heure et une programmation de température de 20 à 700°C avec une vitesse de montée fixée à 5°C par minute.

A.II.7.2. Spectrométrie de masse

Nous disposons d'un spectromètre de masse "BALZERS QMG 420 C" équipé d'un système électronique comprenant un quadripôle "QME 125" et un pré-amplificateur électromètre "EP 112". L'analyseur est un "QMA 125" et la détection d'ions se fait à l'aide d'un système Channeltron (Multiplicateur d'électrons secondaires) qui permet de détecter des courants faibles et donc d'avoir une bonne sensibilité. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur grâce au logiciel QUADSTAR 420.

Le principe de base de la spectrométrie de masse est l'ionisation des molécules sous forme gazeuse par un bombardement d'électrons. On obtient alors des ions à charge simple ou multiple. Ceux-ci sont séparés selon leur rapport masse/charge (m/e) par un quadripôle produisant un champ électrique. Ils sont ensuite détectés par la mesure du courant qu'ils produisent lors de leur décharge électrique dans un collecteur Faraday. Si les courants sont très faibles, ils sont amplifiés par un multiplicateur d'électrons secondaires (MES), ce qui conduit à une meilleure sensibilité mais entraîne une erreur plus grande pour une analyse quantitative.

Pour cette étude, les gaz à détecter sont la vapeur d'eau ($m/e = 18$), le dioxyde de carbone ($m/e = 44$), le monoxyde de carbone ($m/e = 28$) et le monoxyde d'azote ($m/e = 30$) issu de la décomposition des nitrates. Les rapports m/e indiqués correspondent aux masses principales observées. Des tables⁽²⁾ rassemblent l'ensemble des masses observées et leur intensité relative pour de nombreuses molécules. Ainsi, pour le dioxyde de carbone ($m/e=44$), l'ionisation entraîne la formation du fragment CO^+ ($m/e = 28$) avec une intensité relative de 8,2%. Seul le rapport des intensités " $I_{(m/e = 44)} / I_{(m/e = 28)}$ " permettra donc de déterminer si l'on a réellement un dégagement de monoxyde de carbone CO ($m/e = 28$). En ce qui concerne la décomposition des ions nitrates, le gaz détecté peut être soit le monoxyde d'azote NO ($M = 30$ g/mole), soit le dioxyde d'azote NO_2 ($M = 46$ g/mole) selon l'atmosphère sous laquelle est effectuée l'expérience. Cependant, pour les deux gaz, le rapport " $m/e = 30$ " est majoritaire. Pour NO_2 , l'intensité relative du rapport " $m/e = 46$ " est de 37%.

A.II.7.3. Couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse

Le couplage est réalisé par l'intermédiaire d'un capillaire (cf figure A.II.4). Du côté balance, celui-ci est introduit directement dans l'extrémité inférieure du four du côté échantillon par l'intermédiaire d'une pièce qui permet de prélever le gaz juste sous la nacelle échantillon. Du côté du spectromètre de masse, le capillaire est fixé sur une vanne d'introduction, elle-même reliée à une pompe à palettes. L'ensemble "capillaire + vanne + pompe" permet de prélever une fraction du flux du balayage gazeux dans la balance à pression atmosphérique pour l'analyser dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse qui fonctionne sous vide poussé ($P <$

10^{-6} mbar). La vanne est conçue de telle sorte que cette introduction des gaz se fasse sans discrimination des masses pour ne pas fausser la composition du mélange analysé.

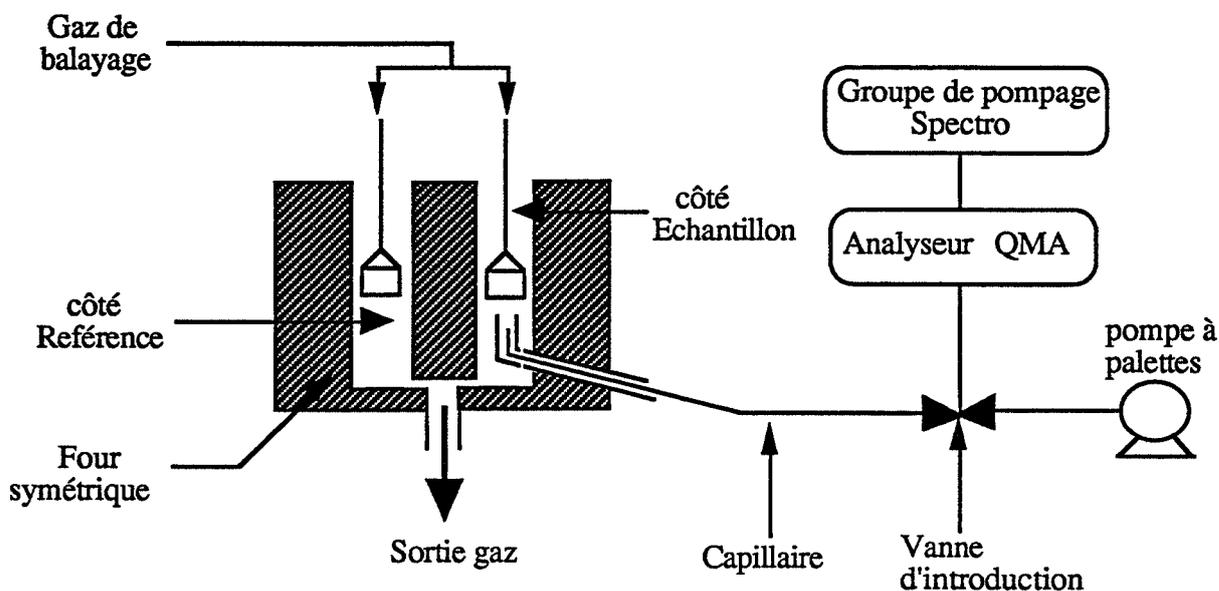


Figure A.II.4: Représentation schématique du couplage thermogravimétrie - spectrométrie de masse.

Remarques :

1) Explication du décalage de 20°C observé entre thermogravimétrie et spectrométrie de masse.

Dans de bonnes conditions (capillaire propre et introduit directement à l'intérieur du four), nous avons une analyse en temps réel. Initialement, le capillaire n'était pas branché directement à l'intérieur du four, mais à l'extrémité d'un tuyau permettant d'effectuer le prélèvement gazeux. Cette méthode ne diminuait en rien la précision de l'analyse mais introduisait un temps de retard entre les résultats mesurés par thermogravimétrie et par spectrométrie de l'ordre de 4 minutes, d'où un décalage de 20°C (avec une vitesse de programmation de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) entre les courbes.

2) Analyse semi-quantitative des nitrates

Nous avons estimé la teneur relative en nitrates par intégration du signal " $m/e = 30$ ". Celle-ci est exprimée par le rapport de l'intensité obtenue pour un échantillon donné à l'intensité obtenue pour un produit de référence.

Pour obtenir des résultats quantitatifs, il faut prendre garde à ce que tous les paramètres soient constants entre les diverses expériences : tension d'alimentation de la source ionique, du détecteur, pression d'entrée sur l'analyseur (fixée à $8 \cdot 10^{-6}$ mbar), conditions de calcination... Avant chaque calcination, le système (balance) est "purgé" par le gaz de balayage (30 min à environ 30 l/h). L'intensité obtenue pour la référence est redéterminée tous les 2 à 3 échantillons calcinés.

A.II.8 : Etude cinétique: analyse thermogravimétrique isotherme sous atmosphère statique contrôlée

A.II.8.1. Description de l'installation

La thermobalance utilisée pour l'étude cinétique est une "SETARAM MTB 10-8" équipée d'un four symétrique "FS 10-1000" piloté par un régulateur PID "Microcor III P". Les creusets et les tiges qui les supportent sont en quartz et plongent dans des tubes fermés également en quartz. (cf figure A.II.5). Un système de pompage constitué par une pompe à palettes et par une pompe à diffusion d'huile permet de réaliser un vide primaire et secondaire jusqu'à environ 10^{-4} mbar (vannes 1 et 3).

Le dioxyde de carbone et l'oxygène sont introduits à partir de bouteilles reliées à une vanne "deux voies" (vanne 5), elle-même reliée à une vanne microfuite (vanne 4) qui permet de réguler le débit d'introduction de ces gaz et de fixer leur pression relative. Celle-ci est mesurée par un capteur "Membranovac Leybold" permettant de mesurer des pressions comprises entre 0,1 et 150 torrs, avec une précision de 0,1 torr. La pression de vapeur d'eau est fixée à l'aide d'un ballon d'eau thermorégulé (vanne 2) par une circulation d'éthanol (Lauda) : la température de l'eau fixe la pression. Pratiquement, il est possible d'établir des pressions entre 2 et 80 torrs (266 et 10666 Pa) ce qui correspond au domaine de température de -8 à 47°C. Pour éviter des problèmes de condensation, le ballon d'eau doit être le point froid de l'installation. Celle-ci est donc située à l'intérieur d'une enceinte que l'on peut chauffer jusqu'à 50°C à l'aide de convecteurs.

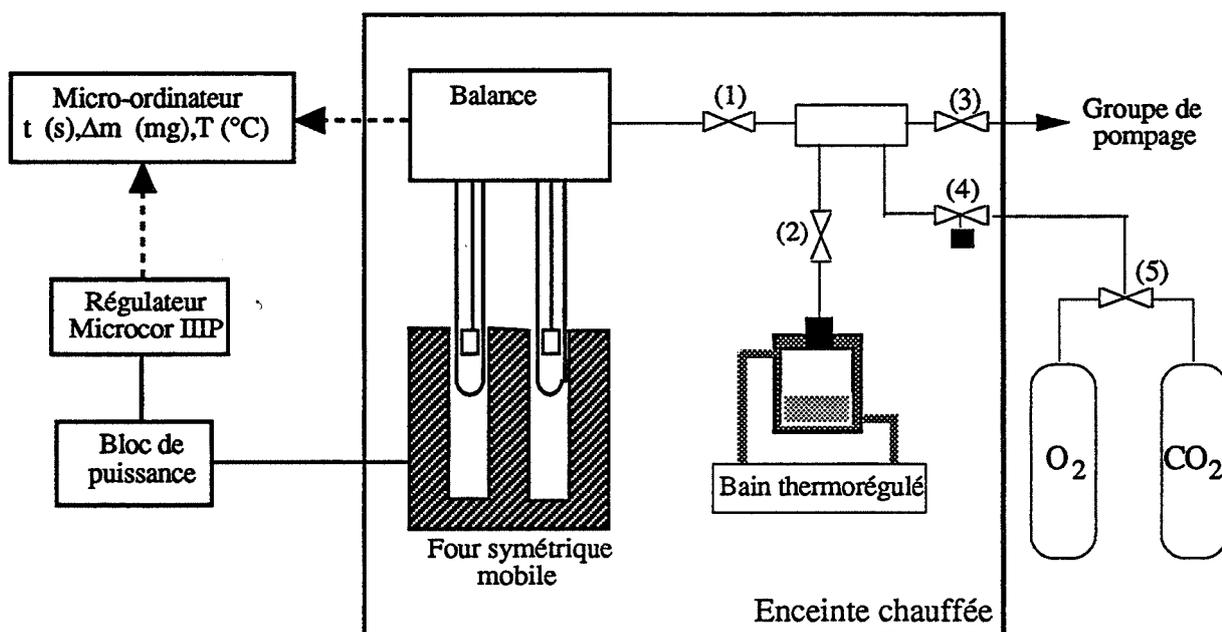


Figure A.II.5 : Représentation schématique de la thermobalance utilisée pour l'étude cinétique

A.II.8.2. Acquisition des données

Le signal de perte de masse en fonction du temps est recueilli sur un enregistreur et sur un micro-ordinateur. Ce dernier peut également piloter le régulateur Microcor IIP et permet d'enregistrer la température. Les fichiers "temps - température - perte de masse" constituent la base de l'exploitation des courbes cinétiques. La période d'acquisition est de 30 secondes. L'instant initial "t=0" correspond à la mise en température de l'échantillon.

A.II.8.3. Mise en température de l'échantillon

Le four étant mobile, celui-ci peut être préchauffé à la température de l'isotherme choisie (220°C), l'échantillon et les tubes en quartz restant à la température ambiante.

Néanmoins, lors de la remontée du four (t=0s), si la consigne est maintenue à 220°C, on observe le profil de température représenté sur la figure A.II.6. Le contact avec les tubes froids entraîne une chute rapide de la température jusqu'à environ 200°C. Cet écart brutal par rapport à la consigne provoque une action importante du régulateur, ce qui crée une surchauffe atteignant 240°C. Le refroidissement est ensuite assez long et la régulation ne s'effectue correctement qu'au bout d'environ 45 minutes. Or, un tel profil est très préjudiciable pour l'étude cinétique car il peut modifier considérablement le phénomène de germination qui se produit essentiellement en début de réaction.

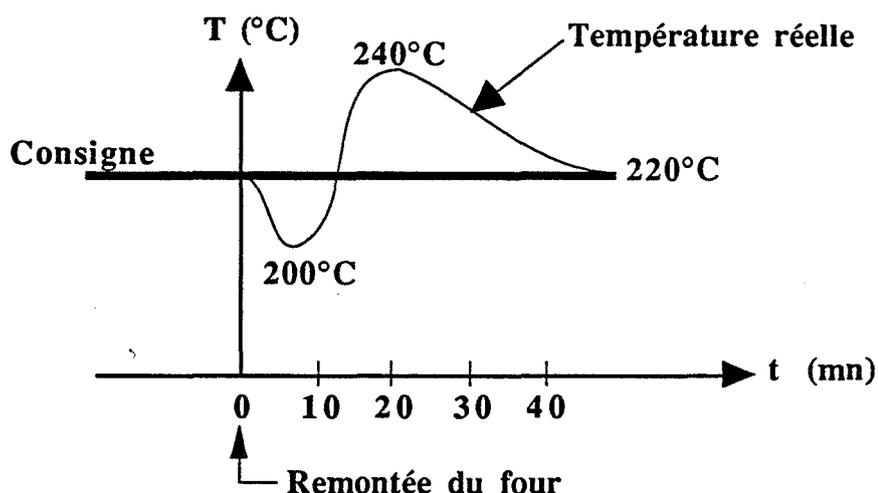


Figure A.II.6 : Profil de température avec une consigne fixe

Pour s'affranchir de ce problème, un programme de température a été mis en place : il consiste à fixer la consigne à 200°C lors de la remontée du four et à effectuer une rampe de température de 200 à 220°C avec une vitesse de 5°C par minute (figure A.II.7). Ce programme évite la surchauffe initiale et réduit la durée de la perturbation à quatre minutes.

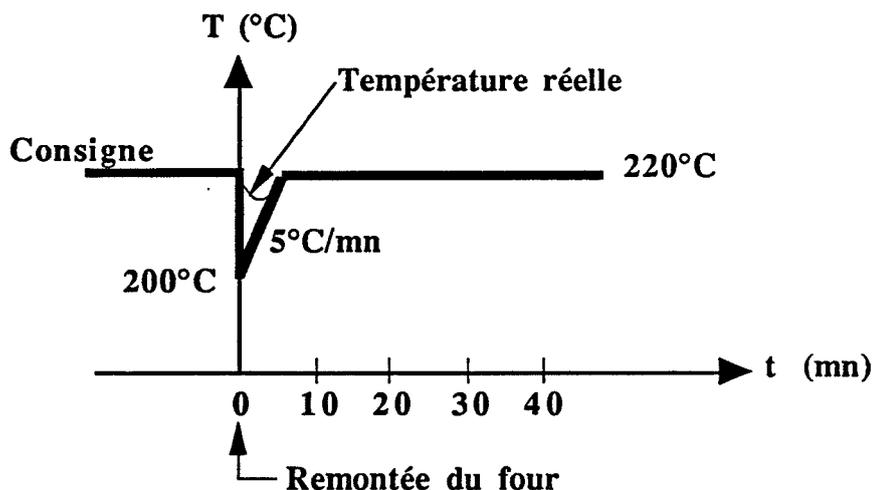


Figure A.II.7 : Profil de température avec la programmation

A.II.8.4. Mode opératoire pour la mise en place de l'atmosphère statique et le lancement de l'expérience

Le mode opératoire pour toutes les calcinations est le suivant :

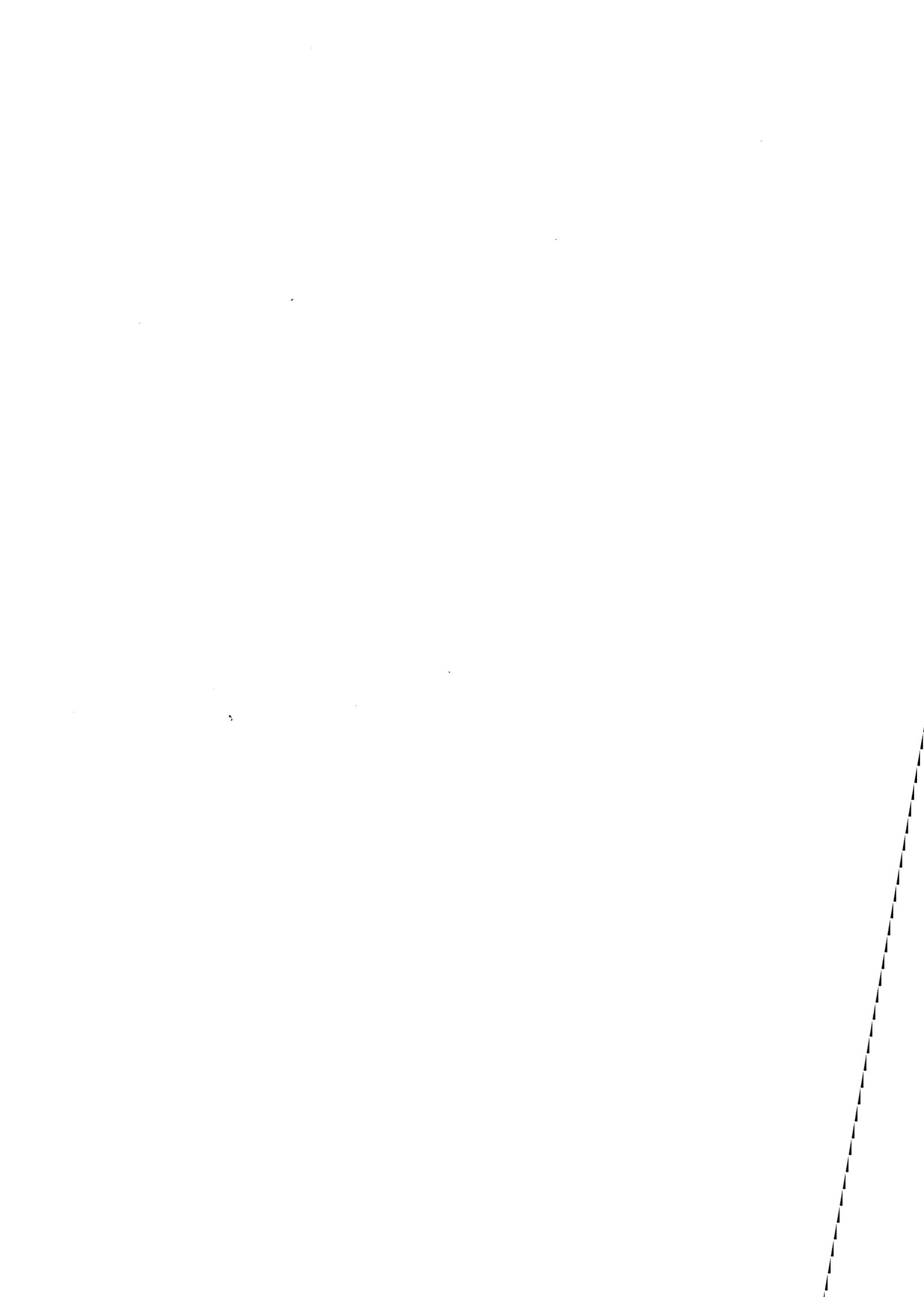
- préchauffage du four à 220°C
- purge des lignes de gaz (O_2 , CO_2) et du ballon d'eau par introductions et pompages successifs
- pesée, mise en place de l'échantillon
- mise sous vide dynamique jusqu'à $P \approx 10^{-1}$ mbar
- passage en vide statique
- introduction des gaz : H_2O , CO_2 puis O_2
- remontée rapide du four
- lancement de l'acquisition (informatique)
- lancement du programme de température.

Remarque :

L'ordre d'introduction des gaz n'est pas aléatoire. En raison des problèmes de diffusion, la vapeur d'eau doit être introduite initialement et les décrochements avec ce gaz ne sont pas possibles (cf III.B.3.3). Pour obtenir les courbes cinétiques sans décrochement, il est préférable d'introduire le gaz réactif, soit l'oxygène, en dernier pour limiter les problèmes de reproductibilité. Cependant, dans le cas où un décrochement est effectué, le gaz dont on veut faire varier la pression doit être introduit en dernier en raison de la configuration de l'installation.

Bibliographie

- (1) S. BRUNAUER, P.H. EMETT, E TELLER
J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- (2) A. CORNUT, R. MASSOT
Heydon Son Limited, Spectrum House, London (1966)



ANNEXE III :

Diffraction des rayons X: fiches JCPDS

I) Hydroxycarbonate CeOHCO₃ (JCPDS 41-0013)

41-13

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1993 PDF-2 Sets 1-43 database

Rad. = 1.54056 Quality: i

		2-theta	Int.	h k l
CeCO OH 3		15.801	40	0 1 1
Cerium Carbonate Hydroxide		20.499	100	1 1 0
		20.683	50	0 2 0
		23.901	65	1 1 1
		23.999	55	* 0 2 1
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter:	d-sp: Diff.	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		
Ref: Akinc, M., Sordelet, D., Adv. Ceram. Mater., 2 232 (1987)				
26.402		55		0 1 2
30.105		80		1 2 1
32.101		10	*	0 2 2
33.705		30		0 3 1
35.802		25	*	2 0 0
Sys: Orthorhombic		S.G.:		
a: 5.015	b: 8.565	c: 7.337	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.				
36.899		20		1 2 2
38.100		55	*	1 3 1
41.704		10	*	2 2 0
42.090		10		0 4 0
42.194		10	*	1 1 3
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
43.494		40		2 2 1
44.005		15		0 4 1
44.996		40		2 1 2
46.308		25		1 2 3
47.807		10	*	1 4 1
Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports: a=5.018, b=8.566, c=7.384 C.O. Cell: a=7.337, b=8.565, c=5.015, a/b=0.8566, c/b=0.5855. Mwt: 217.14. Volume[CO]: 315.15.				
49.013		25	*	0 3 3
49.902		10		2 3 1
52.813		10		1 4 2
53.411		10		2 1 3
* pics supplémentaires non observés pour le monoxycarbonate				

II) Monoxycarbonate Ce₂O(CO₃)₂·H₂O (JCPDS 28-0897)

28-897

DELETED

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1993 PDF-2 Sets 1-43 database

Rad. = 1.54056 Quality:

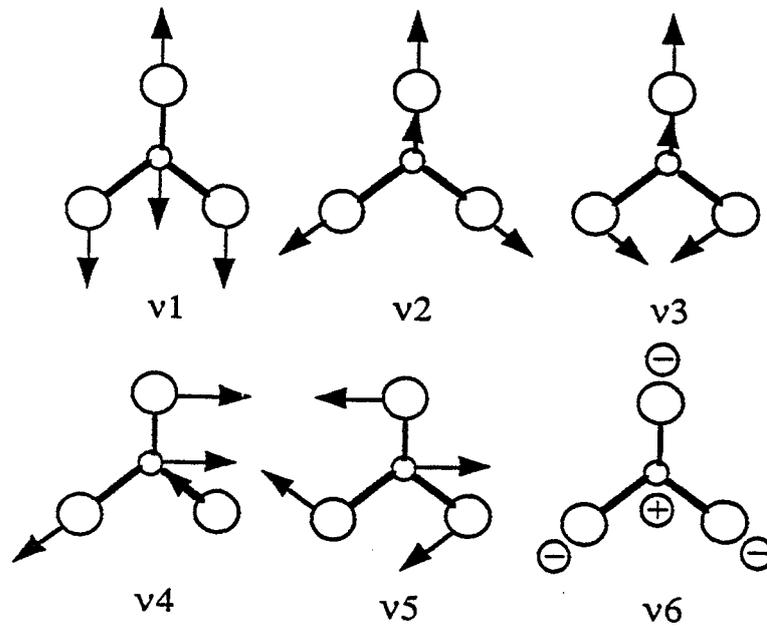
		2-theta	Int.	h k l
Ce O(CO) 1xH O 2 3 2 2		15.727	65	
Cerium Oxide Carbonate Hydrate		20.446	100	
		20.639	75	
		23.901	95	
		26.267	80	
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		
Ref: Nagashima et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 46 152 (1973)				
30.022		80		
33.536		70		
36.789		20		
42.111		30		
43.516		40		
Sys:		S.G.:		
a:	b:	c:	A:	C:
A:	B:	C:	Z:	mp:
Ref:				
43.938		30		
44.926		30		
46.333		30		
48.678		40		
49.698		15		
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
52.616		20		
54.231		20		
For the formula, x=1.2. Deleted by 43-602; not complete; McMurdie 12/92.				

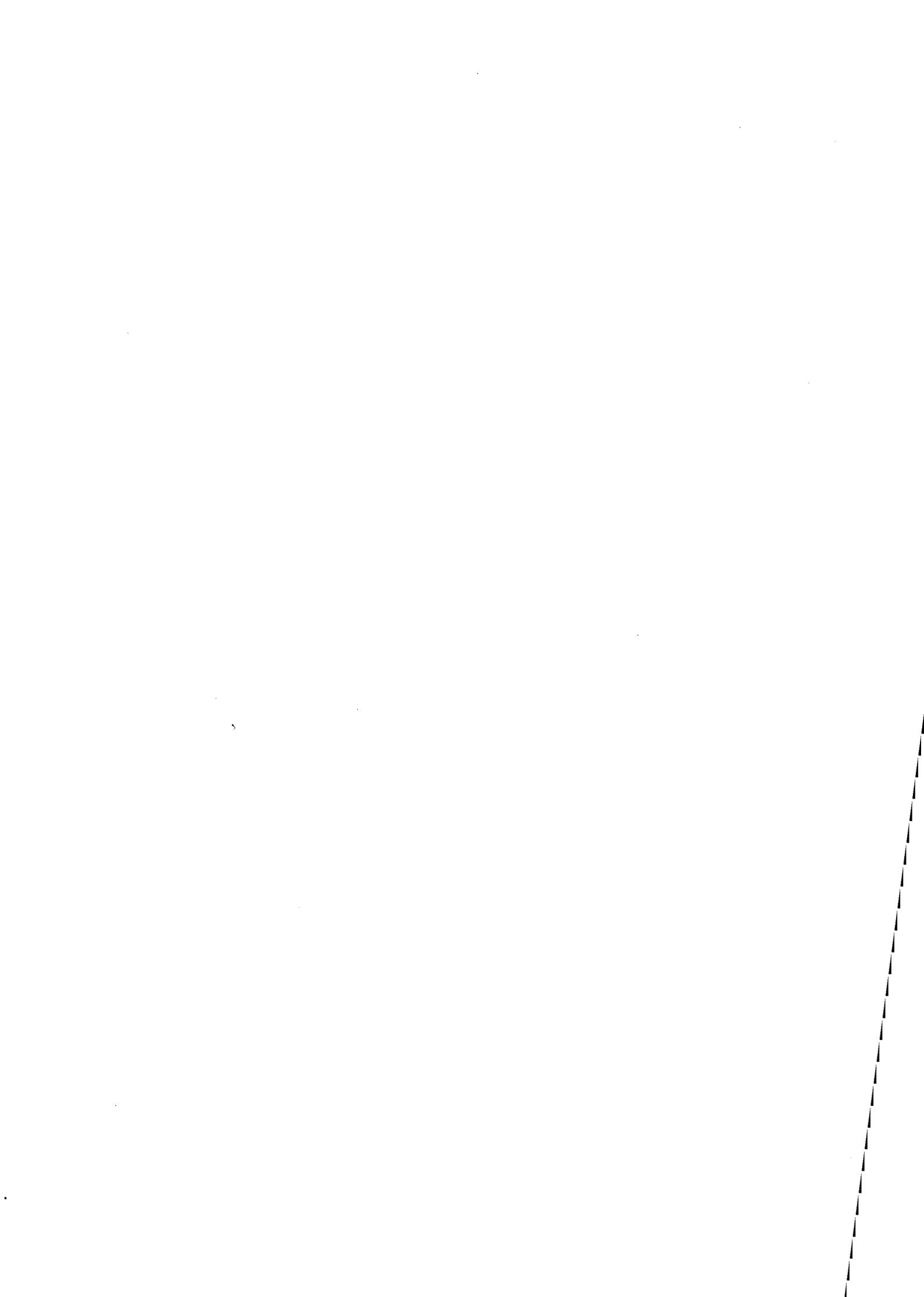
ANNEXE IV :

L'ion CO_3^{2-} en infrarouge : nombre d'onde et modes de vibration (1)

(1) H. DEXPERT Thèse, Paris (1976)

Nombre d'onde : désignation	Position approximative (cm^{-1})	Mode de vibration
$\bar{\nu}_4$	1450 - 1500	valence asymétrique de $\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$
$\bar{\nu}_1$	1350 - 1400	valence symétrique de $\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$
$\bar{\nu}_2$	1070 - 1090	valence de C-O
$\bar{\nu}_6$	830 - 870	balancement de CO_3^{2-}
$\bar{\nu}_3$	730 - 760	déformation de $\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$
$\bar{\nu}_5$	670 - 690	rotation plane de CO_3^{2-}





ANNEXE V

Composition chimique des solides HC, HCa, PN, PNc : dosages de carbone, hydrogène, azote, bilan matière de la transformation en cérine

Les dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote ont été effectués par le Service Central d'Analyse du C.N.R.S. (Vernaison). Les échantillons (quelques milligrammes) sont calcinés à 1050°C dans un four à induction sous courant d'oxygène. Les trois éléments cités précédemment sont respectivement transformés en dioxyde de carbone, vapeur d'eau et monoxyde d'azote. Ces gaz sont dosés par infrarouge. La précision donnée sur les résultats (pourcentages massiques) est de $\pm 0,2\%$.

Pour les calculs, nous désignerons par C, H et N les pourcentages respectifs en carbone, hydrogène et azote.

A.V.1 : Solides HC et HCa

Les solides HC et HCa sont constitués d'un mélange de deux phases noté $\tau \text{ CeOHCO}_3 - (1 - \tau) \text{ Ce}_2(\text{CO}_3)_3, n\text{H}_2\text{O}$, où τ désigne la fraction molaire en hydroxycarbonate.

On désigne respectivement par M_0 , M_1 et M_2 les masses molaires du solide HC ou HCa, de l'hydroxycarbonate et du carbonate. Ces grandeurs sont définies par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}M_1 &= 217 \text{ g/mole,} \\M_2 &= 460 + 18n \text{ g/mole,} \\M_0 &= \tau.M_1 + (1 - \tau).M_2,\end{aligned}$$

soit $M_0 = 460 - 243\tau - 18n(1-\tau)$ en remplaçant M_1 et M_2 par leur expression.

D'autre part, les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont :

$$C = \frac{12\tau + 36(1 - \tau)}{M_0} \quad H = \frac{\tau + 2n(1 - \tau)}{M_0}.$$

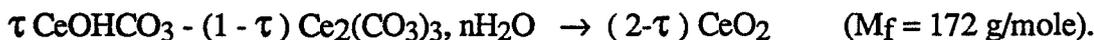
Les pourcentages C et H étant donnés par l'analyse chimique, nous avons un système de 3 équations à 3 inconnues (τ , n et M_0), dont la résolution conduit aux solutions suivantes :

$$\tau = \frac{81H + 115C - 9}{54H + 63C - 6}$$

$$M_0 = \frac{36 - 24\tau}{C}$$

$$n = \frac{1}{2} \frac{HM_0 - \tau}{1 - \tau}$$

Cependant, la valeur de M_0 peut être déterminée à partir de l'expérience grâce à un bilan matière. A 700°C , nous obtenons l'oxyde de cérium :



Si nous appelons p la perte de masse expérimentale exprimée en pourcentage, les masses M_0 et M_f sont reliées par la relation : $(2 - \tau)M_f = M_0(1 - p)$. On peut alors calculer M_0 , τ et n en utilisant les données C et H :

$$M_0 = \frac{12 M_f}{24(1 - p) - M_f C}$$

$$\tau = \frac{36 - M_0 C}{24}$$

$$n = \frac{1}{2} \frac{H M_0 - \tau}{1 - \tau}$$

Les compositions calculées pour les deux solides HC et HCa, par les deux méthodes (avec ou sans le bilan) sont très proches (cf tableau A.V.1). Pour déterminer si les écarts entre ces deux compositions sont significatifs, nous avons estimé les erreurs sur les mesures et calculs.

* Estimation des erreurs

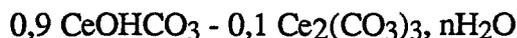
Les valeurs de C et H sont une moyenne réalisée à partir des valeurs obtenues sur cinq échantillons. Les écarts par rapport à cette valeur moyenne sont :

- $\Delta C = \pm 0,2 \%$
- $\Delta H = \pm 0,06 \%$.

L'incertitude expérimentale sur la perte de masse est de l'ordre de $0,5 \%$. Quelle que soit la méthode de calcul (avec ou sans le bilan matière), les erreurs obtenues pour τ et n d'après la méthode des dérivées logarithmiques (si $X = AB$ alors $\Delta X/X = \Delta A/A + \Delta B/B$) donnent :

$$\Delta \tau = \pm 0,1 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta n}{n} \approx 1$$

Compte-tenu de ces incertitudes et des résultats du tableau A.V.1, on peut conclure que les solides HC et HCa ont une composition très proche, voisine de :



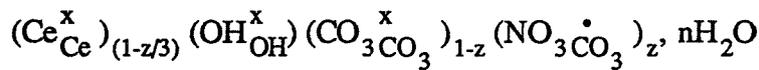
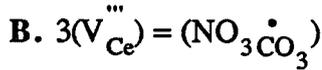
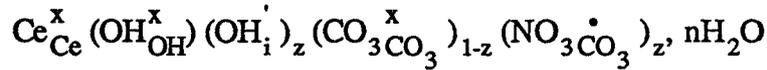
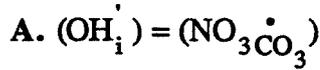
La valeur de n , déduite à partir des autres valeurs calculées (τ , M_0), est la moins précise. Pour le solide HC, elle vaut environ 3; elle est de l'ordre de 3,5 pour le solide HCa.

	solide HC		solide HCa	
C	5,9 %		5,8 %	
H	0,63 %		0,62 %	
Perte de masse (p) à 700°C	23,3 %		22,4 %	
Méthode de calcul-->	Analyse C, H	Bilan + analyse C, H	Analyse C, H	Bilan + analyse C, H
M₀ (g/mole)	252	250	244	239
τ	0,88	0,89	0,91	0,92
n	2,9	2,9	3,3	3,5
p (%) recalculée	23,5 %	23,6 %	23,2 %	22,3 %

Tableau A.V.1: Détermination de la composition chimique des solides HC et HCa (mélange de phase : τ CeOHCO₃ - (1 - τ) Ce₂(CO₃)₃, nH₂O) à partir des pourcentages de carbone et d'hydrogène et du bilan matière de la transformation en cérine à 700°C.

A.V.2 : Solides PN et PNc

Deux formulations ont été proposées selon le défaut entrainé par la présence des ions nitrates :



La détermination de z et n est effectuée à partir du pourcentage d'azote (N) et de la perte de masse expérimentale à 700°C (p).

Quelle que soit l'hypothèse envisagée, la masse M_0 du solide ramenée à **1 mole** de cérium est donnée par la relation :

$$M_0 = \frac{M_f}{(1-p)}, \quad (M_f = M_{\text{CeO}_2} = 172 \text{ g/mole}).$$

* *Dans le cas A*, nous avons :

$$M_0 = 140 + 17 + 17z + 60(1-z) + 62z + 18n,$$

soit $M_0 = 217 + 19z + 18n$.

D'autre part, $N = 14z/M_0$. On obtient un système de deux équations à deux inconnues (z et n), dont la résolution conduit aux expressions :

$$z = \frac{1}{14} N \cdot M_0$$

$$n = \frac{1}{18} (M_0 - 217 - 19z)$$

* *Dans le cas B*, nous avons :

$$(1 - z/3) M_0 = 140(1 - z/3) + 17 + 60(1 - z) + 62z + 18n,$$

soit $(1 - z/3) M_0 = 217 - (134/3)z + 18n$.

D'autre part, $N = 14z/(1 - z/3) M_0$.

La résolution du système donne les expressions:

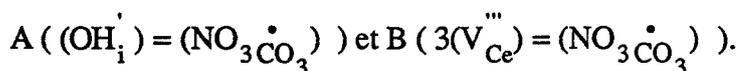
$$z = \frac{3N M_0}{42 + N M_0}$$

$$n = \frac{1}{18} \left((1 - z/3) M_0 - 217 + \frac{134}{3} z \right)$$

Les données expérimentales et les valeurs de l'application numérique sont rassemblées dans le tableau A.V.2 .

	Solide PN			Solide PNc		
	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées		Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	
		Hypothèse A	Hypothèse B		Hypothèse A	Hypothèse B
% azote	0, 71			0, 52		
Perte de masse à 700°C (%)	24, 6			24, 7		
Masse molaire g/mole de cérium		228	228		228	228
$z = (\text{NO}_3 \cdot \text{CO}_3)$		0, 115	0, 111		0, 085	0, 082
n		0, 5	0, 4		0, 5	0, 5

Tableau A.V.2 : Détermination de la composition chimique des solides PN et PNc : valeurs de la teneur en nitrates (z) et en eau (n) calculées à partir du pourcentage d'azote et du bilan matière de la transformation en cérine à 700°C, pour les deux hypothèses



*** Estimation des erreurs**

Une incertitude de 0,5 % sur la perte expérimentale (p) conduit à une erreur sur M_0 de $\Delta M_0 = 2$ g/mole de cérium. Si l'on estime l'erreur sur N à $\Delta N = 0,02$ % (d'après les résultats obtenus sur différents échantillons), on a, dans les deux cas A et B :

$$\Delta z \approx 0,005$$

$$\Delta n \approx 0,1$$

ANNEXE VI :

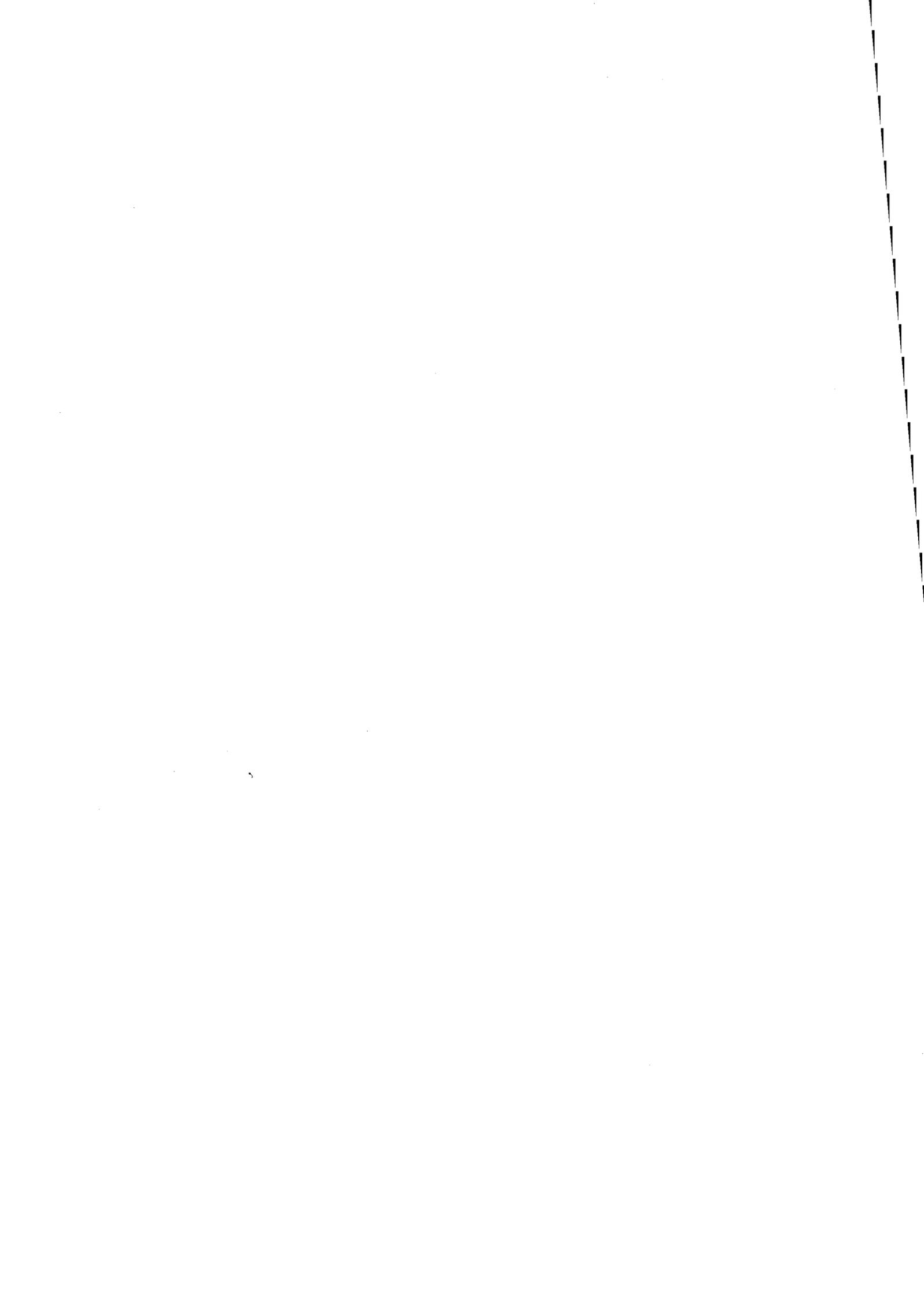
Dérivation d'une fonction intégrale

Le calcul de la vitesse absolue $\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ nécessite la dérivation de l'expression (III.6) de l'avancement $\zeta(t)$, défini par une fonction intégrale. Nous rappelons l'expression générale utilisée pour dériver une telle fonction.

Soit la fonction
$$I(t) = \int_a^b f(x,t) dx ,$$

où a et b sont des fonctions de t, la dérivée par rapport à t s'écrit :

$$\frac{dI(t)}{dt} = \int_a^b \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} dx + f(b,t) \frac{db}{dt} - f(a,t) \frac{da}{dt}.$$



Annexe VII :

Modèles géométriques

A.VII.1: Modèle de Mampel

La modélisation géométrique décrite de façon détaillée par B. Delmon (1) conduit à considérer trois domaines de temps. Les lois cinétiques et les lois de vitesses obtenues pour chacun de ces domaines sont les suivantes :

- $\theta \leq 1$:

$$\lambda_1 = 1 - (1 - \theta)^3 - 3 \int_0^\theta (1 - \phi)^2 \exp - \left(\frac{A (\theta^3 - 3\phi^2 \theta + 2\phi^3)}{12 (1 - \phi)} \right) d\phi \quad (\text{A.VII.1})$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\theta} = \frac{3A}{4} \int_0^\theta (1 - \phi) (\theta^2 - \phi^2) \exp - \left(\frac{A (\theta^3 - 3\phi^2 \theta + 2\phi^3)}{12 (1 - \phi)} \right) d\phi \quad (\text{A.VII.2})$$

- $1 \leq \theta \leq 2$:

$$\lambda_2 = 1 - 3 \int_0^{2-\theta} (1 - \phi)^2 \exp - \left(\frac{A (\theta^3 - 3\phi^2 \theta + 2\phi^3)}{12 (1 - \phi)} \right) d\phi - 3 (\exp (-A\theta)) \int_{2-\theta}^1 (1 - \phi)^2 \exp \left(\frac{A}{3} (\phi^2 - 2\phi + 4) \right) d\phi \quad (\text{A.VII.3})$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\theta} = \frac{3A}{4} \int_0^{2-\theta} (1 - \phi) (\theta^2 - \phi^2) \exp - \left(\frac{A (\theta^3 - 3\phi^2 \theta + 2\phi^3)}{12 (1 - \phi)} \right) d\phi + 3A (\exp (-A\theta)) \int_{2-\theta}^1 (1 - \phi)^2 \exp \left(\frac{A}{3} (\phi^2 - 2\phi + 4) \right) d\phi \quad (\text{A.VII.4})$$

- $\theta \geq 2$:

$$\lambda_3 = 1 - 3 (\exp(-A\theta)) \int_0^1 (1 - \phi)^2 \exp\left(\frac{A}{3}(\phi^2 - 2\phi + 4)\right) d\phi \quad (\text{A.VII.5})$$

$$\frac{d\lambda_3}{d\theta} = 3A (\exp(-A\theta)) \int_0^1 (1 - \phi)^2 \exp\left(\frac{A}{3}(\phi^2 - 2\phi + 4)\right) d\phi \quad (\text{A.VII.6})$$

A et θ sont respectivement le paramètre de modèle et la variable temps réduit définis par les relations (III.10) et (III.11) du chapitre III. ϕ est une variable d'intégration adimensionnée.

A.VII.2: Généralisation du modèle de Mampel

La généralisation du modèle de Mampel a été effectuée dans le but de s'affranchir de l'hypothèse restrictive selon laquelle les grains ont tous le même comportement.

Le principe de cette généralisation consiste à supposer qu'un grain attaqué à un instant i se comporte selon le modèle de Mampel à partir de cet instant. Son degré d'avancement λ_i est alors identique à celui donné par Mampel, mais en prenant l'origine des temps à l'instant i . Or, à cet instant i , plusieurs grains sont attaqués. Si on désigne par N_i le nombre de grains non encore attaqués au temps i , le nombre de grains attaqués entre i et $i+di$ par la première germination est :

$$-dN_i = 4 \pi r_0^2 N_i \gamma di.$$

Le terme $4 \pi r_0^2 N_i$ représente la surface libre des grains non attaqués. La résolution de cette équation différentielle conduit à :

$N_i = N_0 \exp(-4 \pi r_0^2 \gamma i)$, où N_0 représente le nombre initial de grains d'hydroxycarbonate. Le nombre de grains attaqués à l'instant i est donc:

$$-dN_i = 4 \pi r_0^2 N_0 \gamma \exp(-4 \pi r_0^2 \gamma i) di.$$

Si ζ_i désigne la contribution du grain i à l'avancement global de la réaction, la contribution de l'ensemble des grains attaqués à l'instant i , notée $(d\zeta_i)$ est :

$$(d\zeta_i) = (-dN_i) \zeta_i = 4 \pi r_0^2 N_0 \gamma \zeta_i \exp(-4 \pi r_0^2 \gamma i) di.$$

Or, l'avancement ζ_i est relié au degré d'avancement λ_i par la relation $\zeta_i = \lambda_i \frac{n_0}{N_0} \cdot n_0$ étant le nombre total de moles de réactant, le rapport $\frac{n_0}{N_0}$ représente le nombre de moles par grain. Des grains sont attaqués à tous les instants i entre 0 et t . L'avancement global s'écrit donc :

$$\zeta = \int_0^t (d\zeta)_i = n_0 4\pi r_0^2 \gamma \int_0^t \lambda_i \exp(-4\pi r_0^2 \gamma i) di, \text{ en remplaçant } (d\zeta_i) \text{ et}$$

ζ_i par les expressions précédentes.

Le degré d'avancement global est relié à l'avancement par le nombre total de moles n_0 et vaut donc :

$$\lambda = \frac{\zeta}{n_0} = 4\pi r_0^2 \gamma \int_0^t \lambda_i \exp(-4\pi r_0^2 \gamma i) di.$$

Comme pour le modèle de Mampel, on peut utiliser les grandeurs adimensionnées $\theta = \frac{V_m v}{r_0} t$ et $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_m v}$. Si on appelle η la variable réduite correspondant au temps i , définie par la relation $\eta = \frac{V_m v}{r_0} i$, l'expression du degré d'avancement devient

$$\lambda = A \int_0^\theta \lambda_i \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{A.VII.7})$$

L'expression de la vitesse s'obtient par dérivation de cette relation et donne :

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = A \int_0^\theta \frac{\partial \lambda_i}{\partial \theta} \exp(-A\eta) d\eta \quad (\text{A.VII.8})$$

Le degré d'avancement λ_i et la vitesse $\frac{\partial \lambda_i}{\partial \theta}$ sont donnés par les expressions de Mampel (A.VII.1 à A.VII.6) en remplaçant θ par $(\theta - \eta)$, ce qui correspond au changement d'origine des temps. Les trois domaines de temps ($\theta \leq 1$), ($1 \leq \theta \leq 2$), ($\theta \geq 2$) deviennent respectivement ($\theta - \eta \leq 1$), ($1 \leq \theta - \eta \leq 2$), ($\theta - \eta \geq 2$), et l'on note $\lambda_1^i, \lambda_2^i, \lambda_3^i$ les degrés d'avancement correspondants.

Ainsi, la relation (A.VII.7) donnant le degré d'avancement global s'exploite de la façon suivante:

*** si $\theta \leq 1$**

alors $\theta - \eta \leq 1$: l'expression de Mampel utilisée est celle correspondant au premier domaine de temps (A.VII.1) (en remplaçant θ par $(\theta - \eta)$)

$$\lambda = A \int_0^{\theta} \lambda_1^i \exp(-A\eta) d\eta$$

*** si $1 \leq \theta \leq 2$**

si $0 \leq \eta \leq \theta - 1$, c'est-à-dire $1 \leq \theta - \eta \leq 2$, l'expression de Mampel est celle du second domaine de temps (λ_2^i),

si $\theta - 1 \leq \eta \leq \theta$, c'est-à-dire $0 \leq \theta - \eta \leq 1$, l'expression de Mampel est celle du premier domaine de temps (λ_1^i).

La relation (A.VII.7) s'écrit donc :

$$\lambda = A \int_0^{\theta-1} \lambda_2^i \exp(-A\eta) d\eta + A \int_{\theta-1}^{\theta} \lambda_1^i \exp(-A\eta) d\eta$$

*** si $\theta \geq 2$**

De façon analogue au second cas, on distingue plusieurs domaines de temps :

si $0 \leq \eta \leq \theta - 2$, alors $\theta - \eta \geq 2$: on utilise l'expression λ_3^i ,

si $\theta - 2 \leq \eta \leq \theta - 1$, alors $1 \leq \theta - \eta \leq 2$: on utilise l'expression λ_2^i ,

si $\theta - 1 \leq \eta \leq \theta$, alors $0 \leq \theta - \eta \leq 1$: on utilise l'expression λ_1^i .

La relation (A.VII.7) s'écrit :

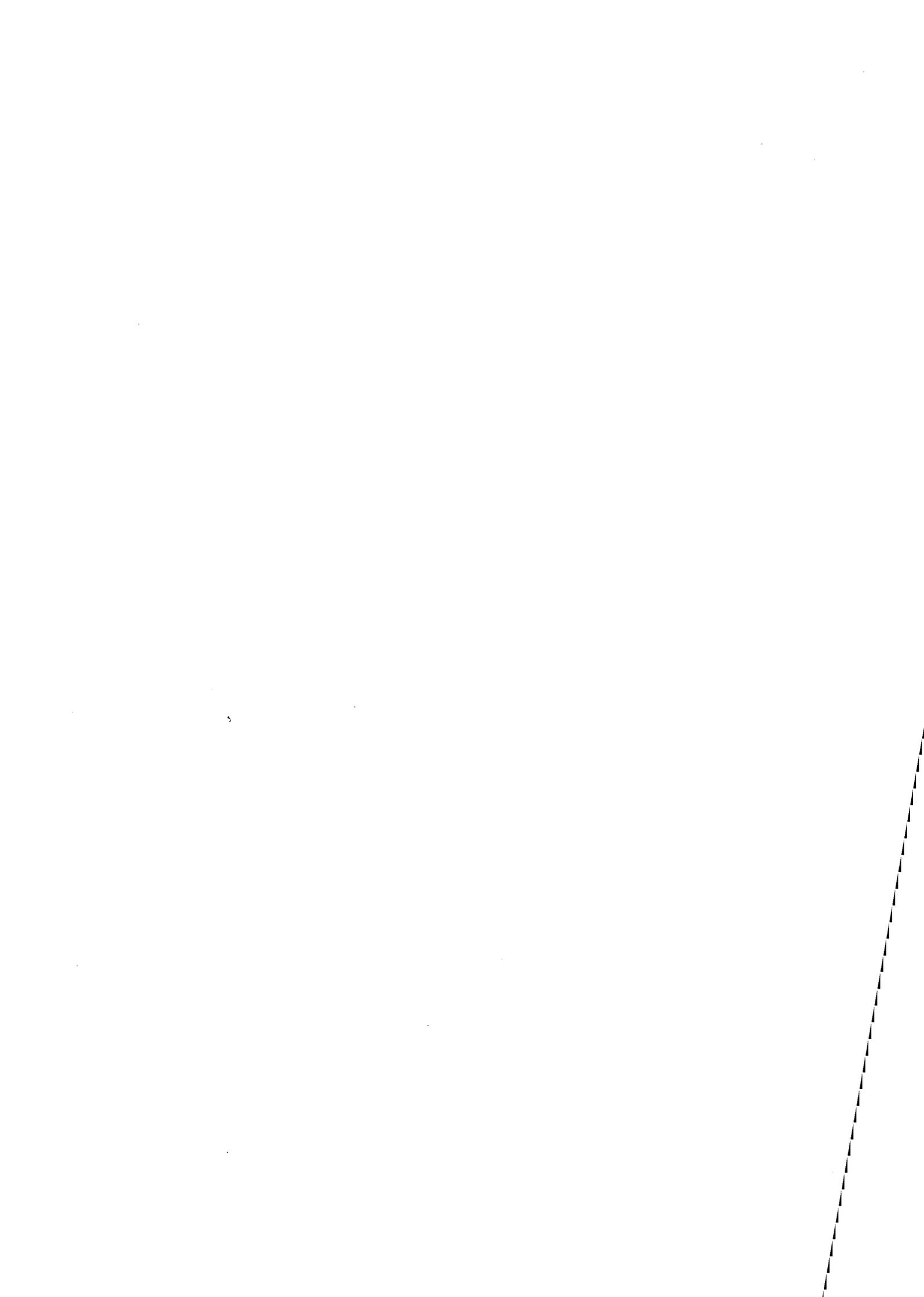
$$\lambda = A \int_0^{\theta-2} \lambda_3^i \exp(-A\eta) d\eta + A \int_{\theta-2}^{\theta-1} \lambda_2^i \exp(-A\eta) d\eta + A \int_{\theta-1}^{\theta} \lambda_1^i \exp(-A\eta) d\eta$$

La relation A.VII.8 permettant de calculer la vitesse $\frac{d\lambda}{d\theta}$ s'exploite de façon analogue à la relation A.VII.7 selon les différents domaines de temps.

La complexité des expressions obtenues pour le modèle de Mampel et pour le modèle de Mampel généralisé montre la nécessité de disposer d'un programme de calcul pour les exploiter. De plus ces modèles ont été développés avec l'hypothèse d'une poudre à répartition monodale. Une répartition granulométrique plus complexe deviendrait très vite impossible à traiter.

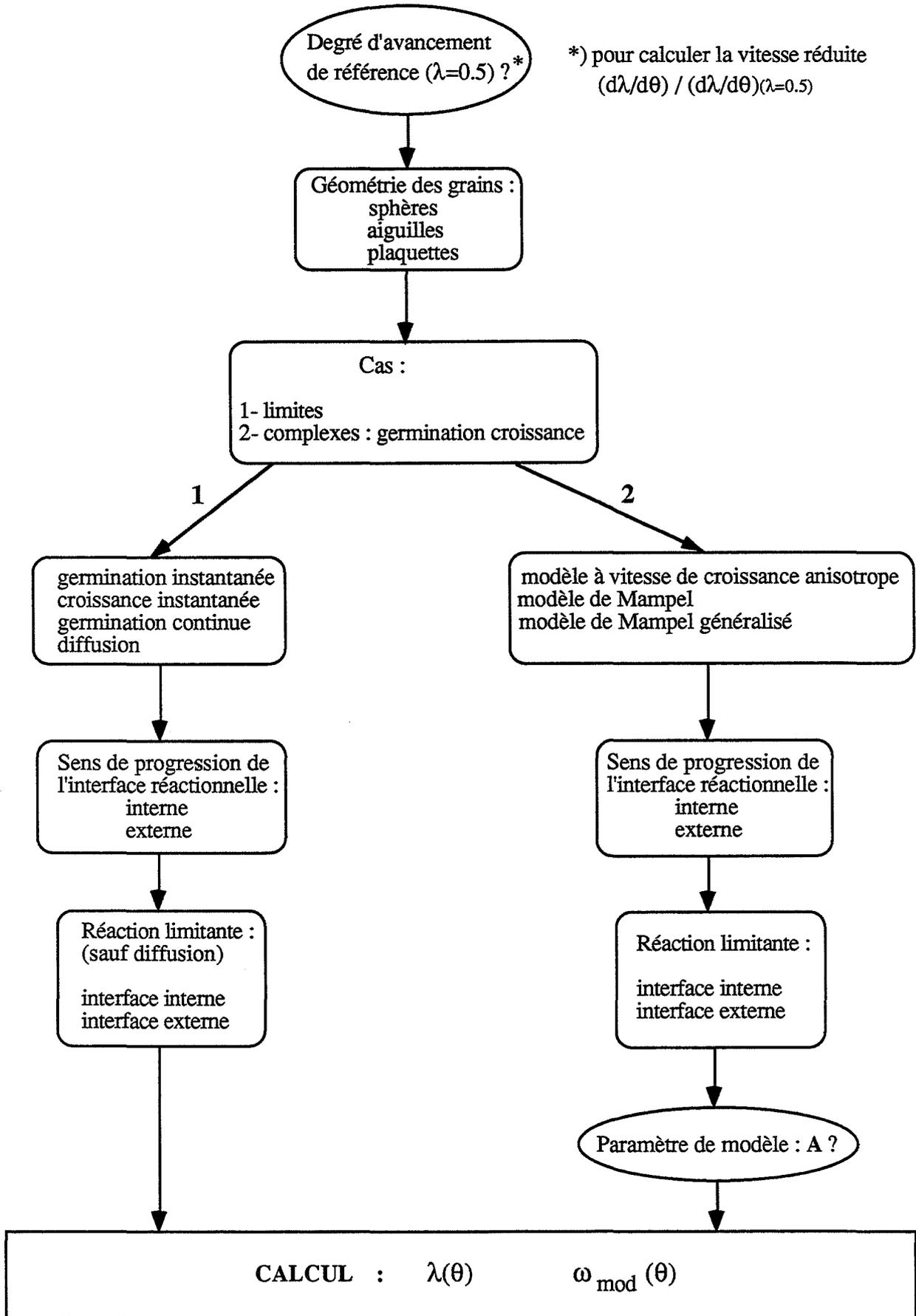
Bibliographie

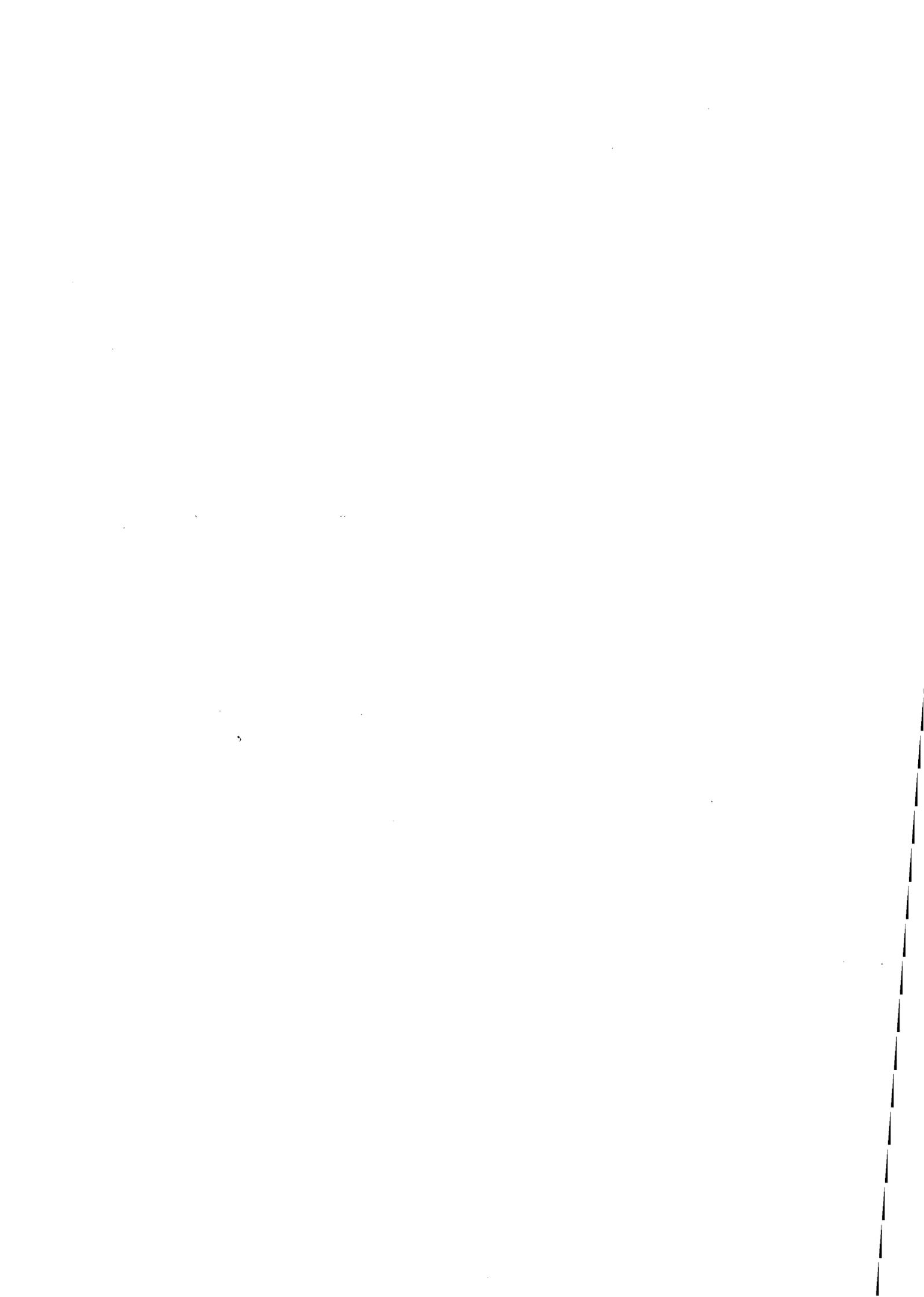
- (1) B .DELMON
"Introduction à la cinétique hétérogène" Editions Technip, p 403-485, Paris (1969)



Annexe VIII :

Organigramme du logiciel de cinétique hétérogène





ANNEXE IX :

Valeurs remarquables pour les modèles géométriques des cas complexes de germination et de croissance

Hypothèses :

- grains sphériques de même dimension
- germes sphériques
- progression interne de l'interface réactionnelle
- réaction limitante localisée à l'interface interne

A.IX.1: Modèle à vitesse de croissance anisotrope

A	λ_i	θ_i	$\theta_{0,5}$
0,0001	-	-	6932
0,0005	-	-	1387
0,001	-	-	693
0,005	-	-	139
0,01	0,009	1,165	69,6
0,05	0,031	0,889	14,1
0,1	0,056	0,825	7,18
0,5	0,175	0,640	1,646
1	0,245	0,533	0,963
5	0,311	0,278	0,403
10	0,272	0,190	0,311
50	0,133	0,066	0,227
100	0,087	0,040	0,216
500	0,027	0,011	0,208
1000	0,016	0,006	0,207
5000	0,006	0,002	0,207
10000	-	-	0,206

A.IX.2: Modèle de Mampel

A	λ_i	θ_i	$\theta_{0,5}$
0,001	-	-	694
0,005	0,008	2,79	140
0,01	0,02	2,37	70,5
0,05	0,042	2,07	15,1
0,1	0,076	1,99	8,13
0,5	0,268	1,82	2,56
1	0,373	1,65	1,90
5	0,464	1,11	1,14
10	0,500	0,94	0,94
50	0,512	0,62	0,62
100	0,486	0,52	0,53

A	λ_i	θ_i	$\theta_{0,5}$
500	0,388	0,33	0,37
1000	0,340	0,27	0,32
5000	0,236	0,16	0,26
10^4	0,197	0,13	0,24
10^5	0,103	0,064	0,22
10^6	0,051	0,030	0,21
10^7	0,024	0,014	0,21
10^8	0,012	0,007	0,206
10^9	0,007	0,003	0,206
10^{10}	-	-	0,206

A.IX.3: Modèle de Mampel généralisé

A	λ_i	θ_i	$\theta_{0,5}$
$5 \cdot 10^{-7}$	0,16	2 001 187	3 898 464
10^{-6}	0,25	1 000 594	1 722 502
10^{-4}	0,26	10005	16770
10^{-3}	0,26	1000	1679
0,01	0,26	101	169
0,1	0,26	11,3	18
0,5	0,29	3,35	4,56
1	0,28	2,18	2,84
5	0,45	1,28	1,33
10	0,49	1,03	1,04
50	0,51	0,647	0,642
100	0,485	0,530	0,537
500	0,390	0,332	0,372
1000	0,343	0,271	0,325
5000	0,238	0,166	0,258
10^4	0,201	0,134	0,242
10^5	0,103	0,064	0,22
10^6	0,051	0,030	0,21
10^7	0,024	0,014	0,21
10^8	0,012	0,007	0,206
10^9	0,007	0,003	0,206
10^{10}	-	-	0,206

ANNEXE X :

Calcul du degré d'avancement expérimental λ

et de la vitesse $\frac{d\lambda}{dt}$

A.X.1: Calcul du degré d'avancement

Le degré d'avancement λ est relié à l'avancement ζ (nombre de moles de cérine formées) par la relation $\zeta = \lambda.n_0$, où n_0 est le nombre total de moles d'hydroxycarbonate de cérium III mises en jeu pour l'expérience considérée.

Dans un cas général où un solide de masse molaire M_0 se transforme en un autre solide de masse molaire M_f avec une variation de masse (cf figure A.X.1), la masse d'échantillon à un instant t au cours de la transformation vaut :

$$m(t) = (n_0 - \zeta)M_0 + \zeta M_f,$$

soit $m(t) = (1 - \lambda)n_0 M_0 + \lambda n_0 M_f$ (X.1).

Si on désigne respectivement par m_0 et m_f , la masse initiale et la masse finale d'échantillon, l'égalité (X.1) devient :

$$m(t) = (1 - \lambda)m_0 + \lambda m_f$$

d'où $\lambda(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_f}$ (X.2),

où $\Delta m(t)$ est la perte de masse à l'instant t , et Δm_f est la perte de masse finale.

Les courbes cinétiques $\lambda(t)$ sont donc calculées très simplement à partir des courbes thermogravimétriques $\Delta m(t)$.

Remarques :

1) Dans le cas où la transformation étudiée est précédée d'une autre réaction telle qu'une déshydratation par exemple, seule la variation de masse imputable à la seconde transformation doit être prise en compte. Si la courbe de perte de masse correspondante présente deux paliers (cf figure A.X.2) une bonne approximation consiste à considérer que la transformation à étudier ne commence qu'à partir du premier palier (perte de masse Δm_0), et donc, qu'à partir de ce moment, toute la variation de masse est imputée à la

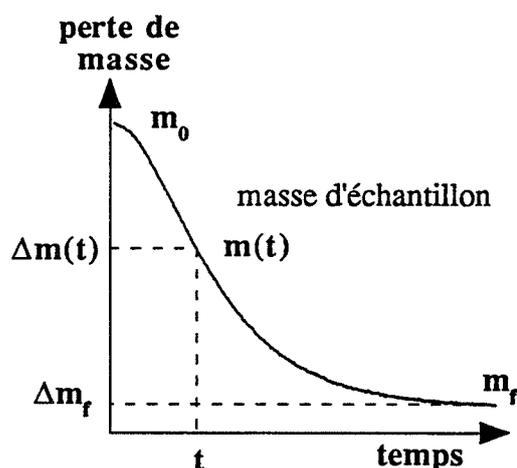


Figure A.X.1 : Exemple de courbe thermogravimétrique

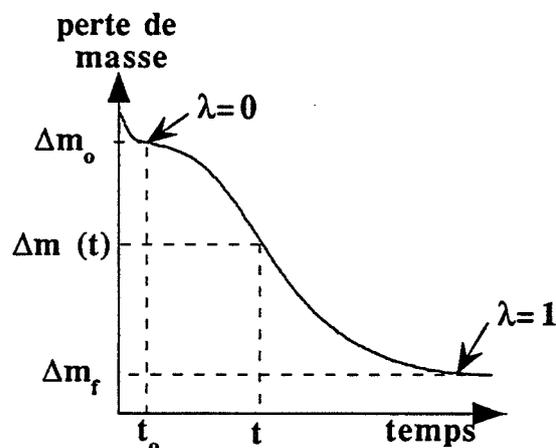


Figure A.X.2 : Courbe thermogravimétrique avec phénomène pré-réactionnel

transformation. Le degré d'avancement s'écrit alors :
$$\lambda(t) = \frac{\Delta m(t) - \Delta m_0}{\Delta m_f - \Delta m_0}.$$

2) Si le solide initial et/ou le solide final de la transformation sont hydratés ou renferment des espèces (nitrates, carbonates,...), on montre que la relation (X.2) entre le degré d'avancement et la variation de masse reste vraie à condition que ces espèces soient réparties dans la masse des solides (et non en surface).

Si on appelle respectivement α_0 et α_f les quantités d'espèces contenues dans le solide initial et le solide final pour n_0 moles, la masse d'échantillon corrigée à prendre en considération est

$$m_{cor}(t) = m_{exp}(t) - \alpha_0(1 - \lambda) - \alpha_f\lambda \quad (X.3).$$

Elle est également reliée au degré d'avancement par la relation (X.1), soit

$$m_{cor}(t) = (1 - \lambda)n_0M_0 + \lambda n_0M_f,$$

d'où $m_{cor}(t) = (1 - \lambda)m_{0cor} + \lambda m_{fcor}.$

En remplaçant la grandeur $m_{cor}(t)$ par l'expression (X.3), nous obtenons

$$\lambda(t) = \frac{m_{0cor} - m_{exp}(t) - \alpha_0}{m_{0cor} - m_{fcor} - (\alpha_f - \alpha_0)}.$$

Or, d'après l'expression (X.3), si $\lambda = 0$, alors $m_{0cor} = m_{0exp} - \alpha_0$,
si $\lambda = 1$, alors $m_{fcor} = m_{fexp} - \alpha_f$.

Nous retrouvons donc l'expression (X.2) du degré d'avancement

$$\lambda(t) = \frac{m_{0exp} - m_{exp}(t)}{m_{0exp} - m_{fexp}} = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_f}.$$

A.X.2: Calcul de la vitesse $\frac{d\lambda}{dt}$

La période d'acquisition des courbes cinétiques $\lambda(t)$ est de trente secondes. La dérivée point par point conduit à des courbes $\frac{d\lambda}{dt}(t)$ inexploitable (cf figures A.X.3). Aussi, pour avoir une précision optimale sur les vitesses, on effectue un ajustement polynômial de la courbe cinétique $\lambda(t)$, et la grandeur $\frac{d\lambda}{dt}$ est obtenue par la dérivée analytique du polynôme.

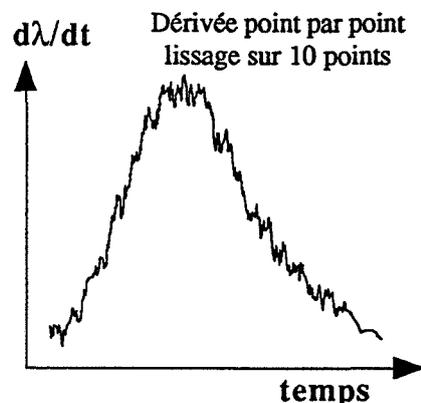


Figure A.X.3 : Courbe de vitesse expérimentale

A.X.2.1: Courbe cinétique sans décrochement

Dans le cas où l'expérience est réalisée sans décrochement, l'ajustement est effectué avec un polynôme d'ordre 9 dans le domaine $0 \leq \lambda \leq 0,99$ (cf figure A.X.4). Il conduit à une très bonne précision : l'écart entre les degrés d'avancement expérimental et calculé est inférieur à 0,5 %.

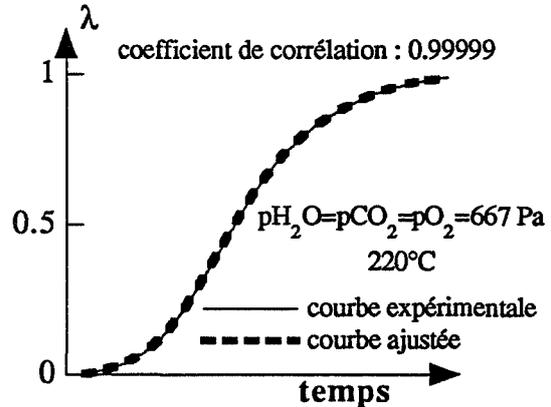


Figure A.X.4 : Ajustement polynômial des courbes cinétiques

A.X.2.2: Courbe cinétique avec décrochement

Lorsqu'un décrochement est effectué à l'instant t_0 , l'ajustement polynômial n'est pas réalisable sur toute la courbe cinétique puisque celle-ci présente une rupture de pente au point de décrochement (cf figure A.X.5).

Pour calculer la vitesse à gauche, c'est-à-dire avant le décrochement, l'ajustement polynômial est effectué sur l'intervalle de temps $[0, t_0]$ et la vitesse est prise à l'instant t_0 :

$$r_g = n_0 \cdot \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)_g (t=t_0).$$

Pour calculer la vitesse à droite, c'est-à-dire après le décrochement, il est nécessaire de prendre en compte une période de transition car l'effet de la variation d'une contrainte n'est pas instantané. Pratiquement, cette période est prise égale à deux minutes. On effectue alors un ajustement polynômial en ne prenant que les points pour un temps supérieur à " $t_0 + 2$ minutes" et un degré d'avancement inférieur à 0,99. Ce polynôme est ensuite extrapolé jusqu'à l'instant t_0 pour calculer la vitesse à droite :

$$r_d = n_0 \cdot \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)_d (t=t_0).$$

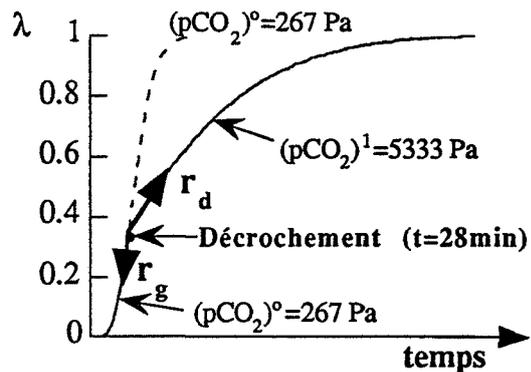
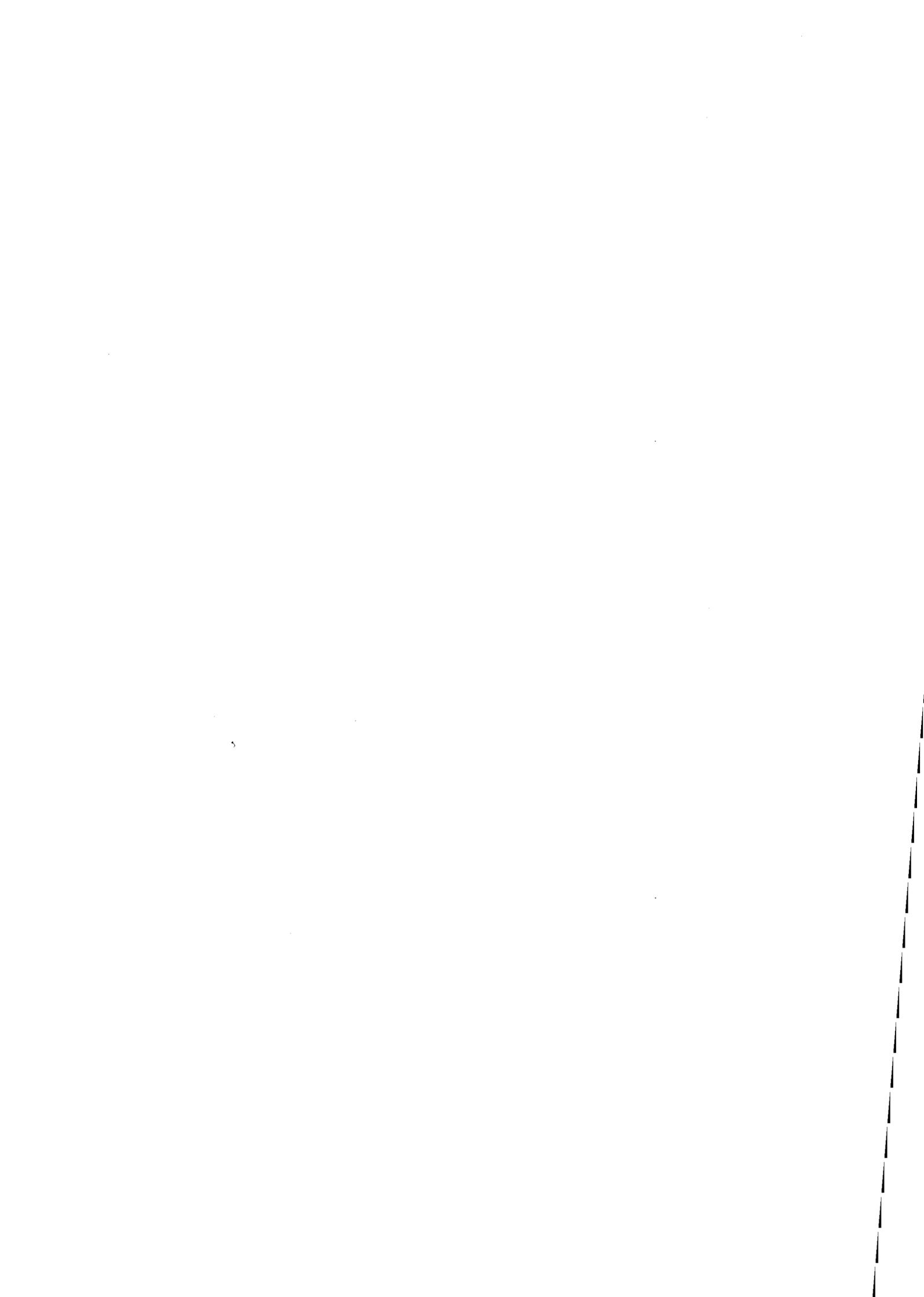


Figure A.X.5 : Courbe cinétique avec décrochement

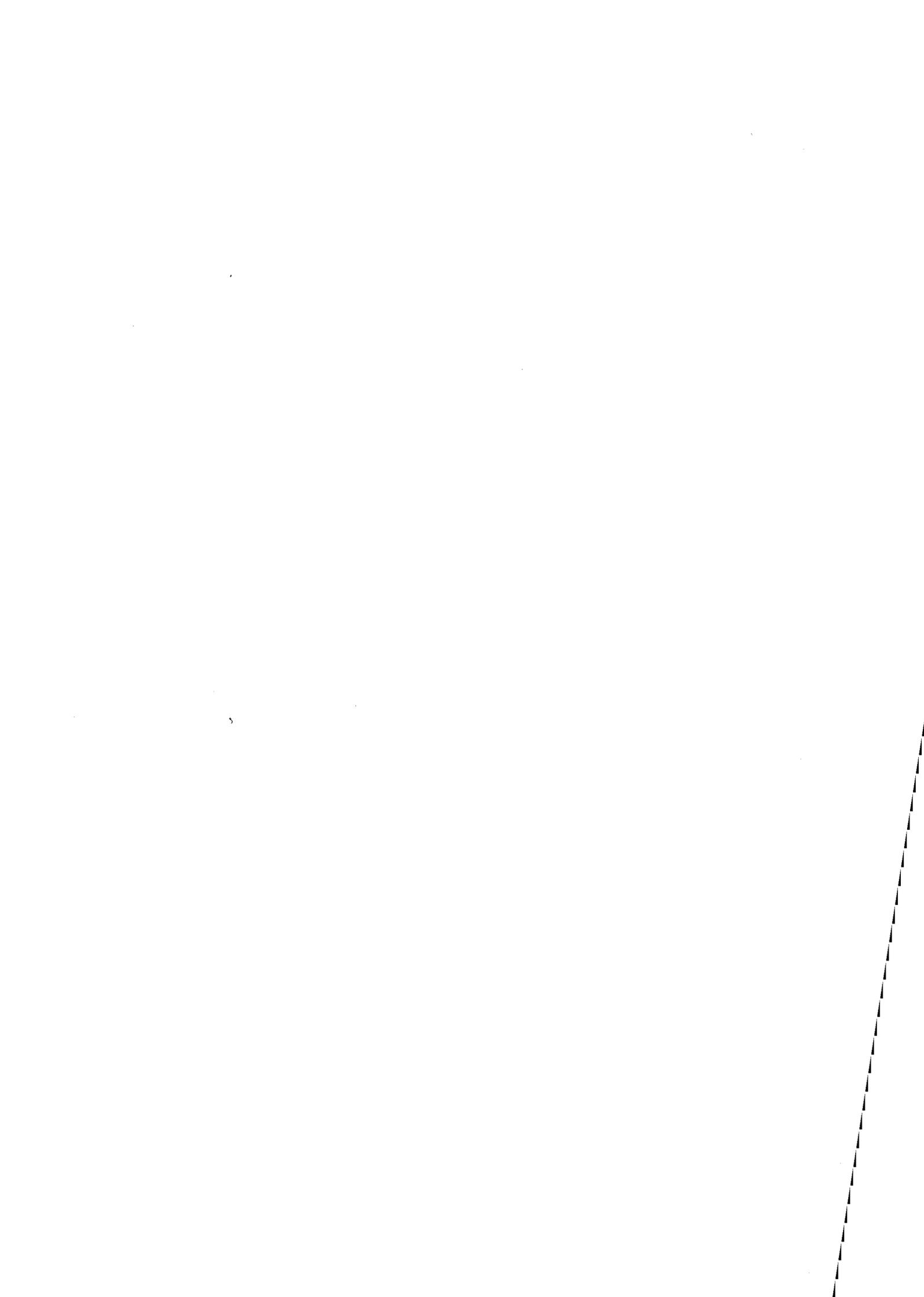


BIBLIOGRAPHIE

1. H. DEXPERT
Thèse, Paris (1976)
2. K. NAGASHIMA, H. WAKITA, A. MOCHIZUKI
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, (1973), 152-6
3. E. MATIJEVIC, W.P. HSU
J. Colloid. Interface Sci., 118, (1987), 506-23
4. J.J. BENTZEN, P.L. HUSUM, O.T. SORENSEN
Mater. Sci. Monogr., 38A, (1987), 385-98
5. V.D. SAVIN, E.N. EVANOV, Z.V. EREMENKO, Z.M. GRIGOR'EVA
Russian J. Phys. Chem., 56(11), (1982), 1647-49
6. V.D. SAVIN, V.N. SOBOLEV, Z.V. EREMENKO, Z.M. GRIGOR'EVA
Russian J. Phys. Chem., 59(3), (1985), 332-34
7. V.D. SAVIN, N.P. MIKHAILOVA, Z.V. EREMENKO
Russian J. Inorg. Chem., 32(11), (1987), 1550-52
8. N. AFIFY, A.S. ABDEL-HALIM, S.M. EL-HOUT
J. Thermal Analysis, 34(1), (1988), 189-94
9. K.S. CHOU, C.H. LIN
J. Chin. Inst. Chem. Eng., 22(4), (1991), 241-6
10. W.P. HSU, L. RONNQUIST, E. MATIJEVIC
Langmuir, 4, (1988), 31-37
11. L.A. BRUCE, S. HARDIN, M. HOANG, T.W. TURNEY
J. Mater. Chem., 1(3), (1991), 423-27
12. K. FOGER, M. HOANG, T.W. TURNEY
J. Mater. Sci., 27, (1992), 77-82
13. F. CHOUAIB, G. DELGADO
J. Alloys Compounds, 185(2), (1992), 279-93
14. P. CARO, M. LEMAITRE-BLAISE, F. TROMBE
C. R. Acad. Sci. Paris, t267, (1968), 1594-97
15. P. CARO, M. LEMAITRE-BLAISE
C. R. Acad. Sci. Paris, t269, (1969), 687-90
16. W. RUNDE, G. MEINRATH, J.I. KIM
Radiochim. Acta, 58/59, (1992), 93-100
17. J. SAWYER, P. CARO, L. EYRING
Revue de chimie minérale, t10, (1973), 93-104

18. M. AKINC, D. SORDELET
Adv. Ceram. Mater., 2, (1987), 232-38
19. M. AKINC, D. SORDELET, M. MUNSON
Adv. Ceram. Mater., 3(3), (1988), 211-16
20. L. MOSCARDINI, I. GIOLITO, M. IONASHIRO
Thermochim. Acta, 137(2), (1989), 319-30
21. Z.C. KANG, L. EYRING
J. Solid State Chem., 88, (1990), 303-23
22. Z.C. KANG, T.Z. LI, L. EYRING
J. Alloys Compound, 181, (1992), 477-82
23. H. HINODE, R. SHARMA, L. EYRING
J. Solid. State Chem., 84, (1990), 102-17
24. R. SHARMA, H. HINODE, L. EYRING
J. Solid. State Chem., 92, (1991), 401-19
25. E. MATIJEVIC
Ann. Rev. Mater. Sci., 15, (1985), 483-516
26. F. TROMBE, M. BLAISE, P. CARO
C. R. Acad Sci. Paris, 1263, (1966), 521-24
27. M. PRIN
Thèse, Saint-Etienne, (1991)
28. P.E. CARO, J.O. SAWYER, L. EYRING
Spectrochimica Acta, 38A, (1972), 1167-73
29. N. YANAGIHARA, K. VEMULAPALLI, Q. FERNANDO, J.T. DYKE
J. Less Common Metals, 167, (1991), 223-32
30. B. TARAVEL, F. FROMAGE, P. DELORME, V. LORENZELLI
J. Chem. Phys. Physicochem. Biol., 68(5), (1971), 715-25
31. H. WAKITA, S. KINOSHITA
Bull. Chem. Soc. Japan, 52(2), (1979), 428-432
32. P. CARO, J.C. ACHARD, O. De POUS
Colloques internationaux, 180(1), (1970), 285-95
33. R.P. TURCOTTE, J. O. SAWYER, L. EYRING
Inorg. Chem., 8(2), (1969), 238-46
34. J.P. VIRICELLE, M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE
Résultats non publiés
35. K.L. MAMPEL
Z. Phys. Chem., A187, (1940), 235-49
36. W.A. JOHNSON, R.F. MEHL
Transf. Amer. Inst. Ming. metall. Engrs, 135, (1939), 416-58

37. B. DELMON
"Introduction à la cinétique hétérogène", Editions Technip, Paris (1969)
a) 403-485, b) 256-270, c) 65
38. J.D. HANCOCK, J.H. SHARP
J. Amer. Ceram. Soc., 55(2), (1972), 74-77
39. M. READING
Thermochimica Acta, 135, (1988), 37-57
40. M. SOUSTELLE
Communication personnelle



Nom : Jean-Paul VIRICELLE

**Titre : ETUDE DE LA TRANSFORMATION THERMIQUE DE
L' HYDROXYCARBONATE DE CERIUM III (CeOHCO₃)
EN DIOXYDE DE CERIUM IV**

Spécialité : Génie des procédés

**Mots clés : Hydroxycarbonate de cérium III
Dioxyde de cérium
Transformation thermique
Cinétique hétérogène
Germination
Croissance
Modèle cinétique**

Résumé :

La transformation thermique de l'hydroxycarbonate de cérium III en dioxyde de cérium a été étudiée dans le but de déterminer les vitesses spécifiques de germination et de croissance de l'oxyde. L'évolution thermique a été suivie au moyen d'un couplage entre la thermogravimétrie et la spectrométrie de masse.

Deux chemins réactionnels ont été mis en évidence. En l'absence d'oxydant, une décomposition thermique se produit en deux étapes avec la formation d'un intermédiaire à 450°C : le dioxycarbonate de cérium III. En présence d'oxygène, la cérine se forme par une réaction gaz-solide dès 180°C.

L'étude cinétique de cette réaction gaz-solide a été effectuée à 220°C sous atmosphère statique contrôlée. La modélisation de la transformation repose sur le concept de germination-croissance. Les vitesses spécifiques de ces deux phénomènes ont été déterminées à partir de deux méthodes. Une modélisation géométrique a permis de déterminer les valeurs et donc les variations de ces vitesses en fonction des contraintes physico-chimiques (pressions d'oxygène, de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone). Une méthode expérimentale dite des "décrochements" a été développée dans le but de fournir directement les variations de la vitesse spécifique de croissance. La comparaison des résultats issus des deux méthodes a permis de valider le modèle géométrique et les vitesses déterminées.