S0376
1999
93

N° d'ordre : 2536

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire UPRESA CNRS 8009
Laboratoire de Cristallochimie et de Physicochimie du Solide UPRESA CNRS 8012

**THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE de LILLE 1**

Spécialité :

Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité.
(Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement)

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. LILLE
BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE

Présentée par

**Rodolphe ROMA-LUCIOW**
**Ingénieur Science des Matériaux EUDIL**

Pour obtenir le grade de DOCTEUR en Chimie de l'UNIVERSITE de LILLE 1

# Complexes Polymères-Métaux Précurseurs des Matériaux Céramiques

Soutenue le Mercredi 23 juin 1999, devant le jury composé de :

| | |
|---|---|
| Mr Jean Etourneau | Président |
| Mr Vladimir Arion | Rapporteur |
| Mr Yahya Lekchiri | Rapporteur |
| Mr Marek Weltrowski | Rapporteur |
| Mr Francis Abraham | |
| Mr Olivier Mentre | |
| Mr Michel Morcellet | |
| Mme Lena Sarraf | |

SCD LILLE 1
D 030 257407 3

La Science toujours progresse et jamais ne faillit,
Toujours se hausse et jamais ne dégénère,
Toujours dévoile et jamais n'occulte.
*Piccatrix*

Puis que ma dame de Chanpaigne
Vialt que romans a feire anpraigne,
Je l'anprendrai molt volentiers,
Come cil qui est sens antiers
De quanqu'il puet et monde feire,
Sans rien de losange avant treire.
*Chrétien de Troyes, Lancelot.*

Omnia vincit amor, et nos cedamus amori.
*Virgile, Bucoliques*

A Mes Arrières Grands - Parents

A Mes Grands - Parents

A Mes Parents

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma profonde affection

# Remerciements.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une coopération entre le Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire dirigé par Monsieur le Professeur Xavier Coqueret et le Laboratoire de Cristallochimie et de Physicochimie du Solide (LCPS) dirigé par Monsieur le Professeur Francis Abraham et antérieurement par Monsieur le Professeur Jean-Claude Boivin. Je tiens ici à les remercier vivement de m'avoir accueilli dans leur Laboratoire.

Ce travail a été encadré par Monsieur le Professeur Francis Abraham, directeur du LCPS et directeur de l'UPRESA 8012 ainsi que par Monsieur Le Professeur Michel Morcellet, directeur de l'UPRESA 8009. Qu'ils veuillent bien trouver ici le signe de ma profonde reconnaissance.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide indispensable de Madame Lena Sarraf qui m'a accompagné avec Michel Morcellet malgré les risques et les difficultés rencontrées. Par ces quelques lignes, je veux lui témoigner ma plus profonde gratitude.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur Jean Etourneau, directeur de l'Institut de la Matière Condensée de l'Université de Bordeaux, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Monsieur le Docteur Vladimir Arion, Senior Researcher auprès de l'Institut de Chimie de l'Académie des Sciences de Moldavie, Monsieur le Docteur Marek Weltrowski, Directeur scientifique auprès du Centre des Technologies Textiles de Saint Hyacinthe au Québec et Monsieur le Professeur Yahya Lekchiri du département de biologie de l'Université Mohamed I$^{er}$ d'Oujda au Maroc m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteurs et en participant à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Oliver Mentre pour son aide scientifique dans le domaine des céramiques.

Que soient ici également remerciés Monsieur Jean-Paul Quenon et Madame Nadine Egels pour leur aide technique, Madame Nicole Cunin, Mesdames Laurence Burylo, Françoise Ratajczak pour la réalisation des clichés de diffraction RX.

Ma reconnaissance se porte également envers Monsieur Jacques Bonte (EUDIL, Ecole Universitaire Des Ingénieurs de Lille) pour la réalisation de photographies en Microscopie Electronique à Balayage, envers Madame le Professeur Joëlle Morcellet (Directrice du Département Science des Matériaux de l'EUDIL) pour m'avoir encouragé à choisir ce sujet envers Monsieur Hugues Leroux pour la réalisation de photographies en Microscopie Electronique à Transmission et envers Madame Anne-Marie Cazé pour son aide et pour nos discussions philosophiques au sujet des périodes de repos.

Que soit ici encore remercié l'ensemble des membres des deux laboratoires pour leur bonne humeur et leur accueil pendant ces quatre années.

Enfin je voudrais souligner ma reconnaissance à l'égard de la Région Nord Pas de Calais et du CNRS pour avoir cofinancé ce projet.

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire UPRESA 8009
Laboratoire de Cristallochimie et de Physico-Chimie du Solide UPRESA 8012

Thèse de Doctorat

# Complexes [illegible]mères-Métaux Précurseurs des [illegible]ériaux Céramiques

# Notations.

Nous utiliserons dans ce mémoire les notations suivantes :

- $\alpha$ : Coefficient de dissociation de l'acide.
- f( ) : Fonction de ( ).
- PAA : Acide PolyAcrylique.
- PMA : Acide PolyMethacrylique.
- pH : Potentiel hydrogène.
- ATG : Analyse thermogravimétrique.
- R : Rapport des nombres de concentration (polymère / métal).
  (concentration en fonctions acides / concentration en métal)
- BiVOx : Bismuth Vanadium Oxyde.
- BiCuVOx : Bismuth Cuivre Vanadium Oxyde.
- BiCuOx : Bismuth Cuivre Oxyde.
- UCeOx : Uranium Cérium Oxyde.
- UPuOx : Uranium Plutonium Oxyde.
- PZT : Plomb Zirconium Titane Oxyde.
- MEB : Microscope Electronique à Balayage.
- MET : Microscope Electronique à Transmission.
- I ou $\mu$ : Force ionique.

# Introduction

# Complexes Polymères-Métaux Précurseurs des Matériaux Céramiques

## Introduction :

Les divers matériaux synthétisés par l'homme peuvent être classés suivant leurs compositions, leurs microstructures ou leurs propriétés. On peut faire généralement la distinction entre trois grands groupes de matériaux :

- *Les Métaux et leurs Alliages*
- *Les Polymères organiques*
- *Les Céramiques*

Ces trois grandes familles apparaissent pour beaucoup et à juste titre fortement disjointes et il est difficile de trouver des points communs entre ces matériaux aux propriétés si différentes.

Depuis un certain nombre d'années, cependant, des matériaux hybrides : les Composites, constitués de l'association de deux voire de trois de ces familles ont vu le jour. La finalité de ces matériaux était de manière générale de conduire à des produits aux propriétés améliorées (résistance à la traction, aux vibrations, à la corrosion .... par exemple).

Plus récemment, une idée originale est apparue. Elle consiste à tenter d'obtenir une des trois grandes familles : les Céramiques, à partir des deux autres : les Métaux et les Polymères. Les complexes polymères - métaux voyaient le jour, et l'association de plusieurs de ces complexes donnait naissance aux matériaux céramiques.

La voie polymère est la plus récente dans ce domaine et la plus novatrice. L'utilisation de petites molécules organiques a déjà été largement étudiée et l'est encore. Cependant la voie polymère apporte des intérêts capitaux. Les céramiques sont généralement obtenues à partir de mélanges de poudres (les oxydes précurseurs) qui sont ensuite frittées à haute température. La difficulté est d'obtenir des mélanges homogènes de ces poudres pour réaliser les céramiques aux propriétés requises. Un second objectif est la réduction de la température de frittage en vue de la réalisation d'économie d'énergie.

L'importance du complexe polymère-métal dans ce domaine est claire. En effet, dans de tels composés, il est possible d'obtenir des mélanges intimes entre les métaux à la base des céramiques. De plus, des essais récents ont montré un abaissement de la température de frittage des céramiques synthétisées à partir de ces complexes.

Le but de notre étude a donc été dans un premier temps de réaliser des complexes simples entre l'acide polyacrylique (PAA) et des métaux divalents, trivalents, tétravalents entrant dans la composition d'oxydes précurseurs des céramiques. L'aboutissement de ce travail étant de déterminer, quand cela était possible, les constantes de formation et de stabilité des complexes, de les comparer entre eux en vue de réaliser ultérieurement des mélanges. Des complexes simples ont ainsi été synthétisés et caractérisés. La structure de ces derniers a été étudiée ainsi que les produits obtenus après décomposition thermique. A la suite de ces études et en tenant compte des résultats obtenus, quelques complexes mixtes ont été synthétisés et caractérisés.

Notre étude est divisée en trois parties et cinq annexes.

Dans une première partie, nous rappellerons quelques généralités et définitions sur les métaux, polymères et céramiques. Nous présenterons la méthode classique d'obtention des céramiques et introduirons les complexes polymères - métaux. Ce faisant, nous établirons également un bref historique sur les matériaux céramiques obtenus par la voie des complexes organiques.

Dans une seconde partie, nous aborderons l'étude des complexes simples. Nous présenterons tout d'abord l'étude potentiométrique et rappellerons les théories employées. Nous introduirons également un certain nombre de résultats déjà obtenus dans ce domaine. Enfin nous présenterons les résultats de notre étude d'un point de vue potentiométrique et dégagerons des résultats essentiels pour la suite (existence de différentes catégories de métaux, existence de plusieurs types de complexes, détermination de couples convenables à la réalisation de complexes mixtes).

Nous étudierons l'influence de la concentration du PAA sur les propriétés trouvées.

Nous passerons ensuite à l'étude de quelques cas particuliers : ceux du cérium, bismuth, vanadium.

Nous tenterons dans la mesure du possible d'effectuer un bref historique sur les résultats déjà obtenus avec ces éléments. Nous présenterons ensuite nos résultats, à savoir : analyse des poudres obtenues, décomposition thermique, produits finaux, analyse structurale .... . Nous apporterons à cette occasion quelques résultats importants sur le PAA.

Dans une troisième partie, nous aborderons les complexes mixtes. Nous débuterons l'étude par un rappel des mixtes déjà synthétisés. Nous en viendrons ensuite à présenter nos propres synthèses à savoir $Bi_4V_2O_{11}$, $BiCuO_4$ et Uranium - Cérium, PZT.
Pour chaque espèce nous montrerons l'intérêt du produit envisagé et rappellerons les méthodes de synthèses anciennes. Nous présenterons ensuite nos méthodes de synthèse et étudierons enfin les poudres obtenues (analyse, décomposition thermique .....).

Dans une conclusion enfin nous globaliserons les résultats dégagés et montrerons les potentialités futures des matériaux synthétisés et des méthodes utilisées.

Dans les annexes nos présenterons :

- en annexe 1 : Les produits utilisés
- en annexe 2 : Les principaux appareils employés
    - Diffractomètre D5000 en température ou isotherme
    - Clichés RX sur films
    - Analyse thermogravimétrique
    - Microscopie électronique à balayage
    - Mesure de surface spécifique
    - Lyophilisation
    - Granulométrie
    - Fluorescence Pixe (du proton)
- en annexe 3 : Quelques résultats anecdotiques (tubes en couleurs)
- en annexe 4 : Quelques courbes de bilan
- en annexe 5 : Granulométrie MET de l'oxyde de cérium.

NB : Soulignons enfin, que l'ensemble de cette étude à été réalisée dans l'optique de mettre au point des méthodes de synthèses industrialisables facilement. Dans l'ensemble de nos travaux nous tenterons donc, dans la mesure du possible, de simplifier les étapes de synthèse, de partir des produits les plus courants et de minimiser la durée des étapes synthétiques. Ceci afin d'obtenir un produit fini de bonne qualité, rapidement, facilement et pour un coût modique.
Enfin il est important de noter que ce travail avait à l'origine un but exploratoire, dans l'optique de mettre au point de nouveaux protocoles de synthèse et d'ouvrir de nouvelles voies de recherche.

# Bibliographic

# Première Partie

# Partie I :

## Histoire des Matériaux, Synthèse des Céramiques.

*A] Histoire et définition des Matériaux.*

Traditionnellement, les matériaux ont été classés en métaux, céramiques et polymères organiques, compte tenu à la fois de certaines propriétés caractéristiques, des méthodes d'obtention et de leur destination industrielle. Bien qu'un très grand nombre de matériaux soit connu depuis déjà fort longtemps, leur étude n'a débuté que beaucoup plus tard. En effet l'homme disposa rapidement de substances variées pour ses besoins courants sans avoir à effectuer d'importantes recherches.

L'homme utilisa longtemps des produits naturels comme la pierre et le bois. Il en vint ensuite à transformer l'argile de la terre pour donner naissance aux premières céramiques. Les artisans de cette époque (-10000 av. J.C.) découvraient alors tour à tour l'intérêt du frittage, les problèmes de réduction de volume ou encore ceux des couleurs des matériaux du fait de leur degré d'oxydation. L'utilisation des premiers métaux date de la même époque. Le métal fut d'abord utilisé à l'état natif, sans aucune modification structurale. Ensuite l'extraction des métaux à partir des minerais et leur mise en forme devinrent monnaie courante.

L'utilisation des polymères, elle, est plus ambiguë et il est difficile de dater le début de leur emploi. Néanmoins de nombreux polymères naturels existent tel le caoutchouc. Cependant ce qui est sûr c'est que la synthèse de polymères synthétiques ou leur modification ne fut que très tardive.

Revenons maintenant plus en détails sur les différents matériaux :

- Les Métaux :

  Les métaux sont opaques et brillants, plus lourds que la plupart des matériaux, rigides, tout en étant déformables plastiquement pour être mis en forme. Ils conduisent bien l'électricité et la chaleur. Toutes ces propriétés résultent à la fois de la liaison métallique et de l'état cristallin.

- Les Polymères :

  La nature fournit toute une série de polymères organiques, tels que le bois, les fourrures, le cuir, la laine, le coton, le caoutchouc, constitués à partir de protéines, de cellulose, d'amidon, de lignine.
  De nombreux polymères ont été synthétisés ces dernières années : fibres textiles, caoutchoucs, vêtements, adhésifs et naturellement toute la gamme des « plastiques ». Les polymères synthétiques sont généralement légers, très facilement mis en forme, résistants

à l'humidité. Par contre, ils ne sont pas toujours rigides et ils supportent assez mal les hautes températures. Les polymères sont constitués de longues chaînes d'atomes tels que le carbone, l'azote, l'hydrogène et l'oxygène. Ces chaînes comprennent de plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes réunis bout à bout par les liaisons surtout covalentes.

Les propriétés des polymères dépendent en grande partie de la façon dont les chaînes sont assemblées. Lorsque les macromolécules sont déposées en majorité suivant un réseau cristallin, le matériau est dur, rigide, il résiste assez bien à la chaleur et aux solvants. Si, au contraire, l'état amorphe prédomine, la substance est plus molle, élastique et perméable aux fluides. Si les chaînes atomiques sont attachées entre elles par des forces de Van der Waals faibles, les polymères sont facilement déformables et se ramollissent avec la température, qui rompt ces liaisons. Lorsqu'elles sont accolées par des petites chaînes transversales à liaisons covalentes, ou par des liaisons hydrogènes qui forment des ponts plus solides que les forces de Van der Waals, la déformation plastique est plus difficile et la résistance à la température est bonne.

- Les Céramiques :

En général, une céramique est composée d'un ou plusieurs métaux et d'un non métal dont le plus courant est l'oxygène. Les atomes d'oxygène, plus gros que les autres, constituent un assemblage dans lequel viennent s'insérer les atomes de métal (ou de silicium). Les liaisons mises en jeu sont surtout ioniques et en partie covalentes. Ces deux types de liaisons fortes sont responsables de la stabilité et de la rigidité des céramiques : les atomes d'oxygène avec six électrons sur la couche de valence empruntent deux électrons à leurs voisins métalliques, de sorte que tous les atomes sont fortement ionisés et s'attirent vivement. Par conséquent, l'empilement des atomes est encore compact et les matériaux de ce type résistent à la chaleur et aux contraintes. De plus comme les céramiques sont généralement des oxydes, elles sont rarement sensibles aux réactifs chimiques et à l'oxydation à haute température. Les céramiques existent aussi bien à l'état cristallin ($Al_2O_3$) qu'à l'état amorphe, et leurs propriétés proviennent autant de leur structure interne que de leur composition chimique.

*B] Obtention des Céramiques :*

Les céramiques d'oxydes constituent l'une des principales classes de céramiques.
Les autres classes se regroupent sous l'appellation céramiques d'argiles (exemple porcelaine, poteries, réfractaires)
Leur mode d'obtention classique repose sur le frittage.
Ci-dessous, nous présentons le mode opératoire de la synthèse classique de céramiques

| Méthode de la Poudre frittée |
| --- |
| Synthèse des poudres<br>↓<br>Mélange et pulvérisation<br>↓<br>Séchage et agglomération<br>↓<br>Mise en forme (*) / Coulée en barbotine<br>↓<br>Elimination du liant<br>↓<br>Frittage |

**Tableau 1 : Méthode de préparation des céramiques par frittage.**

(*) Moulage par compression, moulage par injection

Le frittage consiste à préparer une poudre de granulométrie très définie, choisie pour constituer les arrangements assurant une densité maximale. Cette poudre est additionnée d'adjuvants organiques, qui seront détruits par le traitement thermique, et tiennent également lieu de plastifiants, de lubrifiants et de liants. La composition est ensuite mise en forme par moulage, généralement sous forte pression, puis soumise à la cuisson, qui assurera une consolidation permettant d'approcher la densité théorique. Les produits ainsi obtenus présentent, la plupart du temps, une porosité pratiquement nulle. Le frittage normal entraîne un retrait important pouvant atteindre 20%.

Quelques exemples de céramiques obtenues par cette méthode :

- La silice qui présente, en raison de sa dilatation thermique presque nulle, une excellente résistance aux chocs thermiques, ce qui la fait utiliser dans l'industrie aérospatiale pour les bords d'attaques d'ailes et les cônes de rentrée des satellites.

- L'alumine qui est vraisemblablement l'oxyde céramique le plus utilisé en raison de sa très haute refractarité et de ses caractéristiques mécaniques. Elle est employée en électrotechnique (isolants électriques, bougies d'allumage), en métallurgie spéciale (creuset pour la fusion des métaux et alliages de haute pureté), dans l'industrie nucléaire

(barrières de séparation isotopique), en électronique (enveloppes de valves) et en mécanique (outils de coupe et d'abrasion).

- La magnésie, qui offre une excellente résistance aux agents chimiques basiques, est en outre très réfractaire. C'est un bon isolant électrique à haute température et un très bon conducteur calorifique. Elle est utilisée en métallurgie spéciale (creusets pour la fusion des substances basiques, de l'oxyde et des sels de plomb, des métaux très purs).

- La zircone, hautement réfractaire et de bonne résistance mécanique, présente en outre une forte stabilité chimique. Sous forme stabilisée (ajout d'ytrium), elle est utilisée en métallurgie spéciale (creuset pour la fusion sans contamination des métaux très agressifs) et en électrotechnique (résistance de four pour chauffage à l'air libre à haute température).

- L'oxyde de titane, du fait de sa constante diélectrique extrêmement forte est très utilisé en électrotechnique et en électronique sous forme de titanates ou de mélanges ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$), ($TiO_2$, $ZrO_2$).

- L'oxyde d'uranium constitue l'un des combustibles nucléaires les plus utilisés. Sa mauvaise conductivité thermique, qui le rend fragile aux chocs thermiques est améliorée par l'incorporation d'oxyde de béryllium. La conductivité thermique de ce dernier est très élevée (comparable à celles des meilleurs métaux conducteurs de la chaleur), il possède cependant une très faible conductivité électrique. Il est chimiquement stable, très réfractaire et présente en outre une faible section de capteur neutronique. Il est donc utilisé dans les industries nucléaires.

- L'oxyde de thorium présente un point de fusion très élevé (3300°C) et une très forte stabilité chimique. Malgré sa mauvaise résistance aux chocs thermiques, corrigée partiellement par l'incorporation de chaux, la thorine frittée est très appréciée en métallurgie spéciale (fusion sans contamination du thorium métallique).

La voie de synthèse de ces céramiques oxydes que nous allons employer est la voie polymère dont le protocole synthétique peut être résumé de la façon suivante :

| **Céramiques / Voie polymère** |
|---|
| Réaction de polymérisation ou de complexion |
| ↓ |
| Mise en forme |
| ↓ |
| Durcissement (séchage) |
| ↓ |
| Pyrolyse |

**Tableau 2 : Protocole de synthèse des céramiques par voie polymère.**

[La différence essentielle entre le mode de synthèse classique et la voie polymère est le remplacement de la phase de frittage par une phase de pyrolyse beaucoup plus violente]

Nous allons dans la suite de cette partie présenter quelques synthèses déjà réalisées par la voie organique. Nous parlerons tout d'abord des céramiques nitrures et carbures avant d'aborder les céramiques oxydes obtenues par voie polymère ou organique.

*C] Polymère précurseur des céramiques :*

Bien que les céramiques aient été utilisées et soient connues depuis fort longtemps, une nouvelle technologie de synthèse est cependant apparue. L'industrie aérospatiale et électronique en sont les initiateurs clef. La résistance, la stabilité thermique, l'imperméabilité, l'inertie chimique font de ces céramiques le matériau idéal pour de nouvelles applications. De même la résistance à la corrosion et à l'érosion renforce encore leur intérêt. Ces propriétés exceptionnelles représentent un challenge lors de la fabrication de tels produits, mais bien souvent elles sont à l'origine de défauts catastrophiques comme la fracture des matériaux.

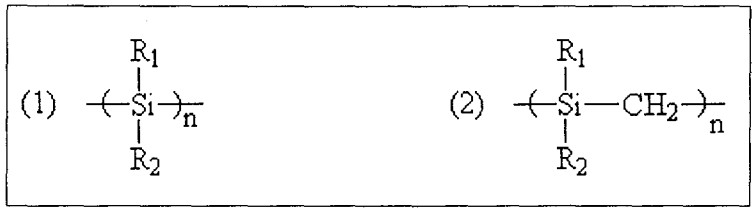
La température élevée de fabrication et de mise en forme est un problème majeur et tend à suggérer l'utilisation d'un précurseur polymère afin de résoudre le problème. L'utilisation d'un tel précurseur est l'aboutissement de la volonté de mettre en œuvre des céramiques sous forme de fibres. La méthode de synthèse classique n'y parvenant pas sans induire de fractures du matériau, la voie polymère a été étudiée.

La voie organométallique offre l'intérêt de nécessiter une température de mise en forme plus basse que la voie classique. Ceci s'explique du fait que l'énergie libre de Gibbs est favorable à la formation du composé organométallique.

Un composé pur et parfaitement homogène assure également la réalisation des propriétés optimales du produit fini. Là encore la voie polymère permet de réaliser un mélange intime au niveau atomique. Néanmoins il est toujours essentiel de vérifier la pureté parfaite des produits de départ.

Les plus étudiés et les plus utilisés de ces précurseurs sont des polymères à base de silicium mais, récemment, des progrès ont été réalisés dans le domaine des précurseurs contenant du phosphore, de l'aluminium ou du bore. [a,b,c,d]

- ♦ Les polymères organosiliciés.
  - Les polysilanes (1) et les polycarbosilanes (2).

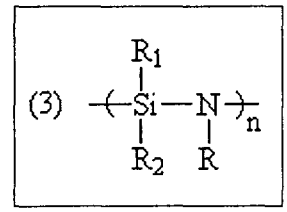


Ces polymères ont principalement été développés en tant que précurseurs de céramiques à base de carbure de silicium (SiC).
Ils peuvent être synthétisés selon trois grandes méthodes :

- la thermolyse des polysilanes
- la polymérisation de dérivés organosiliciés
- la polymérisation par ouverture de sila- et de disilacyclobutanes

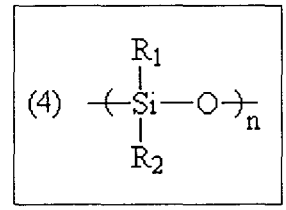
Les recherches en cours sur ces précurseurs portent principalement sur un meilleur contrôle des structures et des compositions ainsi que sur la diminution du taux de carbone libre résiduel après pyrolyse.

- Les polysilazanes (3)



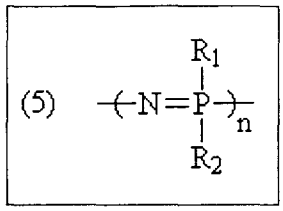

Ces polymères, constitués d'enchaînements [Si-N], sont préparés soit par polycondensation de chlorosilanes avec des amines, soit par polymérisation par ouverture des cyclosilazanes.
Ils ont surtout été testés en tant que précurseurs de matériaux à base de nitrure et de carbonitrure de silicium ($Si_3N_4$ et $Si_xC_zN_y$).

- Les polysiloxanes (4)




Connus depuis longtemps pour leurs multiples usages sous la dénomination commerciale de silicones, ces polymères organométalliques sont également des précurseurs de matériaux à base de silice, préparés principalement par la voie sol-gel.

♦ Les polyphosphazènes (5)



Ces polymères, de découverte relativement récente, ont de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que l'électronique, les textiles ou le biomédical. Ils ont également été utilisés comme précurseurs de céramiques $N_3P_5$, mais dans ce domaine, les études ne sont que très fragmentaires.

Ils sont obtenus selon deux voies principales de synthèse :

- la polymérisation par ouverture de cyclophosphazène
- la polycondensation entre l'ammoniac et des dérivés chlorophosphorés et la modification chimique des polymères correspondants.

L'intérêt de la voie polymère (réduction du chauffage, mélanges plus intimes et plus homogènes) a permis à ce procédé d'évoluer rapidement. L'idée a alors germé de synthétiser les céramiques oxydes par cette voie en utilisant soit des polymères soit de petites molécules organiques.

Le problème qui s'est d'abord posé est celui de l'étude des interactions entre les métaux et les molécules organiques. Nous ne parlerons pas de cela ici et le réserverons à la partie consacrée aux interactions métaux-polymères. Nous nous limiterons dans la suite de cette partie à montrer ce qui a été fait en matière de synthèses de complexes métal - molécules organiques dans le domaine des céramiques oxydes.

Les scientifiques se sont d'abord intéressés à de petites molécules organiques, telles des acides légers (type formique, citrique, oxalique.....).

a) Les Formiates.

V.N Krasil'Nikov [1] propose la synthèse de $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{11}$, matériau supraconducteur noté 2223, en utilisant des formiates. Cette méthode est selon lui considérablement plus simple que celle du mélange de poudres et conduit à un produit exempt d'impureté, présentant une température critique supérieure à cent kelvins. La préparation classique de cette céramique par voie de mélange de poudres ne permet pas d'obtenir la phase pure.
Krasil'Nikov propose de synthétiser les formiates des différents sels métalliques ($Bi(HCOO)_3$, $Pb(HCOO)_2$, $Sr(HCOO)_2,2H_2O$, $Ca(HCOO)_2$, $Cu(HCOO)_2,2H_2O$ et $Cu(HCOO)(OH)$).

Deux méthodes sont proposées :
- l'une consiste à mélanger les différents formiates synthétisés séparément et à décomposer le mélange par un traitement thermique à 850°C.
- l'autre consiste à mélanger $Bi(OH)_3$-$Bi_2O_3$, PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$ et $Cu_2(OH)_2$ $CO_3$-(CuO) avec de l'acide formique concentré. Après élimination de $CO_2$, de l'eau distillée est ajoutée dans le rapport $H_2O$ : HCOOH = 4 : 1. Ensuite le produit est séché et subit divers traitements thermiques aux environs de 850°C.

Ces deux méthodes permettent d'obtenir la céramique désirée, néanmoins la seconde méthode est nettement plus favorable au système (2223).
Cependant notons que Krasil'Nikov souligne que le traitement thermique nécessaire à l'obtention du produit voulu est extrêmement précis et qu'il n'accepte aucun écart de température.

Paris [2], lui aussi, plus tôt, avait déjà utilisé le formiate de vanadyle ($VO(HCOO)_2,2H_2O$) pour synthétiser $V_2O_5$. Il note l'obtention par cette méthode de l'hémipentoxyde de vanadium dès 300°C.
Paris partira également de l'acétate de vanadyle, résultat de l'attaque de l'acide acétique sur $V_2O_4,2H_2O$. Néanmoins le produit obtenu est très instable et ne permet pas d'envisager de pyrolyse.
Paris synthétise alors un nouveau produit : l'oxalate de vanadyle. Pour cela il utilise la réaction suivante :

$$2NH_4VO_3 + 4H_2C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2] + 2CO_2 + 4H_2O$$

Le produit obtenu, le dioxalovanadate (IV) d'ammonium de formule :
$(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$ , $2H_2O$ conduit par sa décomposition thermique là encore à $V_2O_5$ à des températures inférieures à 400°C.
Paris partira enfin du succinate de vanadyle obtenu par la réaction de l'acide succinique sur l'hydrate $V_2O_4,2H_2O$ selon la réaction suivante :

$$V_2O_4,2H_2O + 2\ HOOC\text{-}\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}\ COOH \rightarrow 2VO\begin{matrix} OOC—CH_2 \\ \diagdown \quad | \\ \diagup \quad | \\ OOC—CH_2 \end{matrix} + 4H_2O.$$

Le succinate de vanadyle pyrolysé conduit aussi à $V_2O_5$ pour une température inférieure à 400°C.
Rappelons que la méthode classique d'obtention de $V_2O_5$ par pyrolyse du métavanadate d'ammonium n'est complète qu'au-delà de 400°C, d'où l'intérêt des méthodes précédentes.
Fort de ces premiers résultats positifs, Paris entrouvre dans ces travaux la voie de la synthèse de complexes mixtes organiques.

Il propose ainsi les synthèses suivantes :

(1) $V_2O_5 + 5\ H_2C_2O_4 + MgO \rightarrow H_2Mg[VO(C_2O_4)_2]_2 + 2\ CO_2 + 4\ H_2O$
(2) $2\ Cr_2O_3 + 9\ H_2C_2O_4 + MgO \rightarrow H_4Mg[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 6\ CO_2 + 7\ H_2O$
(3) $2\ Al + 6\ H_2C_2O_4 + MgO \rightarrow H_4Mg[Al(C_2O_4)_3]_2 + 3\ H_2 + H_2O$

Les produits obtenus sont les espèces hydratées suivantes :

(1) $H_2Mg[VO(C_2O_4)_2]_2$ , $5\ H_2O$
(2) $H_4Mg[Cr(C_2O_4)_3]_2$ , $12\ H_2O$
(3) $H_4Mg[Al(C_2O_4)_3]_2$ , $15\ H_2O$

Les résultats de la décomposition thermique sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| Précurseur | Conditions | Température | Produit fini |
|---|---|---|---|
| (1) | Air | 500°C | $Mg(VO_3)_2$ |
| (1) | $H_2$ | 500°C | $MgV_2O_4$ |
| (2) | Air | 500°C | $MgCr_2O_4$ |
| (3) | Air | 750°C | $MgAl_2O_4$ |

**Tableau 3 : Décomposition thermique des précurseurs.**

Nous présentons ci-dessous le diagramme de décomposition thermique suivie par ATG sous air (Analyse Thermo-Gravimétrique) des précurseurs 1, 2, 3 (figure 1).

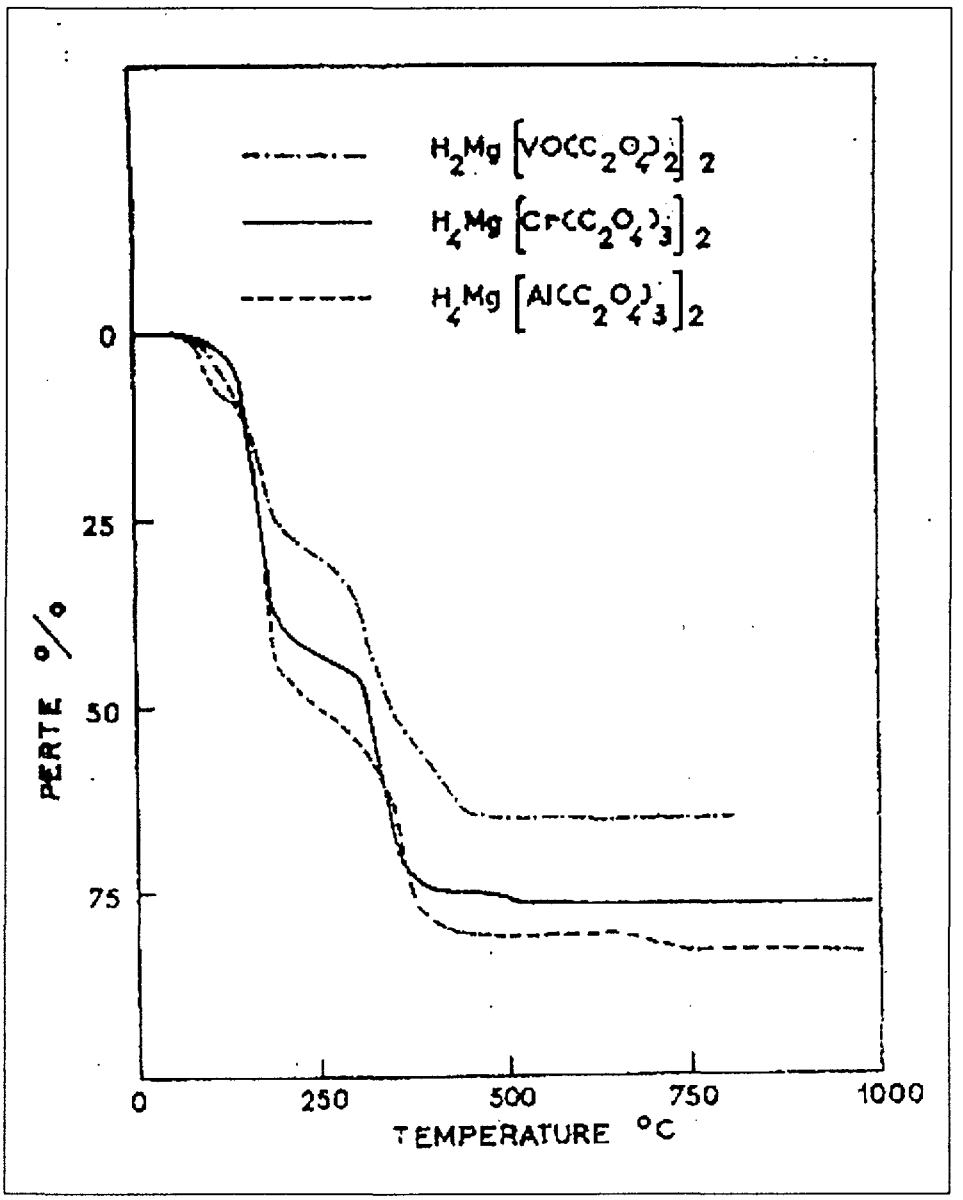



**Figure 1 : Courbe thermogravimétrique des composés 1, 2 et 3.**

Les oxydes mixtes sont ainsi obtenus à des températures très basses (dans aucun travail antérieur, il n'a été signalé de formation de ces oxydes mixtes à des températures de cet ordre). Des études fines des clichés de diffraction (que nous présentons ci-dessous, figure 2 et 3) montrent l'existence de raies très larges indiquant un état de grande finesse cristalline. Des recuits à 1000°C montrent l'affinement des raies et la parfaite recristallisation des produits obtenus. Ces différentes observations montrent l'intérêt primordial de tels composés précurseurs.

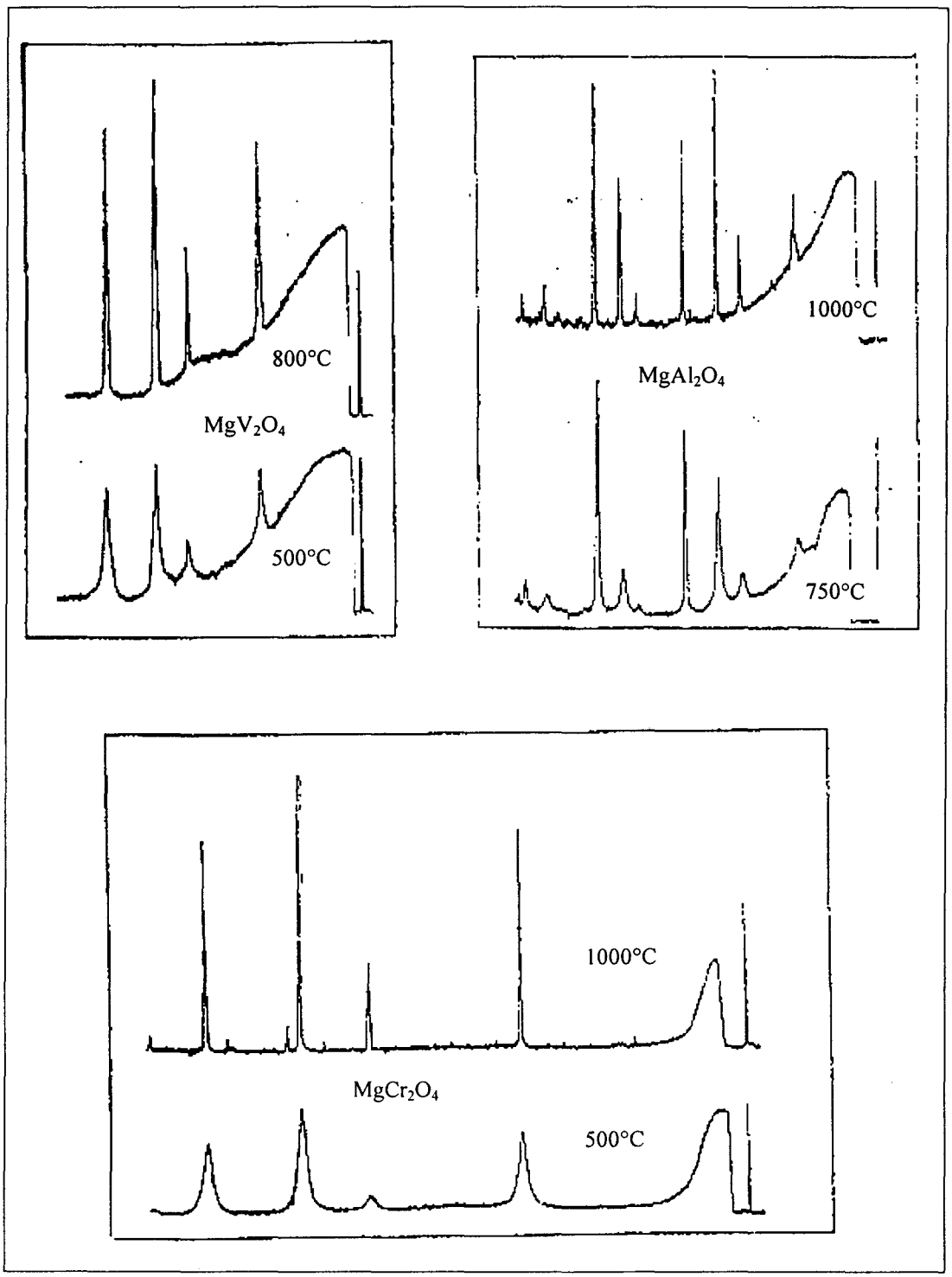



**Figure 2 : Cliché de diffraction RX à différentes températures.**

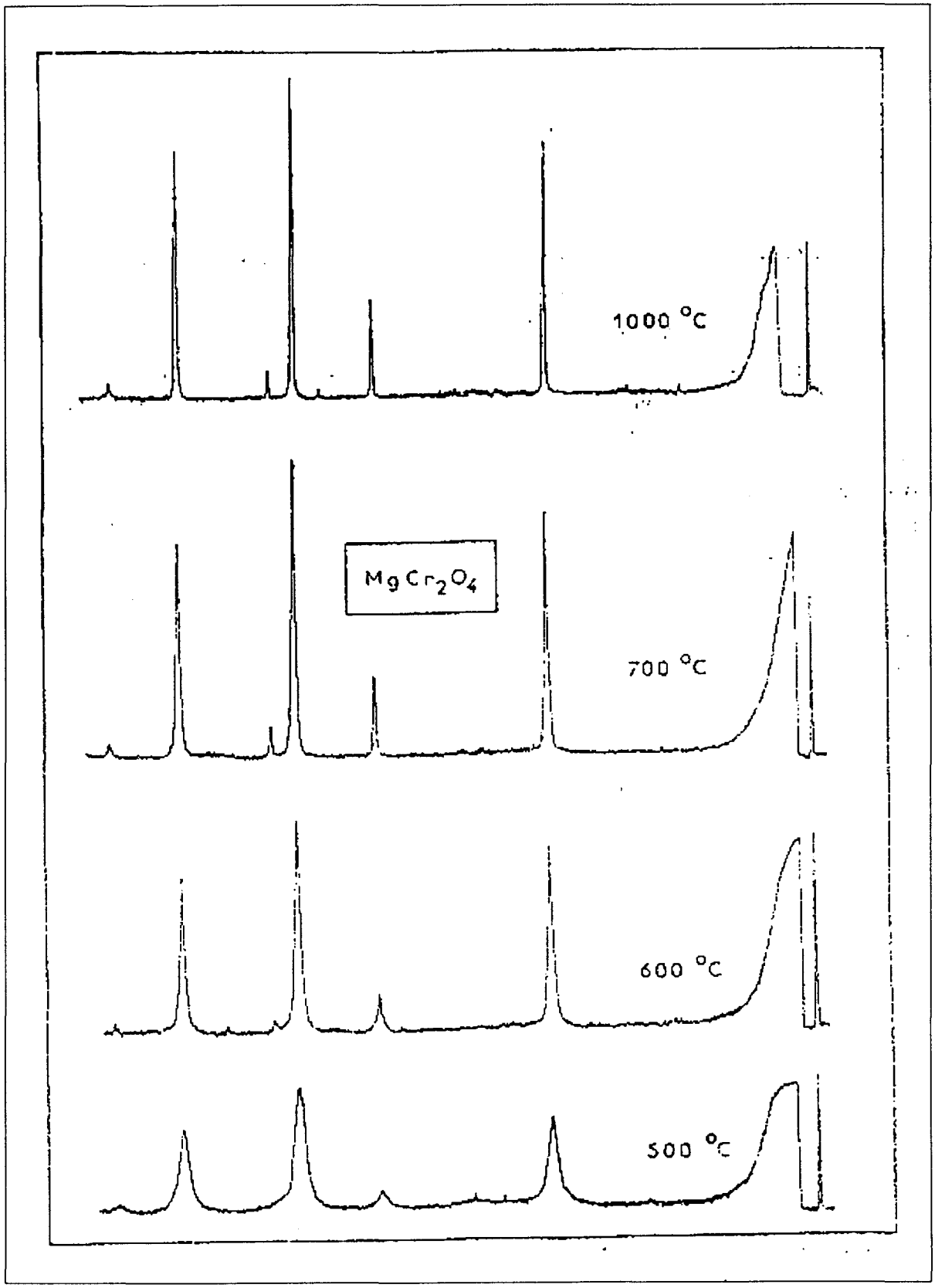



**Figure 3 : Clichés de diffraction RX de $MgCr_2O_4$ à différentes températures.**

A la suite de Paris [2], les travaux sur les complexes à base d'acide oxalique se sont multipliés.

b) Les Oxalates.

Wenda [3] propose de synthétiser le catalyseur $V_2O_5$-$MoO_3$ sous forme simple ou mixte. Le produit final est obtenu par décomposition thermique du précurseur résultant de l'évaporation d'une solution aqueuse de $NH_4VO_3$ et $H_2MoO_4$ ou du mélange ($NH_4VO_3$ + $H_2MoO_4$), ajouté à de l'acide oxalique.

Les étapes intermédiaires de cette décomposition sont complexes. La présence d'acide oxalique influence les propriétés finales du produit.

Les composés complexes d'oxalate de vanadium ou de molybdène se décomposent en $VO_2$ et $MoO_2$ qui doivent être ensuite oxydés à l'air à 500°C en $V_2O_5$ et $MoO_3$, le produit final attendu.

L'oxyde de cérium est certainement l'un des oxydes simples majeurs. Les travaux sur son obtention sont relativement nombreux (méthode classique ou polymère). En effet l'oxyde de cérium constitue un excellent catalyseur mais aussi représente le modèle chimique de l'oxyde de plutonium.

L'acide oxalique est le principal précurseur de la voie organique d'obtention de cet oxyde.

Gallacher [4] propose de préparer un oxalate de cérium en mélangeant $Ce(NO_3)_3$ 2,2 M avec $H_2C_2O_4$ 0,95M en milieu $HNO_3$ (5,8M) à 323 K. Le produit obtenu est filtré par pompe à vide et placé pendant neuf mois dans un récipient hermétique avant toute utilisation. Il est ensuite décomposé thermiquement selon l'équation suivante :

$$Ce_2(C_2O_4)_3,\ 13H_2O \rightarrow 2\ CeO_2 + 2CO_2\uparrow + 4CO\uparrow + 13H_2O\uparrow$$

$Ce^{III} \rightarrow Ce^{IV}$ (oxydation du cérium)

La formation de $CeO_2$ est terminée à 598 K.

Brittain [5] propose lui une méthode de synthèse somme toute assez voisine. Ainsi l'oxalate de cérium $Ce_2(C_2O_4)_3$, $10H_2O$ est obtenu à partir d'une solution de cérium III issue de la dissolution de nitrate de cérium dans l'eau distillée.

Le produit est précipité par addition d'acide oxalique en excès. Le précipité est ensuite filtré, lavé à l'eau, distillé et séché à l'air chaud. Il est ensuite décomposé thermiquement. Les premières traces de $CeO_2$ sont observées dès 475 K.

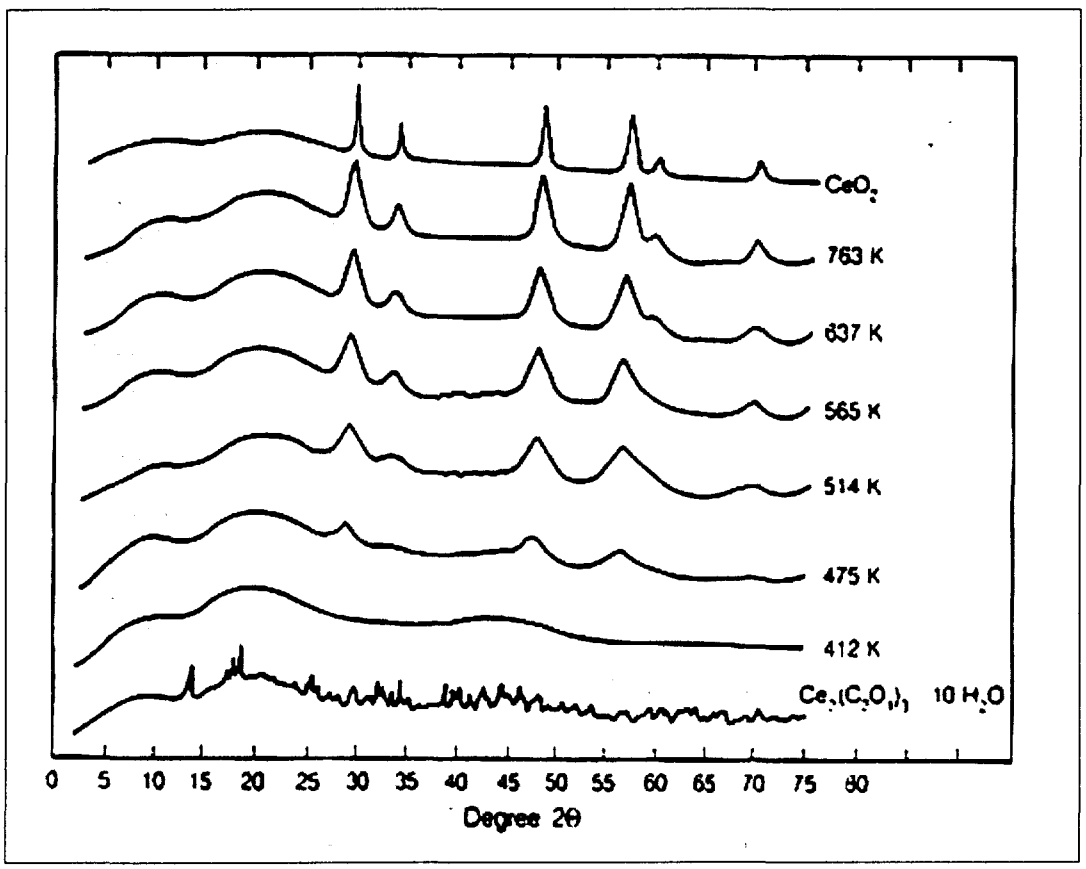



**Figure 4 : Cliché de poudre (diffraction RX) du complexe d'oxalate de cérium calciné à différentes températures.**

Dong [6] part d'un oxalate de cérium qu'il mélange à de l'eau distillée jusqu'à obtenir une pâte. Il ajoute ensuite de l'acide nitrique et de l'eau oxygénée dans une quantité juste suffisante à la dissolution complète de la pâte. Il ajoute enfin de l'acide citrique et évapore le tout entre 50°C et 70°C jusqu'à l'obtention d'un nouveau gel. Ce dernier est séché à 120°C pendant 12 heures.
Le gel sec jaune obtenu est ensuite calciné à différentes températures pendant 2 heures.

Les résultats sont représentés en figure 5.

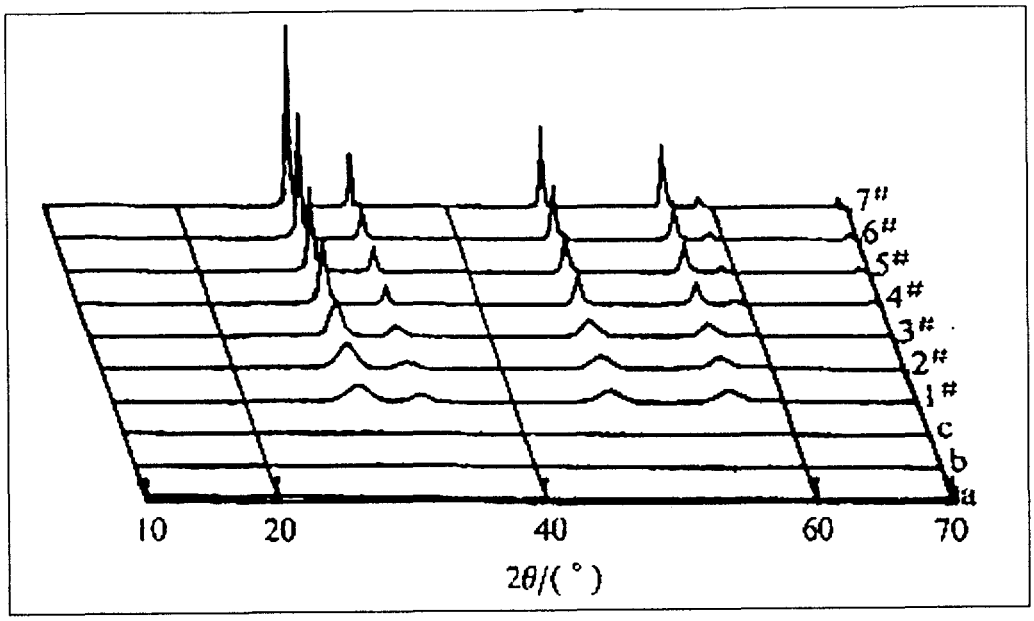



**Figure 5 : Cliché de diffraction RX; a, Gel séché; b, 210°C; c, 230°C; 1#, 250°C; 2#, 350°C; 3#, 450°C; 4#, 600°C; 5#, 700°C; 6#, 800°C; 7#, 1000°C.**

On constate que la formation de l'oxyde de cérium se déroule dès 250°C. La perte de masse (partie organique) est totale dès cette température comme le montre la figure 6.

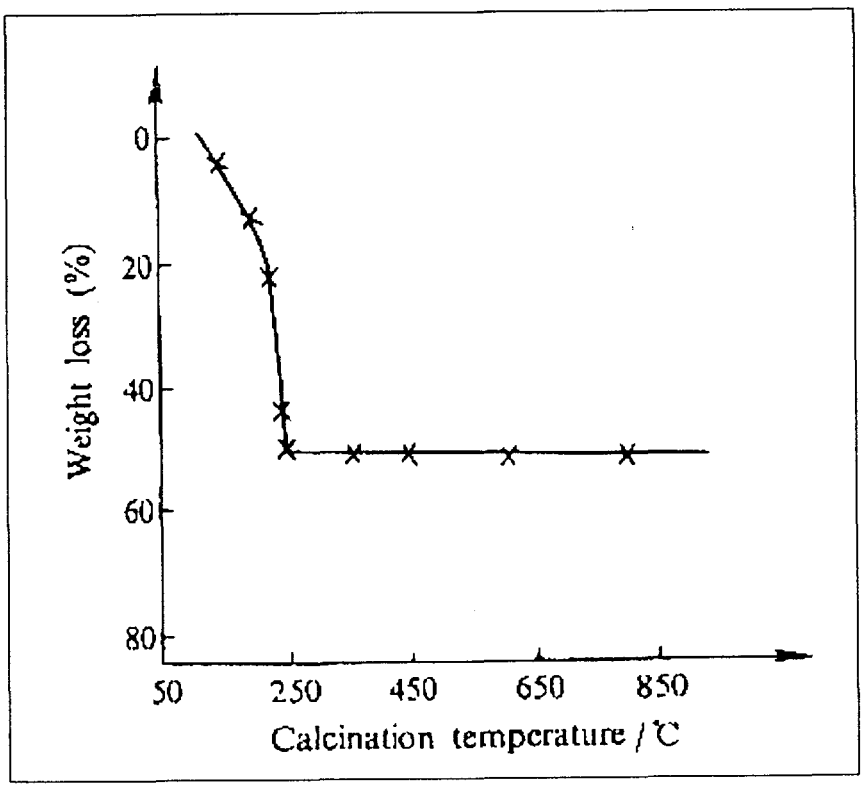



**Figure 6 : Relation entre la perte de poids et la température de calcination.**

Le produit obtenu est un oxyde de cérium de très faible granulométrie et de forte surface spécifique (figure 7a et 7b). Ces propriétés fortes intéressantes du point de vue catalytique sont directement reliées à la température d'obtention de l'oxyde. Plus la température est basse, plus l'oxyde est fin et meilleure est la surface spécifique.

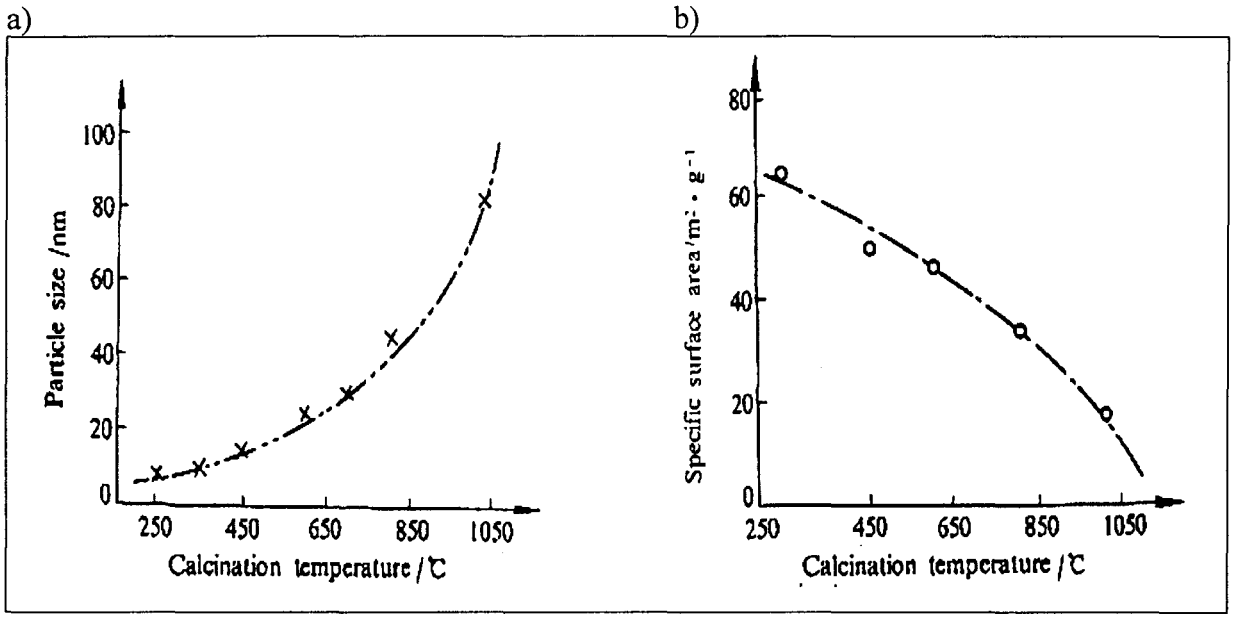



**Figure 7 : a) Taille des particules d'oxyde de cérium en fonction de la température, b) Relation entre la surface spécifique de l'oxyde de cérium et la température de calcination.**

c) Les Tartrates.

Javier Garcia [7] préfère, pour une raison non précisée, l'acide tartrique à l'acide oxalique. Ainsi il présente la synthèse de $SrVO_3$, $BaVO_{3-\varepsilon}$ et $CaVO_{3-\varepsilon}$. Détaillons la synthèse de $SrVO_3$.

Ce composé est préparé à partir d'une solution de $Na_4[VO((\pm)\text{-}C_4H_2O_6)]_2$, $12H_2O$ (anion dimère) mélangé à du chlorure de strontium. La solution résultante est chauffée à 70°C avec agitation. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau, l'acétone et à l'éther.

L'étape de décomposition thermique est complexe. La décomposition sous air conduit à 500°C à l'obtention de $\alpha Sr_2V_2O_7$ (900°C par la méthode classique de frittage des sels). $SrVO_3$ est obtenu à 900°C sous atmosphère à teneur 5% en hydrogène (1000 à 1100 °C en utilisant $V_2O_5$ et $SrCO_3$ comme précurseurs).

Les résultats sont présentés figure 8.

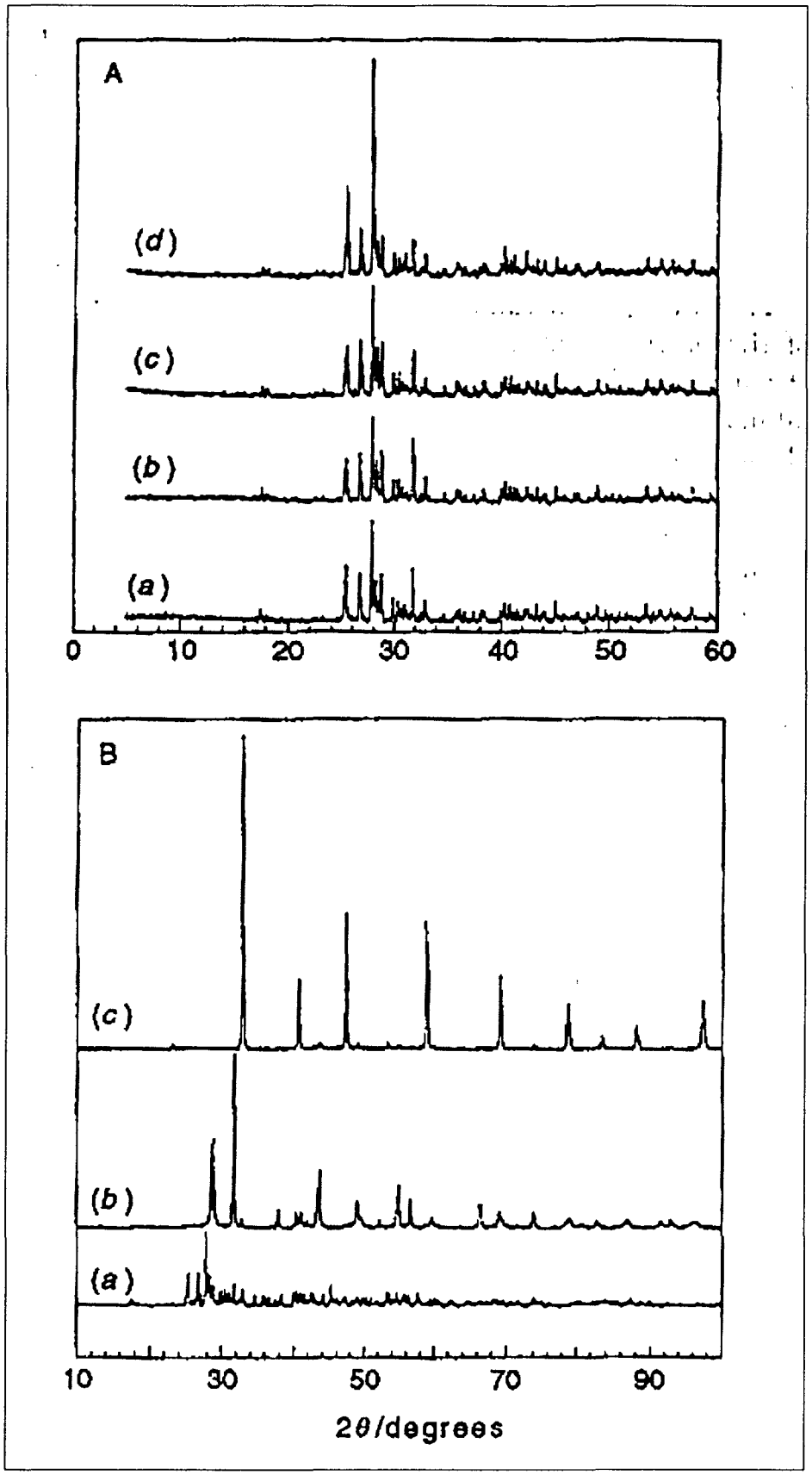



**Figure 8 : Cliché de diffraction RX d'échantillons obtenus après décomposition thermique du précurseur à différentes températures dans l'air pour A et en milieu hydrogène-azote pour B; A, α-$Sr_2V_2O_7$ : (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C. B, (a) α-$Sr_2V_2O_7$, 700°C ; (b) $Sr_3V_2O_8$, 800°C ; (c) $SrVO_3$, 900°C.**

Des photographies en microscopie électronique en balayage des produits synthétisés montrent l'obtention d'un matériau plus compact que par la voie céramique classique (figure 9).

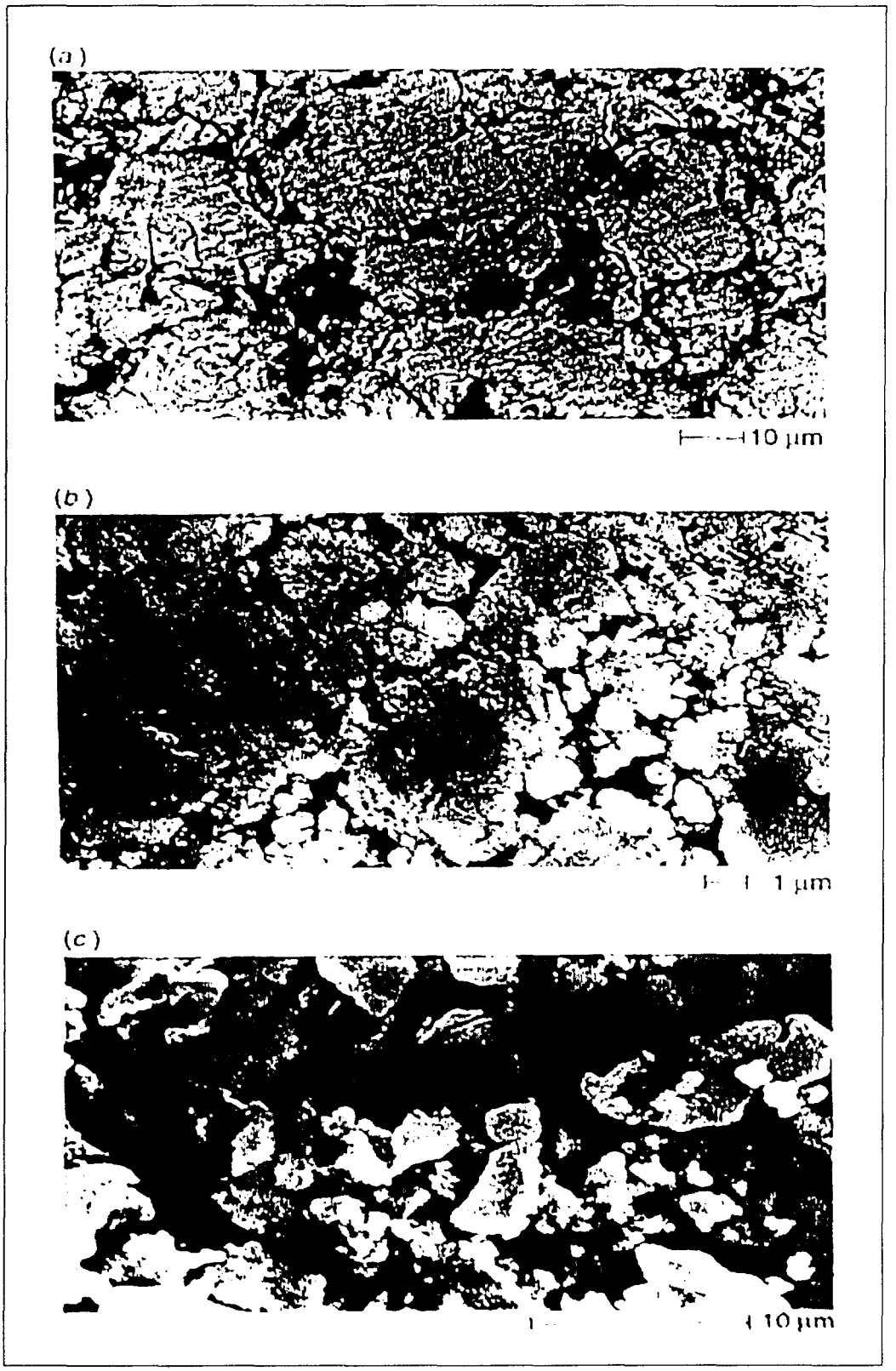



**Figure 9 : Photographie MEB, échantillons obtenus après calcination du précurseur (a) dans l'air (α-$Sr_2V_2O_7$), (b) dans un mélange azote-hydrogène ($SrVO_3$) et (c) échantillon obtenu par la méthode de synthèse classique.**

Un ligand également couramment employé est l'EDTA.

d) L'EDTA.

Les synthèses utilisant comme agent complexant l'EDTA ont pris un essor considérable avec le développement des matériaux oxydes supraconducteurs à haute température critique.

Rojo *et col.* [8] expliquent la synthèse de composé précurseur de la forme $MM'(L).nH_2O$ (où M et M' représentent Bi, Pb, Sr, Ca et Cu et L est l'EDTA-ligand ou le DTPA-ligand.

[EDTA : acide éthylène diaminetétracétique]
[DTPA : acide diéthylène triaminepentacétique]

Rojo *et col* [8]. préparent les complexes précurseurs de la façon suivante. Ils partent d'une solution aqueuse d'EDTA ou de DTPA qu'ils ajoutent en quantité stoechiométrique à l'un des oxydes ou carbonates des différents métaux : (exemple $Bi_2O_3$ ou $CaCO_3$ ou $SrCO_3$ ou PbO ou CuO). Après une courte période de latence pendant laquelle la complexation débute, une quantité équimolaire d'un second métal est ajoutée (sous forme oxyde ou carbonate). Les complexes ainsi formés sont séparés de la solution sous forme d'un précipité cristallin par filtration sous vide et après addition d'acétone. Le solide obtenu est alors lavé à l'eau puis à l'éther et séché sur $P_2O_5$.
Par cette voie les complexes [CaPb(EDTA) $(H_2O)_5$], [SrPb(EDTA) $(H_2O)_3$], [PbBi(DTPA) $(H_2O)_3$], [SrCa(EDTA) $(H_2O)_5$] et enfin [SrCu(EDTA) $(H_2O)_4$] ont été obtenus.
La méthode de Rojo s'identifie à une coprécipitation.
Les produits obtenus sont ensuite déshydratés entre 40°C et 60°C. Ils subissent ensuite l'étape de pyrolyse.
Rojo propose les mécanismes de décomposition suivants :

$$MM'(EDTA)(s) \rightarrow MCO_3(s) + M'CO_3(s) + R(g)$$
$$MM'(EDTA)(s) \rightarrow MO(s) + M'CO_3(s) + R(g)$$
$$MM'(EDTA)(s) \rightarrow MO(s) + M'O(s) + R(g)$$

R(g) = résidus gazeux ($CO_2$, CO.....)

A la suite des décompositions des complexes, Rojo obtient les produits suivants :

[CaPb(EDTA) $(H_2O)_5$] → PbO et $PbCa_2O_4$ (600°C – 900°C)
$PbCa_2O_4$ est obtenu à une température plus basse que la température d'obtention classique.

[SrPb(EDTA) $(H_2O)_3$] → $SrCO_3$ + PbO + $PbSrO_3$ (700°C Patm)

→ $PbSrO_3$ (800°C Patm)

L'obtention de $PbSrO_3$ est plus simple que par la méthode classique nécessitant 450°C et $PO_2$>3500atm.

[PbBi(DTPA) $(H_2O)_3$] → PbO + mélange à base de $Bi_2O_3$ (500°C ou 600°C ou 700°C)

[SrCa(EDTA) $(H_2O)_5$] → $SrCO_3$ + CaO

$[SrCu(EDTA)\ (H_2O)_4] \rightarrow SrCO_3 + CuO$

Rojo par sa méthode obtient des produits finis intéressants, cependant il faut noter qu'il lui est difficile d'obtenir le produit pur.

Gholinia et Sale [9] utilisent l'EDTA pour synthétiser le précurseur du supraconducteur BSCCO (2223) (Tc : 110K) (Bi, Sr, Ca, Cu), oxyde de composition $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ (n de 1 à 3).

Ils proposent un protocole expérimental consistant à dissoudre les nitrates des différents sels métalliques (qualité haute pureté) dans l'eau déionisée ($Bi(NO_3)_3/5H_2O$ est dissout dans l'acide nitrique). L'EDTA dans le rapport un pour un est ajouté à la solution des nitrates (assurant ainsi une quantité suffisante d'acide pour lier tous les ions métalliques). Le pH est ensuite ajusté à 6 par addition de $NH_4OH$ en solution.
La solution obtenue est déshydratée pour former un précurseur amorphe à l'aide d'un évaporateur rotatif.
Le produit résultant est ensuite calciné. L'obtention de la phase (2212) (Tc = 90K) est fortement favorisée. Cette phase reste très stable et peut même conduire à la destruction de la phase (2223).
La formation de la phase supraconductrice (2223) est améliorée en travaillant en atmosphère oxygénée.

Fueng Ho-Chen *et col.* [10] se sont eux aussi intéressés à la synthèse du supraconducteur (2223) (Bi,Pb,Sr,Ca,Cu,Oxyde) à partir de l'EDTA. Leur méthode synthétique que nous nous proposons d'exposer conduit à un produit final plus riche en phase (2223) par rapport à la phase (2212) (travaux [9]).
Fueng Ho-Chen synthétise par la voie EDTA le composé $Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_2O_4$.
Il emploie comme produit de départ des nitrates de haute pureté : $Bi(NO_3)_3(5H_2O)$, $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2(4H_2O)$ et $Cu(NO_3)_2(3H_2O)$.
Une quantité de ces différents nitrates dans le rapport cationique Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 0.8 : 0.2 : 1 : 1 : 2 est dissoute dans l'éthylène glycol (solution I).
Simultanément, l'EDTA est dissout également avec de l'éthylène glycol, une légère addition d'hydroxyde d'ammonium permet d'ajuster le pH à 8-8.2 (solution II).
Les deux solutions sont ensuite mélangées. En fait les deux solutions sont ajoutées à la vitesse de 5 ml par minute et ensuite elles sont agitées.
Ce mélange conduit à une suspension colloïdale de pH = 3.
La suspension est portée de 40°C à 90°C pendant 3 heures en milieu exempt d'air ou à 150°C pendant une journée à l'air pur pour éliminer l'excès d'hydroxyde d'ammonium. Un gel précurseur est alors obtenu.

Le gel est ensuite décomposé à 300°C pour obtenir un agglomérat poreux. Ce dernier est enfin pyrolysé à 800°C pendant 6 heures.
Le produit calciné est pastillé à 5000kg/cm² et enfin les pastilles obtenues sont portées entre 820°C et 840°C pendant 16 ou 96 heures sous air. Pour achever ce traitement le produit est refroidi jusqu'à 750°C à la vitesse de 1°C par minute et ensuite jusqu'à 250°C à 10°C par minute. Il est retiré à cette température du four.
La méthode de synthèse proposée améliore considérablement les qualités du produit fini. Cependant force est de constater que le protocole synthétique devient excessivement fastidieux et qu'il est peut-être difficilement transposable en milieu industriel.

O. Van der Biest *et col.* [11] se sont eux aussi intéressés à la synthèse de précurseurs de supraconducteurs céramiques en utilisant l'EDTA.
Le but étant toujours le même : abaisser la température d'obtention et améliorer la granulométrie.
Van der Biest a étudié le système YBaCuO.
Il prépare ainsi des solutions des trois cations séparément à partir de $Y_2O_3$, $BaCO_3$ et cuivre métal en utilisant l'acide nitrique. $Ba(NO_3)_2$ peut aussi remplacer $BaCO_3$.
L'EDTA est ajouté aux trois solutions dans le rapport un pour un avec cependant un léger excès d'acide.
Les trois solutions sont ensuite mélangées, la plus alcaline étant ajoutée en dernier. La solution obtenue est chauffée en deux étapes pour éliminer l'eau.
Le premier chauffage à 80°C transforme le liquide en une résine vitreuse transparente. Le second chauffage à 220°C transforme la résine en une substance sombre et solide.
Le précurseur obtenu est ensuite calciné entre 900°C et 940°C.
Le produit obtenu est bien la phase supraconductrice du système $YBa_2Cu_3O_x$ dont les propriétés sont semblables à celle du produit obtenu par la voie classique.
Van der Biest s'est aussi penché sur le système Bi, Pb, Ca, Sr, Cu, O. Il obtient ainsi en utilisant la même méthode de synthèse que précédemment des céramiques de la forme $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ ou $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ou des céramiques voisines dans lesquelles, Pb remplace le Bi (type $Bi_{2-x}Pb_x$) à des températures intéressantes.

Pour en terminer avec l'EDTA, il nous faut noter que S. Sobanska [12] a étudié le précurseur de la céramique $Bi_2CuO_4$, $Cu(Bi\ EDTA)_2,9H_2O$ au laboratoire. Cette céramique, synthétisée pour la première fois par J.C. Boivin [13] par la voie classique fera également l'objet d'une partie de notre travail, sa synthèse sera exposée chapitre III.
La méthode proposée ici consiste à mélanger $Cu(OH)_2$ à une solution de (Bi EDTA)H. La solution obtenue est évaporée jusqu'à obtenir une poudre cristalline.
Le produit est ensuite pyrolysé.
De la température ambiante jusqu'à 40°C le produit reste sous la forme $Cu(Bi\ EDTA)_2,9H_2O$ (cristallisé), entre 40°C et 120°C, le composé libère de l'eau : il devient $Cu(Bi\ EDTA)_2,4H_2O$ (toujours cristallin), entre 120°C et 200°C le produit est totalement déshydraté, $Cu(Bi\ EDTA)_2$. Entre 200°C et 360°C, le produit ne diffracte plus, indiquant ainsi la zone de décomposition de l'EDTA.
A partir de 360°C le composé $Bi_2CuO_4$ se forme.

Les figures 10 (Courbe ATG présentant les différentes étapes de la perte de masse) et 11 (Cliché de diffraction en température) présentent ces résultats.

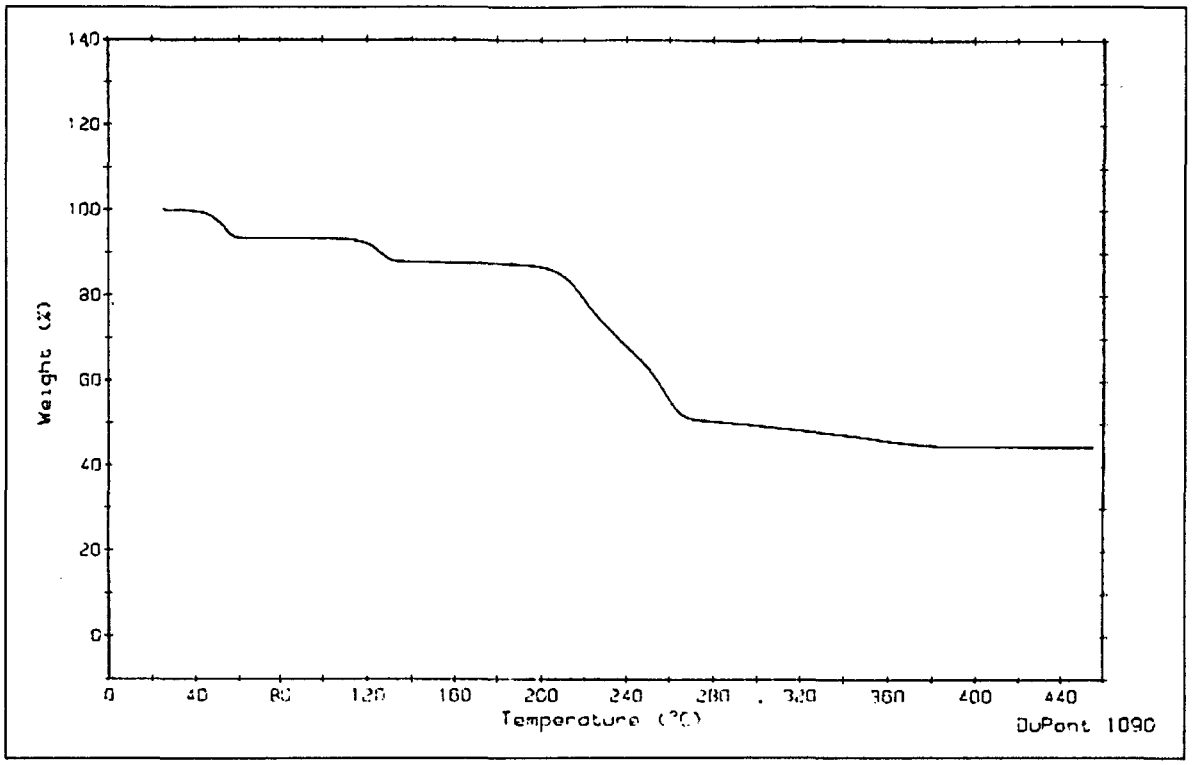



**Figure 10 : Courbe ATG de $Cu(Bi\ EDTA)_2, 9H_2O$.**

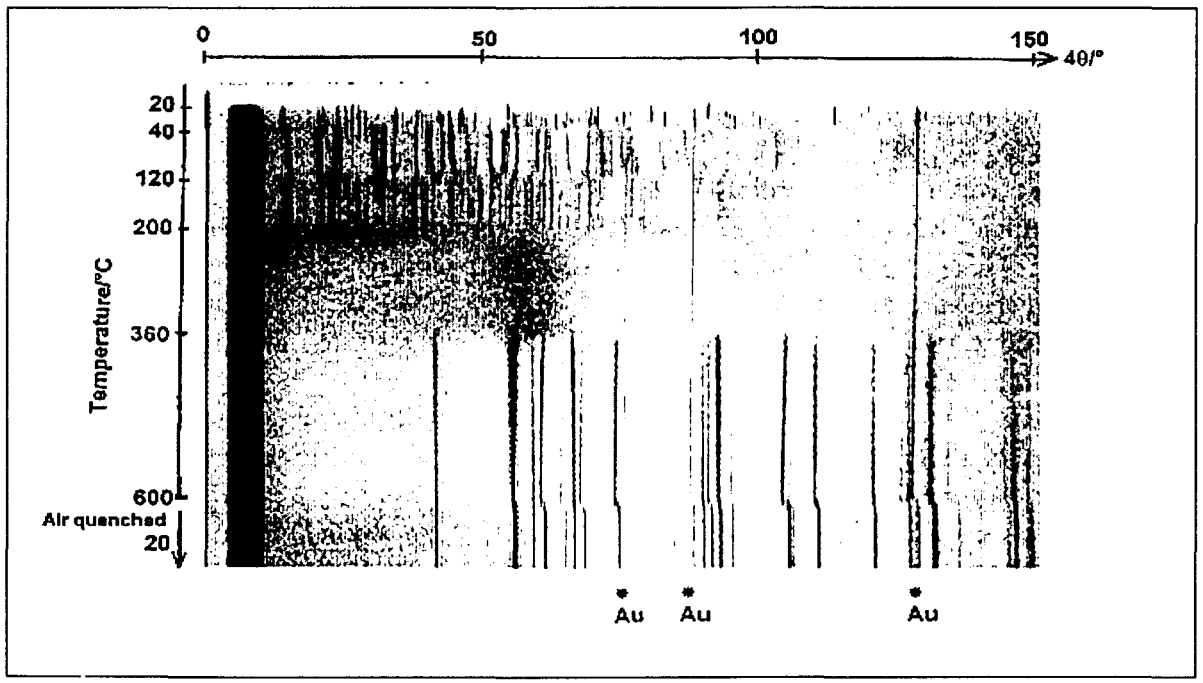



**Figure 11 : Cliché RX en température de $Cu(Bi\ EDTA)_2, 9H_2O$.**

La température de formation est nettement plus basse que par la méthode classique (750°C).
La granulométrie est également nettement plus fine.
La figure 12 compare les produits obtenus par voie classique et voie EDTA.

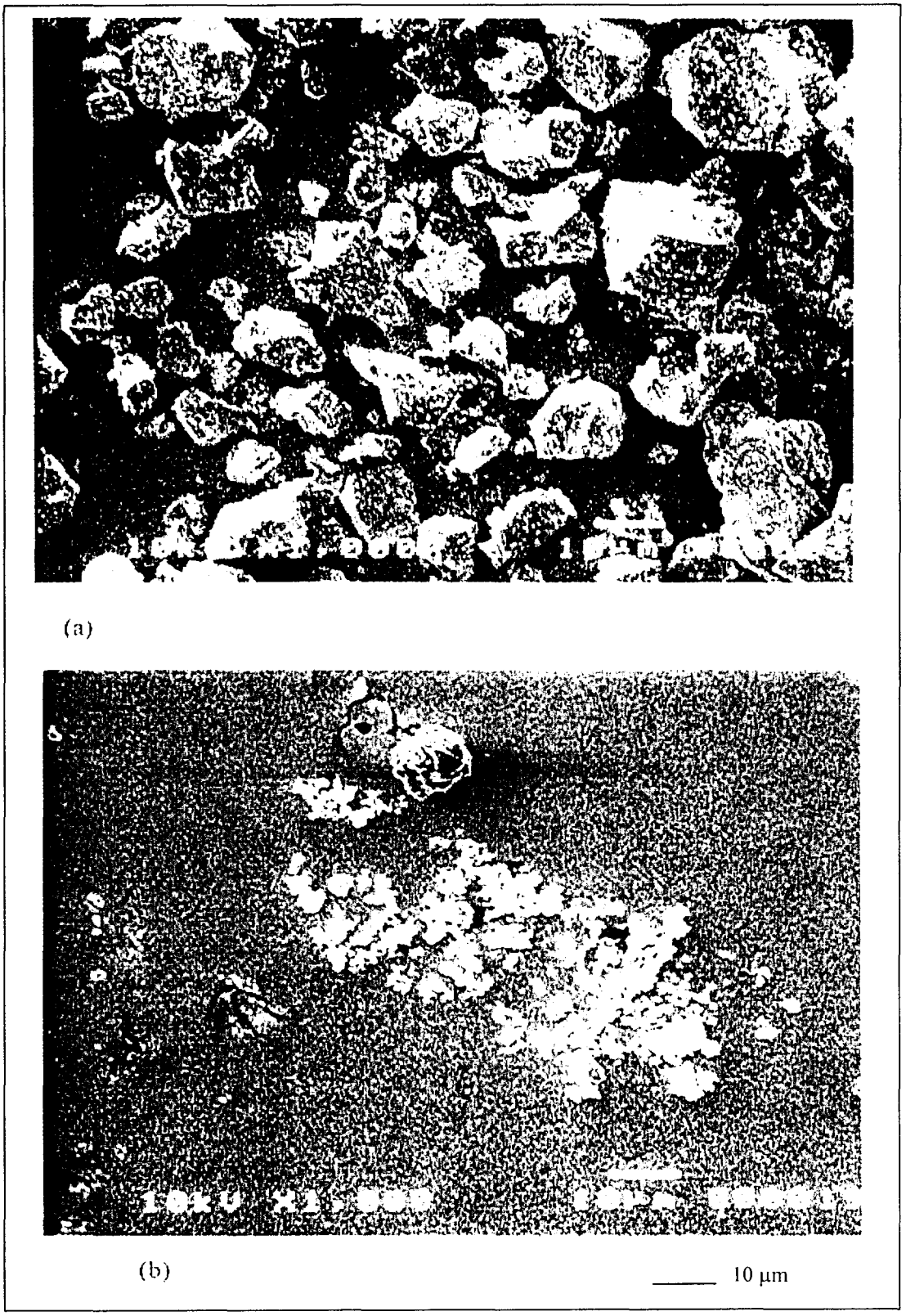



**Figure 12 : Photographie MEB de $Bi_2CuO_4$, (a) préparé par la voie classique, (b) préparé par le précurseur $Cu(Bi\ EDTA)_2, 9H_2O$.**

D'autres molécules organiques de petites tailles, plus exotiques, ont également été employées comme base aux précurseurs céramiques. Nous allons donner ici rapidement quelques exemples de ces composés.

e) Divers.

P. Conflant *et col.* [14] au laboratoire proposent d'utiliser comme précurseur la 3,6 dicarboxypyridazine (DCP) afin d'obtenir une céramique plus homogène.
Cette molécule a été testée comme précurseur de $Bi_2CuO_4$ et $SrBiO_{5.5-\delta}$.
Les méthodes de synthèse sont les suivantes :

1) Des solutions aqueuses des différents cations métalliques sont préparées par dissolution de leur nitrate dans l'eau. Seul la dissolution de $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ nécessite l'utilisation d'acide nitrique 2M.

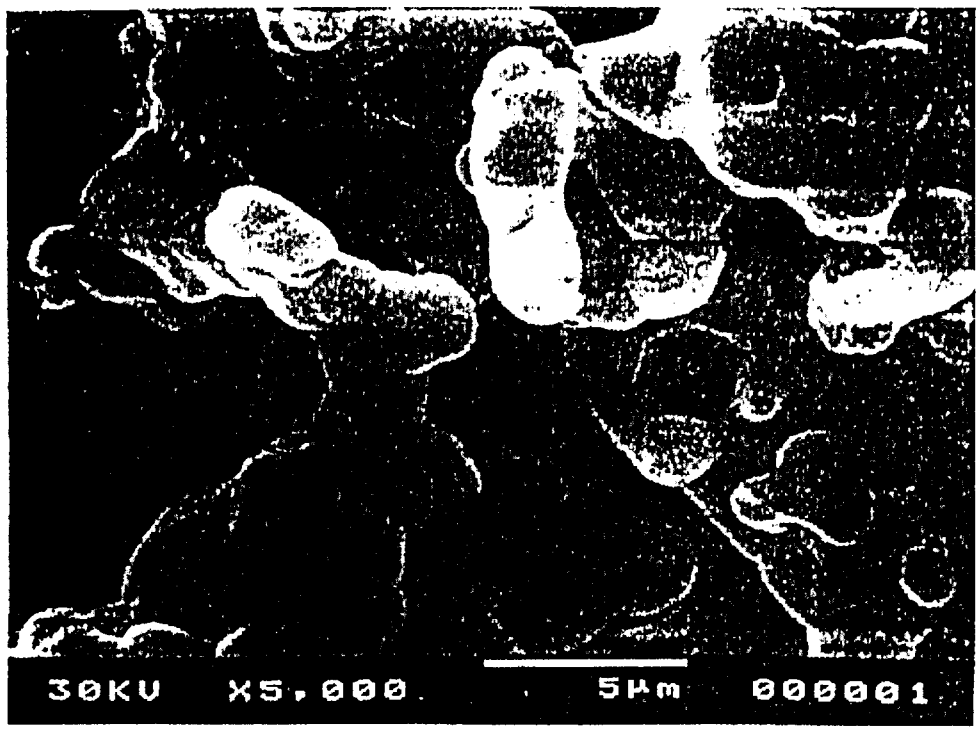
   La DCP est dissoute dans une quantité minimale d'eau. Cette solution est ensuite fortement agitée et chauffée à 50°C. Les solutions métalliques sont alors ajoutées dans des proportions un pour un sauf pour le bismuth proportion deux pour trois. Dans tous les cas un excès de diacide a été ajouté. Pendant le mélange, une poudre se forme progressivement.
   Le mélange obtenu est porté 14 heures à 50°C et refroidit dans la glace. Le mélange est filtré et le précipité récupéré est séché à 120°C pendant 3 heures sous vide. On récupère ainsi des poudres complexes entre les métaux et la DCP.

2) Coprécipitation : les trois nitrates sont mélangés dans des proportions voulues ($Bi(NO_3)_3,5H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ et $Cu(NO_3)$) et dissouts par un ajout minimal d'acide nitrique 2M. La solution des nitrates métalliques est ajoutée à une solution de DCP préparée avec un excès de 10% en diacide.
   Après mélange pendant 14 heures à 50°C, l'eau est évaporée. Le résidu solide obtenu est mis en suspension dans le méthanol puis filtré et séché sous vide.

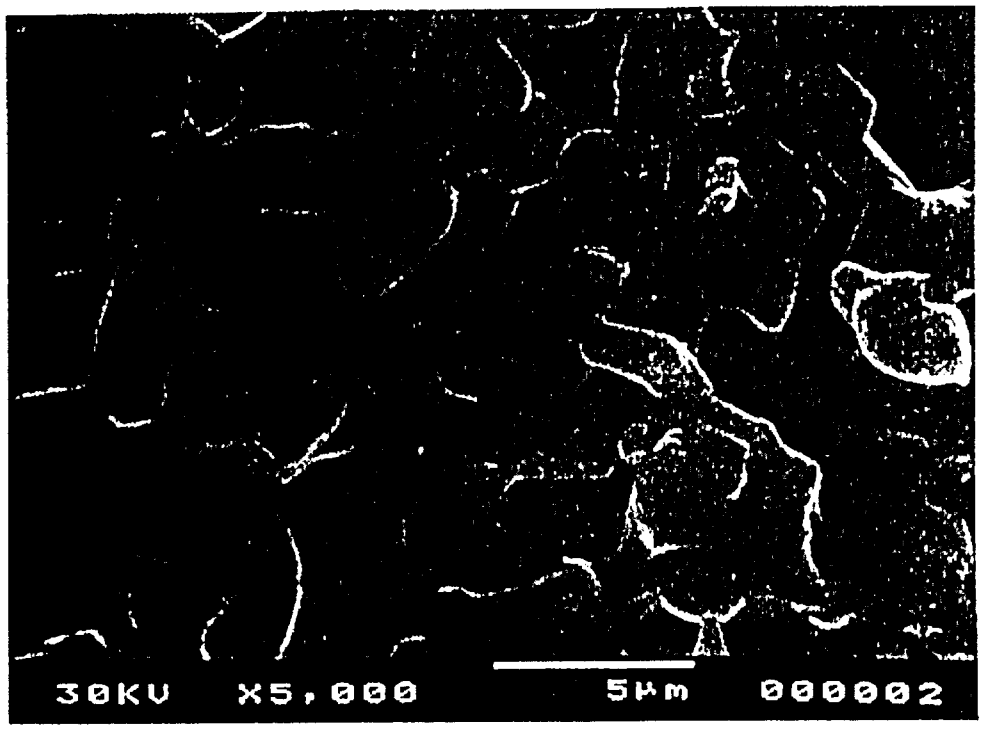
$Sr_3BiO_{5.5}$ est normalement obtenu par frittage à 850°C du mélange $Bi_2O_3$ et $SrCO_3$. Le composé est obtenu pur après plusieurs traitements à cette température.

La méthode du complexe mixte conduit à une température d'apparition comprise entre 780°C et 850°C soit plus basse que la méthode classique. La cristallinité est améliorée.
En ce qui concerne $Bi_2CuO_4$ celui-ci est obtenu à 550°C contre 750°C par frittage de $Bi_2O_3$ et CuO.

La figure 13 compare $Sr_3BiO_{5.5}$ obtenu par voie classique et voie complexe.




(a)




(b)

**Figure 13 : Photographie MEB de $Sr_3BiO_{5,5}$, (a) mélange $Bi_2O_3$ et $SrCO_3$, (b) Mélange de bismuth et de strontium dans un complexe avec la DCP.**

N. Portefaix *et col.* [15], au laboratoire, proposent l'utilisation du DHT (1,4 dihydrotetrazine – 3,6 dicarboxylique acide) sous sa forme DHT, $2H_2O$ ou BaDHT, $3H_2O$ pour obtenir le $BaCO_3$.

Une solution de $Ba(NO_3)_2$ est ajoutée lentement à température ambiante à du DHT (le DHT est précédemment dissout dans l'eau à 80°C). Après quelques jours, le cristal obtenu est filtré. Il est ensuite décomposé thermiquement. $BaCO_3$ est obtenu à 400°C.

La figure 14 présente le cliché RX en température du précurseur organique.

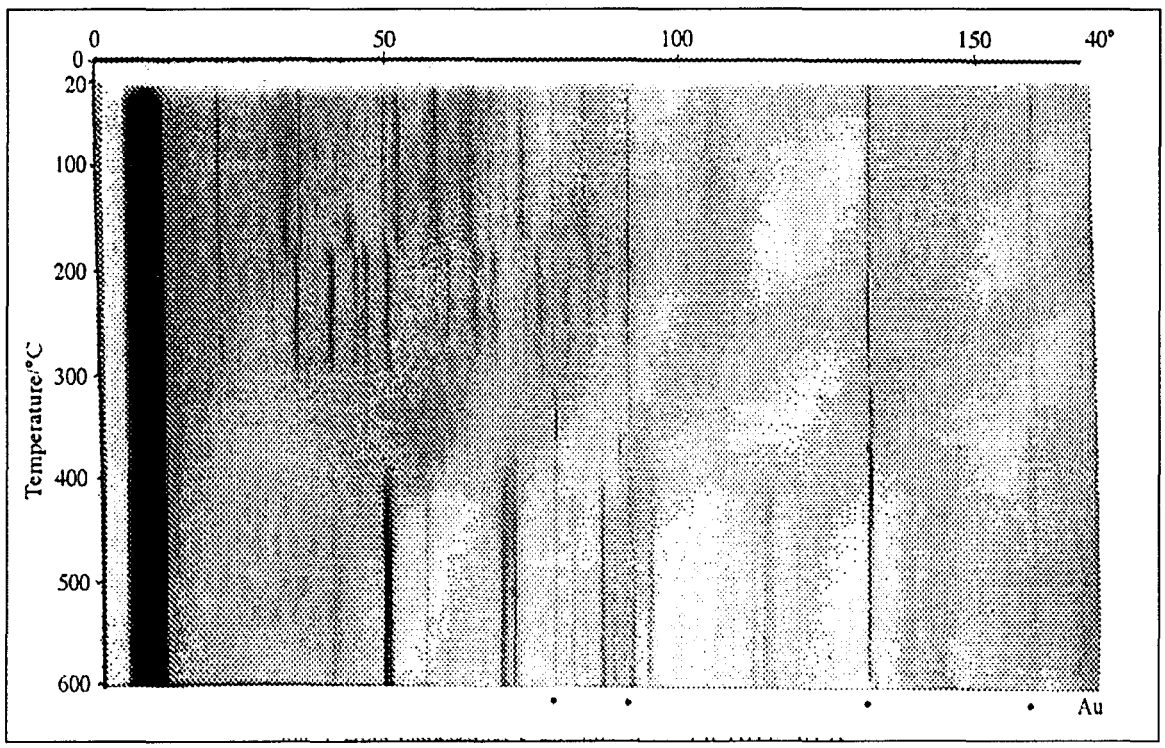



**Figure 14 : Cliché RX en température du précurseur BaDHT, $3H_2O$.**

Gopalakrishnan [16] propose de partir de précurseurs carbonates du type $M_{1-x}A_xCO_3$ où M représente Ca ou Mg et A = Mn, Fe, Co,....., voire le type $Ca_{1-x-y}A_xA'_yCO_3$.

Nous proposons dans le schéma suivant (figure 15) quelques exemples.

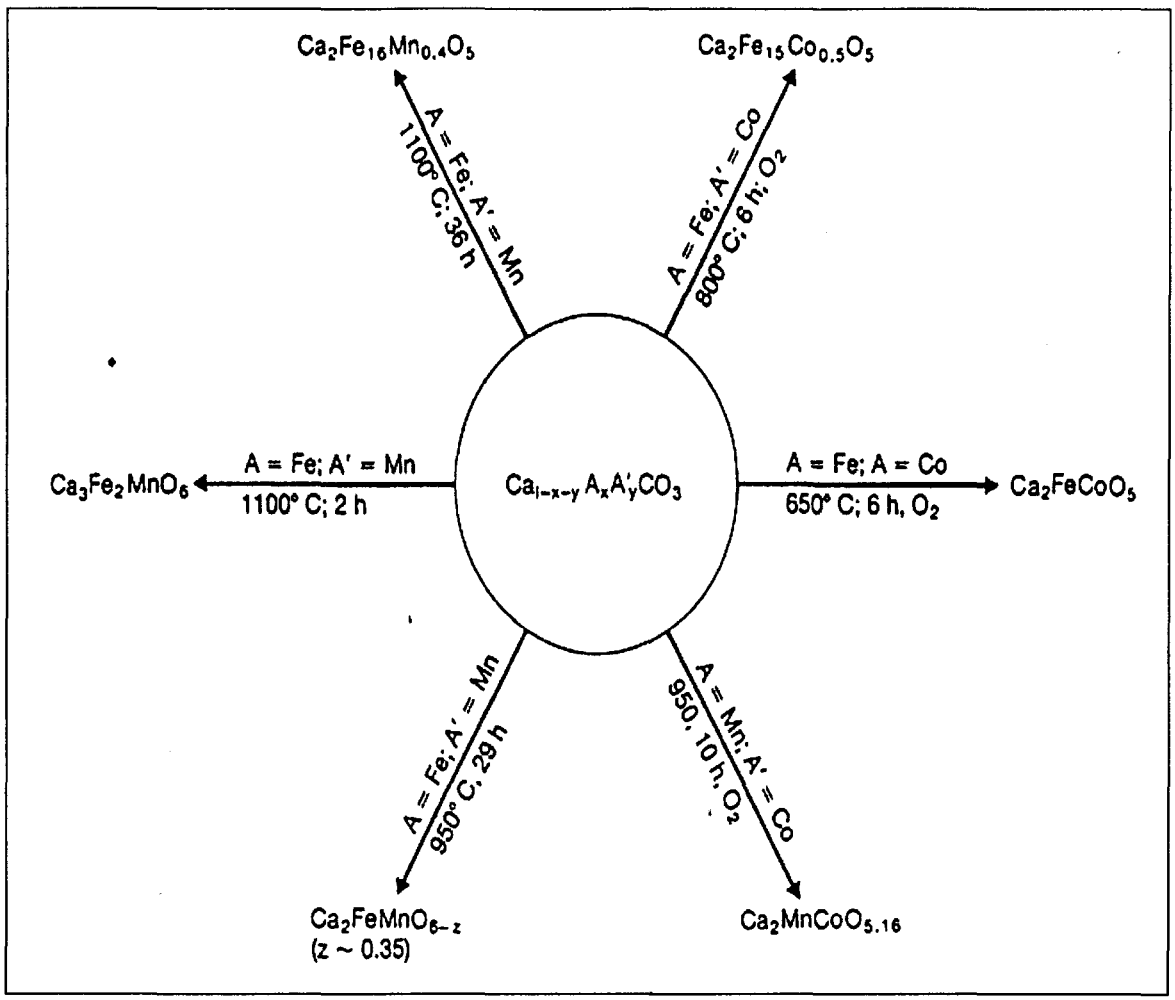
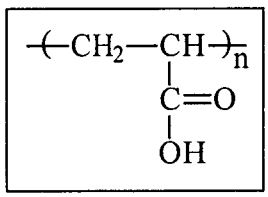



**Figure 15 : Quelques exemples de préparation d'oxydes par décomposition de carbonates.**

f) L'Acide Polyacrylique (PAA).

Tous les exemples proposés précédemment utilisent de petits précurseurs organiques. Les produits obtenus à l'aide de ces précurseurs, le sont à plus basse température et avec une granulométrie plus fine que par la méthode Solide-Solide.
Cependant les processus de synthèse restent souvent lourds et difficiles à reproduire en milieu industriel.
La pureté finale du produit n'est pas toujours non plus acquise et elle nécessite l'utilisation de traitements thermiques longs et draconiens.
De plus les méthodes proposées ci-dessus ne tiennent généralement pas compte des équilibres chimiques naturels entre le métal et la molécule organique. On ajoute ainsi généralement la molécule organique en excès forçant ainsi la totalité des sels à complexer et on espère ainsi éviter des décomplexations catastrophiques liées à la compétition entre les pouvoirs complexants des différents métaux. On évite aussi quand ces précautions ne sont pas prises de filtrer ou de dialyser le produit afin de ne pas entraîner d'effondrement du complexe.
Le mélange des sels métalliques est certes plus intime que dans la voie classique (mélange d'oxydes), mais il n'est pas encore optimum.

L'utilisation réfléchie d'un polyacide organique en laissant s'établir normalement les équilibres chimiques devrait remédier à ces différents problèmes.
Tout d'abord le mélange sera plus intime; en effet, les sels métalliques différents pourront être fixés sur la même chaîne polymère.
Les traitements thermiques devraient être plus simples : seule la dégradation du polymère importera. Le gain en température et l'amélioration de la granulométrie devraient être conservés voire améliorés. Le mode de synthèse devrait être plus facilement industrialisable.
Reste alors à déterminer quelle va être la réaction des métaux avec un polyacide, leur affinité avec ce dernier et la compétition entre les différents métaux.
Il faudra ainsi déterminer des groupes de métaux convenables à cette synthèse.
Le polymère que nous envisageons est l'acide polyacrylique (PAA) de formule :



Des travaux récents ont déjà été réalisés avec ce polyacide. Nous allons les présenter dans la suite de cette partie.

Micheli [17] utilise le PAA comme précurseur de poudres céramiques.
Son protocole de synthèse est le suivant :

Un ou plusieurs sels métalliques sont mélangés avec une solution d'acide polyacrylique. Pendant la réaction, un précipité se forme : il est issu de la réticulation du polymère et des ions métalliques.
Par conséquent pour obtenir cet effet l'ion métallique doit avoir une valence de deux ou plus.
L'acide polyacrylique utilisé possède une masse de 5000 grammes par mole. Micheli lui préfère un sel d'ammonium d'acide polyacrylique qui, selon lui, précipite plus facilement en présence de métal.
Ce sel est donc mis en réaction avec les différents sels métalliques. Le précipité obtenu est lavé pour éliminer le sel d'ammonium.
De plus, l'intérêt de ce lavage est de permettre d'évacuer également le contre anion de type chlorure, sulfate ou nitrate. Si un acétate métallique est utilisé, le lavage peut être omis (car il sera décomposé thermiquement sans difficulté).
Le précipité lavé est ensuite sèché. Il est finalement calciné à la température désirée. Le produit résultant est une poudre fine, relativement sphérique et légèrement agglomérée.
De cette manière Micheli synthétise $Y_2O_3$, $ZrO_2$ Tétragonal, $Al_2O_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$.

$ZrO_2$ est synthétisé en utilisant l'acétate de zircone comme sel précurseur. Dans ce cas l'acide polyacrylique est préféré à son sel d'ammonium. Le pH est fixé à 2.
$ZrO_2$ tétragonal est obtenu en ajoutant $Y_2O_3$ à la poudre de $ZrO_2$ par la voie classique ou par coprécipitation des sels d'yttrium et de zirconium avec le PAA.
$Y_2O_3$ et $Al_2O_3$ sont préparés à partir des sels de chlorures métalliques.
$BaTiO_3$ est préparé à partir de nitrate de titane et d'acétate de barium.

Micheli obtient des résultats forts intéressants à partir de ces complexes.

Pour $Y_2O_3$, la voie polyacrylate permet d'obtenir une céramique beaucoup plus fine que la céramique commerciale se présentant sous forme d'agglomérats sécables. Elle est également nettement plus dense que la poudre commerciale pour une même température de traitement thermique. Micheli montre par des photos en microscopie électronique à balayage que cette amélioration est due à la microstructure du matériau.

Micheli en profite pour vérifier que la granulométrie est directement reliée à la température de calcination et de traitement thermique.

La voie polyacrylique permet donc d'obtenir une céramique plus compacte à granulométrie contrôlée.

Pour $Y_2O_3$ la température de calcination est de 1000°C et les traitements thermiques de 1300°C à 1700°C.

La figure 16 présente la variation de la compacité en fonction de la température de frittage pour le $Y_2O_3$ commercial et le $Y_2O_3$ obtenu par voie complexe.

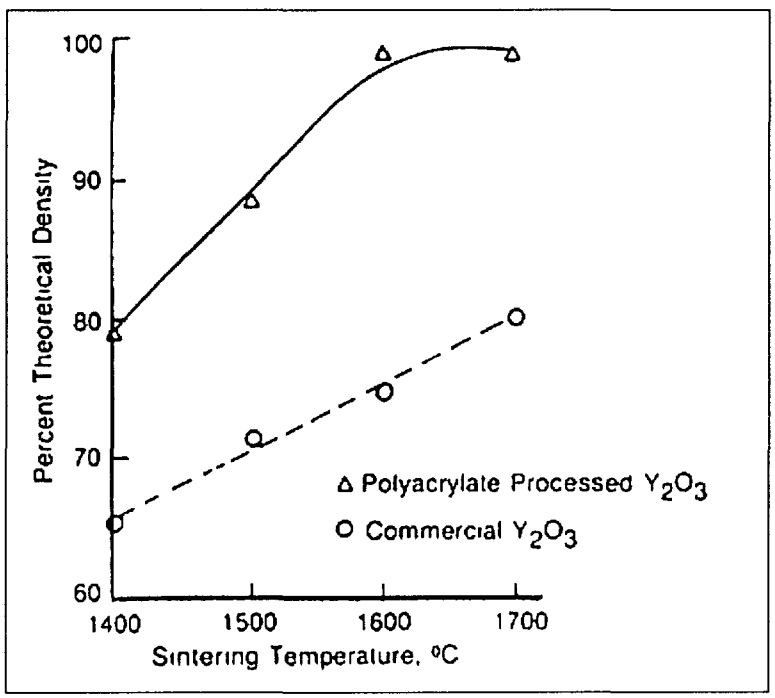



**Figure 16 : Compacité en fonction de la température de frittage pour la céramique $Y_2O_3$ commerciale et synthétisée avec le PAA.**

La figure 17 compare un $Y_2O_3$ obtenu à 1300°C par voie complexe au produit commercial d'un point de vue présentation structurale (densité-agglomération).

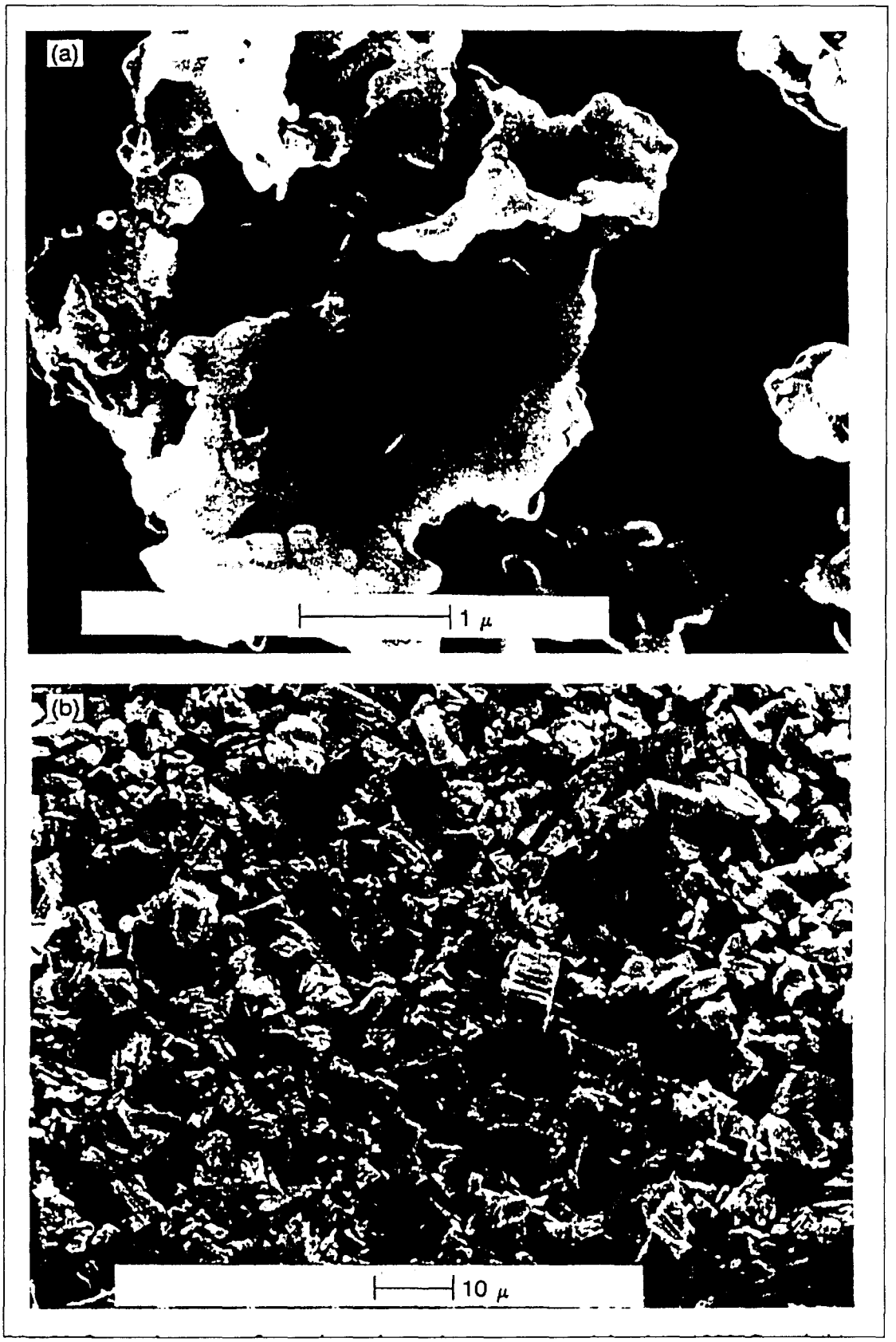



**Figure 17 : Photographie MEB de $Y_2O_3$, (a) produit synthétisé calciné à 1300°C, (b) produit commercial.**

Enfin la figure 18 compare les granulométrie entre le produit commercial et le produit synthétisé par Micheli.

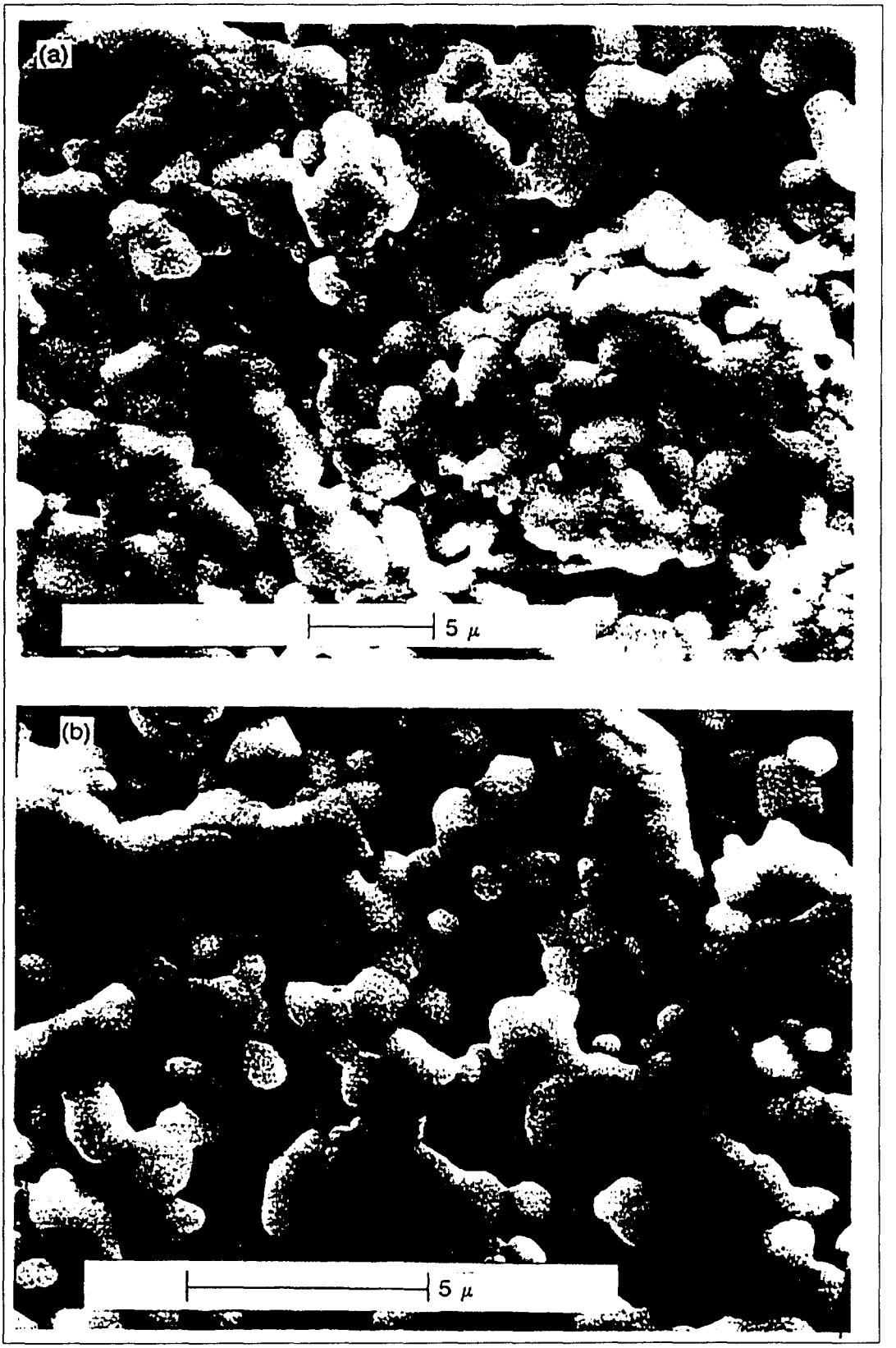



**Figure 18 : Photographie MEB de $Y_2O_3$; (a) Produit synthétisé calciné à 1600°C et (b) produit commercial calciné à 1600°C. Les deux échantillons ont été préalablement traités à 1300°C. On notera le frittage important en (a).**

En ce qui concerne $ZrO_2$ tétragonal ($ZrO_2$ + α $Y_2O_3$), les résultats précédents se retrouvent : forte densité, granulométrie fine (grains de 0,5 microns voire moins).

Différents traitements thermiques ont été réalisés : les résultats sont présentés sous forme de photographies MEB (figure 19 et 20).

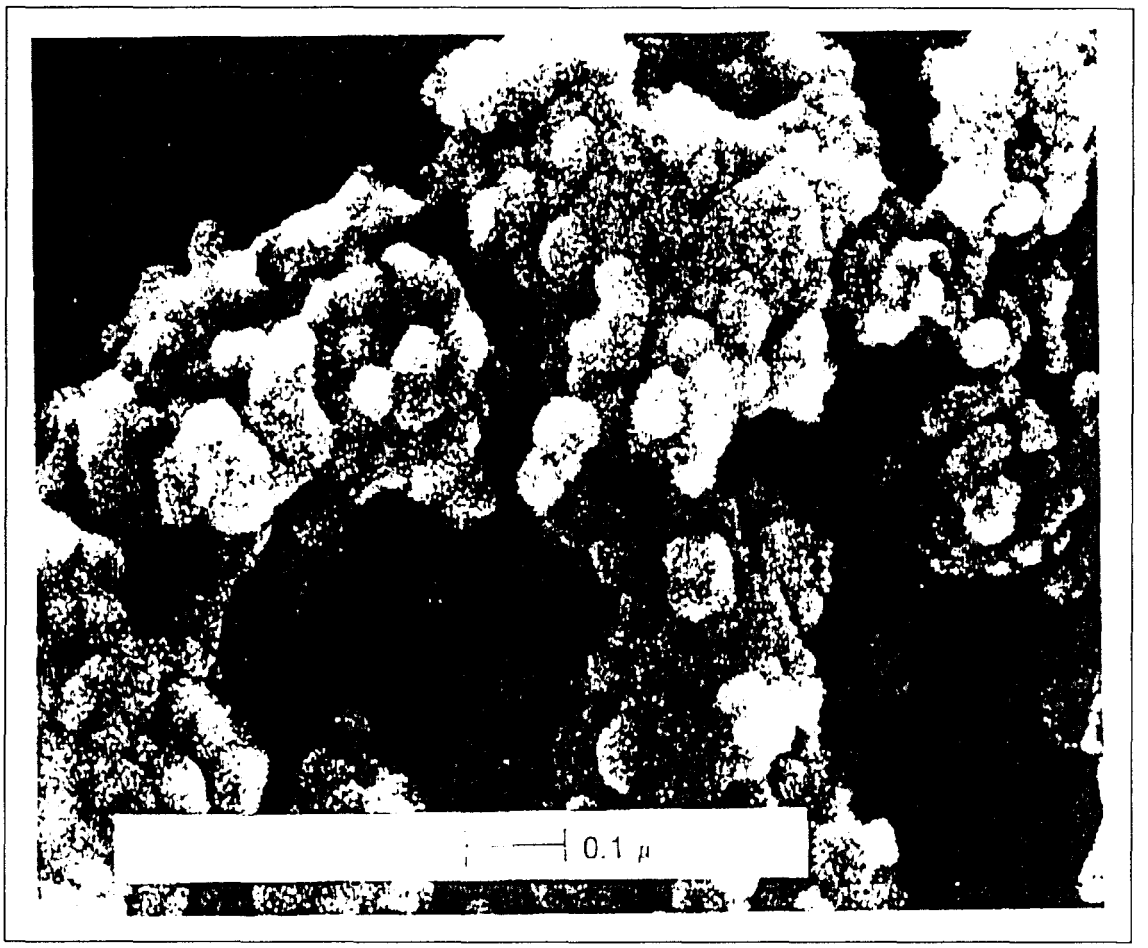



**Figure 19 : Photographie MEB : $ZrO_2$ + 2,5mol% $Y_2O_3$ par précurseur PAA calciné à 800°C.**

Traîtement 800°C pendant 1 heure : agglomérat sphérique de particules de 0,1 microns

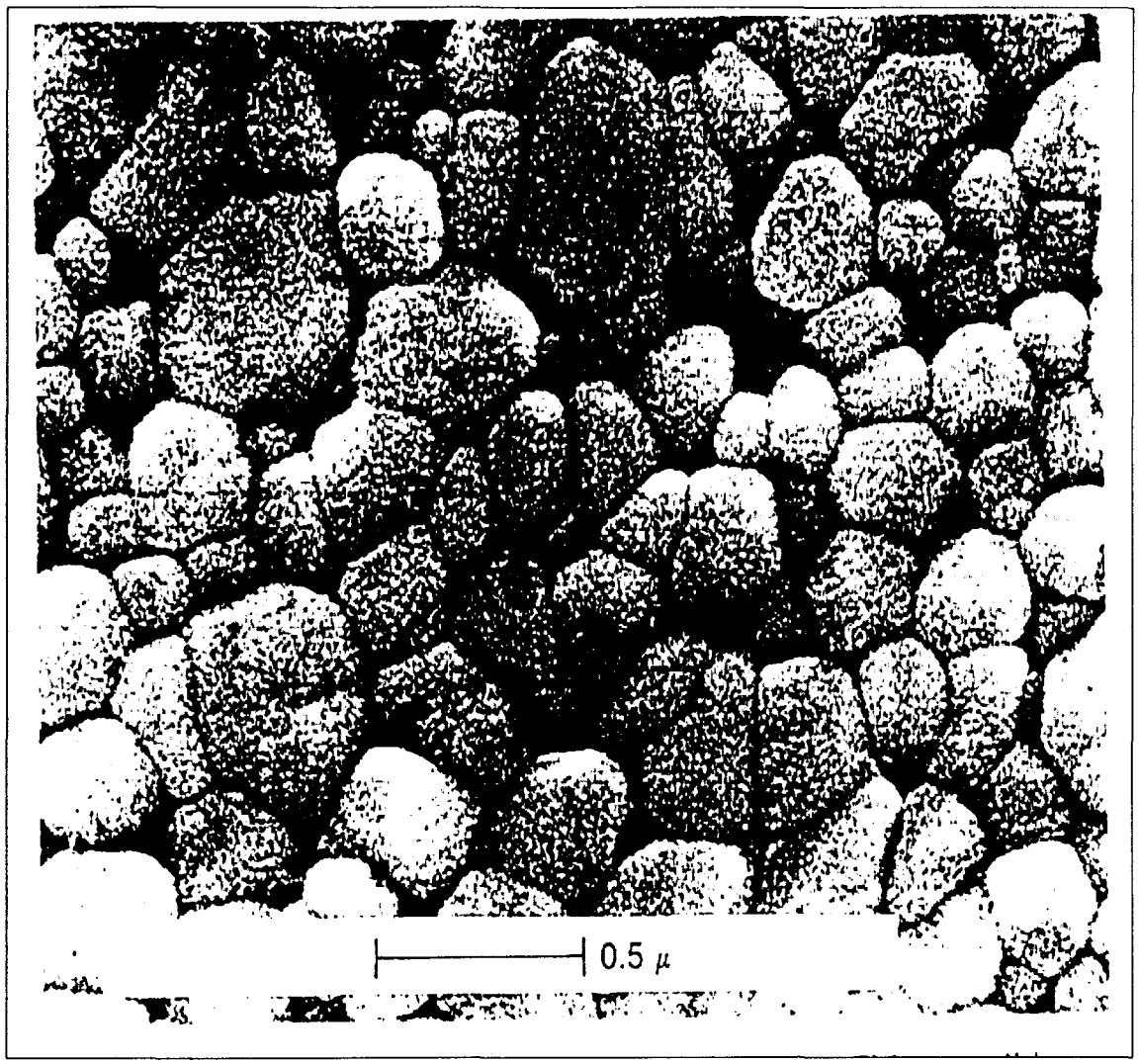



**Figure 20 : Photographie MEB de $ZrO_2$ + 2,5mol% $Y_2O_3$ montrant la taille des grains. calcination à 1320°C pendant 5 heures.**

Traîtement à 1320°C pendant 5 heures : grains d'une finesse de 0,5 microns.

En ce qui concerne $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$, on constate que $PbTiO_3$ se forme dès 400°C à la suite de la décomposition du PAA, au contraire $BaTiO_3$ nécessite une calcination à 800°C (figure 21).

Micheli constate que la formation de $BaTiO_3$ résulte de la réaction d'un produit de décomposition du complexe Ba-PAA : $BaCO_3$ avec $TiO_2$. La formation de $PbTiO_3$, au contraire, ne passe pas par la phase $PbCO_3$.

**Figure 21 : Photographie MEB de $BaTiO_3$; (a) échantillon fritté à 1280°C (la plus haute densité), (b) échantillon fritté à 1310°C. On notera le mélange des tailles des cristaux à cette température.**

Micheli constate pour $Al_2O_3$ que pour un traitement d'une heure à l'air à différentes températures le frittage est meilleur pour le produit commercial (figure 22).

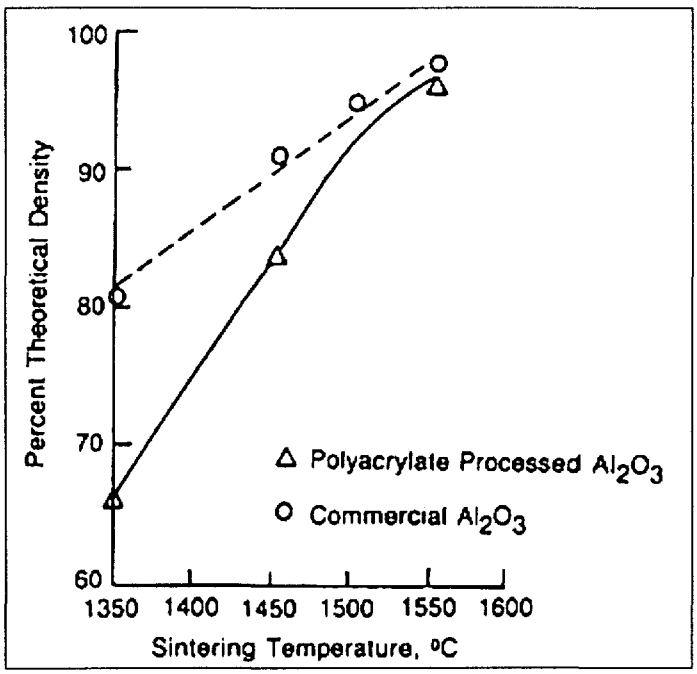



**Figure 22 : Compacité pour $Al_2O_3$ en fonction de la température de frittage pour le produit commercial et le produit synthétisé.**

L'analyse des clichés RX montre une conversion de 50% à 1050°C en phase alpha. La surface spécifique mesurée est de $10m^2$ par gramme contre $8m^2$ par gramme pour la poudre commerciale.

Par ces travaux Micheli montre l'intérêt d'utiliser le mode polymère pour synthétiser les céramiques. Il souligne ainsi que la poudre céramique formée à partir du complexe acrylique se compose d'un agglomérat de particules, constitué pour la plupart de petites particules de taille uniforme frittées avec une haute densité pour une relativement basse température.
Néanmoins Micheli n'étudie pas la structure des complexes formés et il donne les prémices de la voie d'une possible autorégulation de la composition des complexes qui permettrait ainsi l'obtention d'une céramique encore plus pure ; voie que nous allons d'ailleurs aborder dans nos travaux.

Pour en terminer avec ce bref état de l'art, soulignons également les travaux de Taguchi [18] qui propose la synthèse de $LaMnO_3$ en utilisant un complexe de l'acide polyacrylique comme précurseur.
La voie de synthèse est la suivante :
Taguchi mélange dans des proportions molaires égales le nitrate de lanthane ($La(NO_3)_3,6H_2O$) (5 grammes) et le nitrate de manganèse ($Mn(NO_3)_3,6H_2O$). Il dissout se mélange dans une quantité juste suffisante d'eau.

Le PAA est alors utilisé pour transformer la solution aqueuse en gel. Une solution de PAA ajustée au pH = 2,0 par addition d'acide nitrique est donc préparée. Différentes solutions sont préparées (avec 2, 5, 10, 15, 20 ml de PAA 0,28M). Ces solutions sont mélangées aux sels métalliques. Un gel est obtenu au bout de 10 minutes. Le gel est ensuite calciné à 400°C pendant 6 heures.
Les résultats sont rapportés sur les clichés de diffraction suivants (figure 23).
Seuls les cas b, c, d conduisent à $LaMnO_3$.

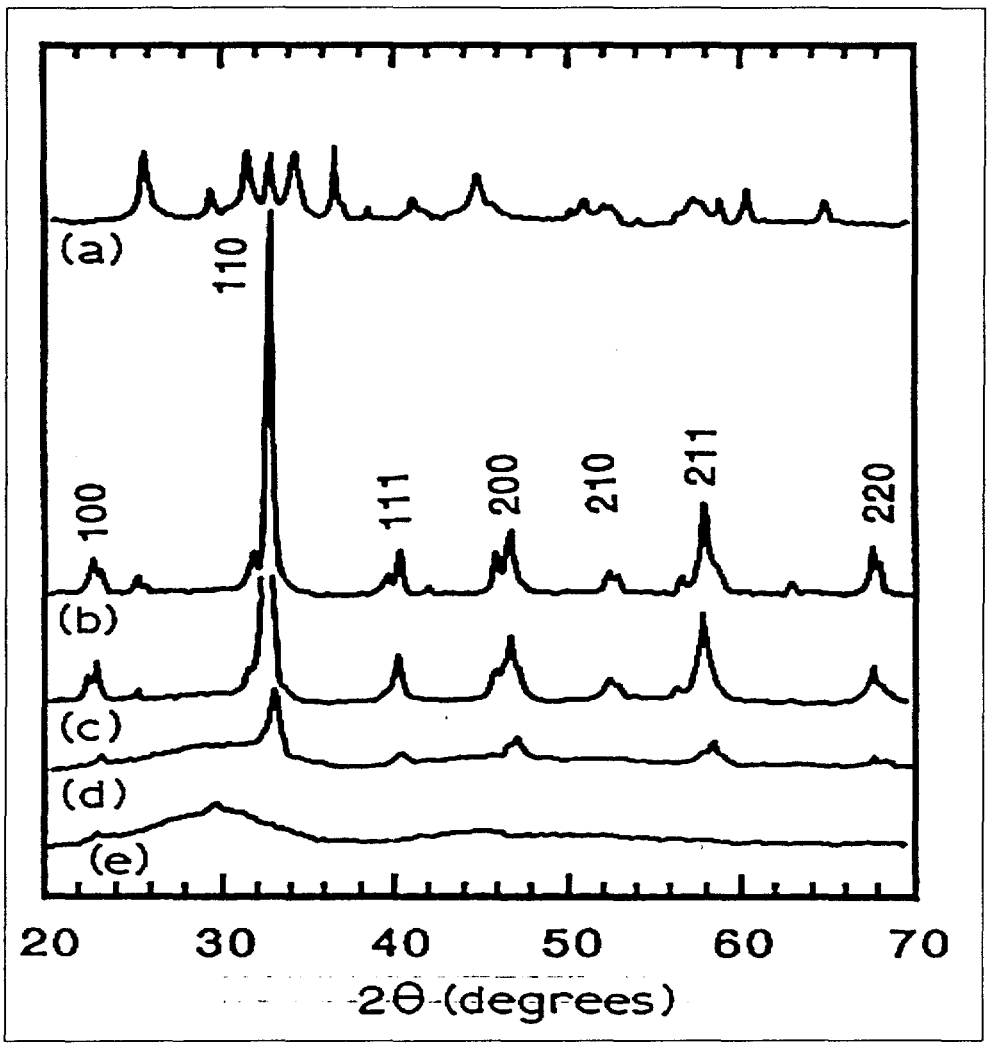



**Figure 23 : Cliché de diffraction RX (radiation CuKα) d'échantillons calcinés à 400°C pendant 6 heures à l'air. Les indices h k l sont basés sur la maille pseudo-cubique de la perovskite. (a) 20ml, (b) 15ml, (c) 10ml, (d) 5ml et (e) 2ml de PAA.**

Taguchi donne également la taille des cristallites obtenues ainsi que la surface spécifique des produits obtenus (tableau 1).

| PAA (ml) | Stoechiométrie en oxygène | $D_{200}$ (nm) | S ($m^2g^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 5 | 3.24 | 9 | 19.6 |
| 10 | 3.07 | 16 | 19.8 |
| 15 | 3.05 | 20 | 14.7 |

**Tableau 4 : Stoechiométrie en oxygène, taille des cristallites et surface spécifique de $LaMnO_3$.**

$D_{200}$ (nm) = taille des particules à partir de la raie 200

Enfin Taguchi présente des photographies MEB des différents échantillons confirmant ainsi les résultats précédents (figure 24).

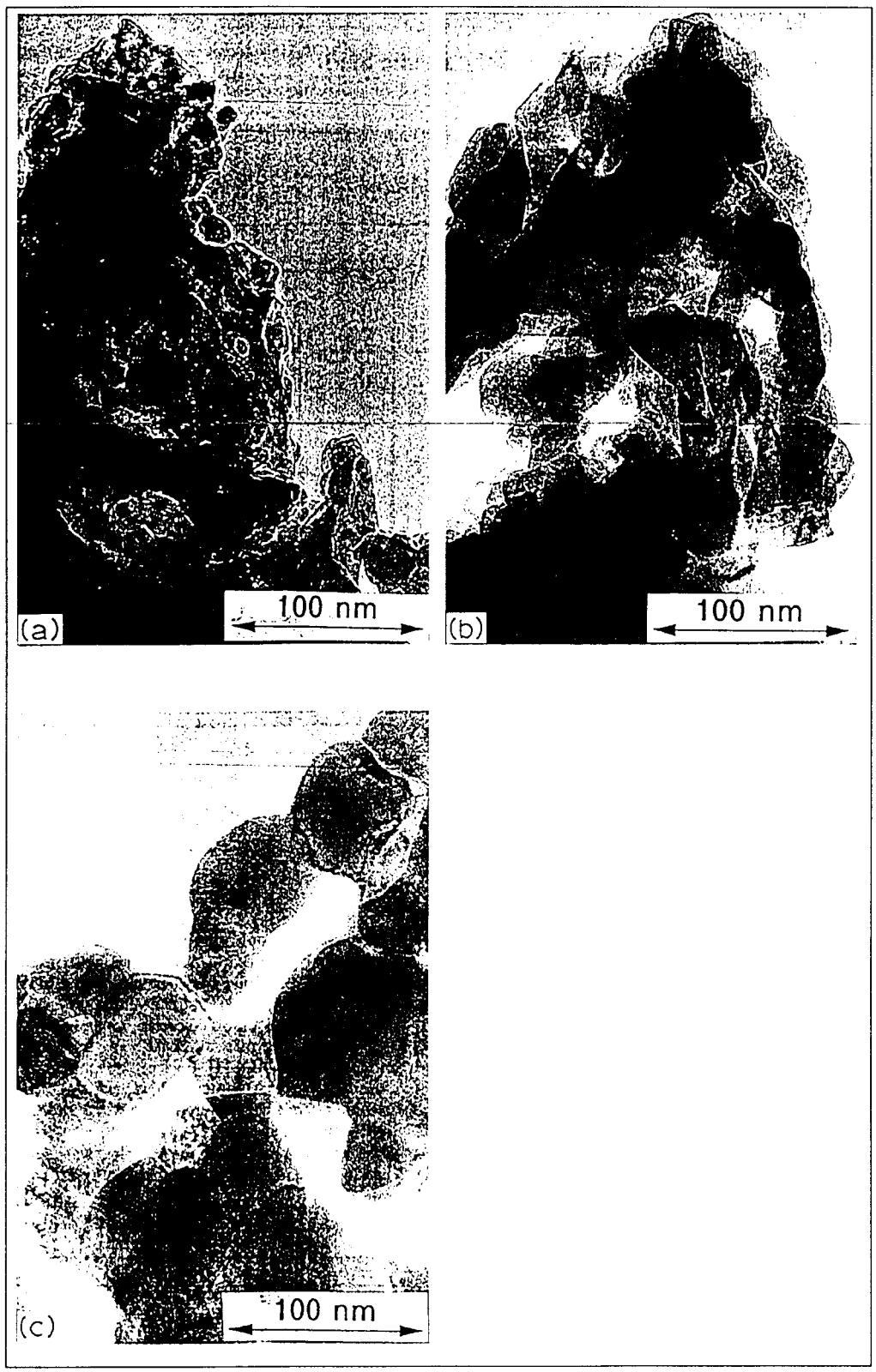



**Figure 24 : Photographie MEB; échantillon (a) 5ml, (b) 10ml et (c) 15ml.**

Les travaux de Taguchi montrent ainsi la grande influence qu'a le PAA sur la structure du produit obtenu.
Néanmoins il n'utilise pas le pouvoir d'auto-contrôle que pourrait avoir le PAA dans la phase de synthèse des précurseurs (il évite ainsi un lavage du précurseur qui pourrait endommager le produit en éliminant les sels non fixés).

D] Bilan.

Les travaux que nous allons réaliser s'inspireront de ceux de Taguchi et Micheli dans la mesure où nous allons poursuivre la voie du PAA. Néanmoins la synthèse du composé mixte ne sera que l'aboutissement du travail. Nous voulons d'abord comprendre comment le complexe PAA-Métal se forme, quelle est sa structure. Nous allons tenter également de comparer les métaux entre eux et essayer ainsi d'obtenir des couples métalliques convenables à la synthèse mixte en respectant les constantes de formation et de stabilité des complexes. Nous voulons également étudier systématiquement quelques complexes simples en détails afin de dégager un maximum de propriétés qui pourraient être utilisées par la suite.

En résumé, notre travail consistera dans un premier temps à réaliser des complexes simples entre le PAA et des métaux divalents, trivalents ou tétravalents entrant dans la composition d'oxydes précurseurs de céramiques. Le but de ce travail étant de calculer, quand cela est possible, les constantes de formation et de stabilité des complexes et, lorsqu'elles ne sont pas accessibles, de proposer un moyen fiable de comparer les métaux dans l'optique de déterminer des couples métalliques convenables.

A la suite de cela, il sera intéressant d'étudier un certain nombre de complexes simples afin d'optimiser le processus de synthèse et de déterminer les rapports de concentration optimums mais aussi afin de comprendre clairement à la fois le mécanisme de combustion et la structure des précurseurs.

Enfin, fort de ces divers résultats, nous pourrons entreprendre la synthèse de complexes mixtes et tenterons d'en optimiser les mécanismes afin d'obtenir le plus simplement les céramiques aux propriétés requises.

Notre travail débutera donc par l'étude des complexes simples et dans un premier temps par une étude potentiométrique de ces espèces.

# Bibliographie
## Partie I


[a] J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West ; Inorganic Polymers (1992) Prentice Hall Polymer Science and Enginneering Series.

[b] H.R. Allcock, K.J. Wynne ; Inorganic. and Organometallic Polymers (1994) ACS Symposium Series, 572.

[c] J.E. Sheats, c.U. Pittman ; Inorganic. and Metal-Containing Polymeric Materials Polymers (1990) Plenum Press.

[d] J.M. Ziegler, F.W. Gordon Fearon ; Silicon-based Polymer Science (1990) Advances in Chemistry Series, 224, ACS Editor.

[1] V.N. Krasil'nikov, V.V. Antsygina, and G.V. Bazuev ;(1995) Russian Journal of Inorganic Chemistry 40 :7 [1025 – 1029].

[2] J. Paris, (1963) Thèse (Lyon).

[3] E. Wenda ;(1981) Journal of Thermal Analysis 20 [153 – 167].

[4] S.A. Gallacher and W.R. Dworzak ; J. Am. Ceram. Soc. (1985), 68 : 8 [C206 – C207].

[5] H.G. Brittain, C.J. Sachs, J.F. Lynch, K.M. Ogle and D.L. Perry; (1987) inorganica Chimica Acta, 127 [229-236].

[6] X. Dong, X.Qu, G. Hong, D. Yu, T. Lu, J. Ni ; (1996) Chinese Science Bulletin 41:16.

[7] J. Garcia-Jaca, J.L. Pizaro, J.I.R. Larramendi, L. Lezama, M.I. Arriortua and T. Rojo ; (1995) J. Mater. Chem. 5 : 2 [277-283].

[8] T. Rojo, M. Insausti, M.I. Arriortua, E. Hernandez and J. Zubillaga; (1992) Thermochimica Acta, 195-95 [104].

[9] A.Gholinia and F.R.Sale ; (1993) Journal of Thermal Analysis 40 [349 – 356].

[10] C. Fueng-Ho, K. Horng-Show and T. Tseung-Yuen ; (1992) J. Am. Ceram. Soc. 75 : 1 [96-102].

[11] O.Van der Biest, J.Fransaer, T.Eggermont, O.Arkens ; (1989) Proceedings of the first European Ceramic Society Conference, Maastricht, Netherlands, June 18-24 1989.

[12] S.Sobanska, J.P. Wignacourt, P.Conflant and M. Drache ; (1996) Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33 [701 – 712].

[13] J.C.Boivin ; (1975) Thèse (Lille).

[14] P.Conflant, M.Drache, J.P.Wignacourt and M.Lagrenee, B.Mernari ; (1992) Journal of Alloys and Compounds, 188 [165 – 169].

[15] N.Portefaix, M.Lagrenée, M.Drache, P.Conflant and J.P.Wignacourt ; (1997) Polyhedron 16 : 16 [2871 – 2875].

[16] J.Gopalakrishnan ; Synthesis of oxide materials (Solid state and Structural Unit, Indian Institute of Science, Bangalore, India).

[17] A.L.Micheli ; (1989) Ceramics International 15 [131 – 139].

[18] H.Taguchi, D.Matsuda, M.Nagao, H.Shibahara ; (1993) Journal of materials science letters 12 [891 – 893].

# Fiche Partie I

Dans cette première partie, réservée à la bibliographie, nous avons tenté de présenter l'avancée de la recherche au sujet des céramiques obtenues par décomposition thermique d'un précurseur organique. Cette voie est originale par rapport à la synthèse classique par mélange de poudres.

Nous avons ainsi montré que jusqu'alors les méthodes envisagées privilégiaient les petites molécules organiques (formiates, oxalates, EDTA, ...).

Les résultats obtenus par ces protocoles de synthèse sont très prometteurs. En effet, ils permettent d'obtenir les céramiques requises à des températures plus basses et avec une plus grande pureté.

Notons aussi que l'emploi de polymère précurseur est rare.

Enfin il nous faut constater que les protocoles expérimentaux de synthèse des précurseurs (petites molécules organiques - métal) nous paraissent lourds et contraignants. Ils sont dans l'état difficilement industrialisables.

L'étude que nous allons effectuer en partant de polymères précurseurs va tenter de résoudre ce problème.

Notons enfin que notre étude doit être regardée comme une recherche exploratoire qui doit ouvrir des portes pour des recherches futures plus détaillées.

# Les Complexes Simples

# Deuxième Partie

# Partie II : Les Complexes Simples.

## - Etude Structurale et Potentiométrique.

L'étape fondamentale de notre travail est de comprendre, non seulement les interactions qui existent entre le PAA et les sels métalliques, mais aussi la conformation que va prendre le PAA en milieu aqueux en présence de sels.

La méthode d'étude naturelle est la potentiométrie. C'est une méthode qui se révèle ici relativement simple, aisée à mettre en œuvre et qui doit permettre de comparer les différents mélanges. Cette méthode est utilisable car l'équilibre des réactions de complexation entre le polyacide et les métaux dépend essentiellement du pH de la solution et, par conséquent, du degré d'ionisation de l'acide.

Dans le cas du PAA, cette ionisation des fonctions acides conduit à une augmentation progressive des forces répulsives sur la chaîne macromoléculaire. Répulsions qui sont liées à la présence de charges négatives de plus en plus nombreuses sur la chaîne polymère. La présence de sels métalliques dans la solution de polyacide va entraîner un déplacement de l'acidité naturelle, une stabilisation du milieu acide.

Afin d'étudier ces propriétés, un certain nombre de rappels théoriques sont indispensables.

### 1) Rappels théoriques.[1 à 6]

a) Courbes potentiométriques (dans cette partie nous comparerons PAA et PMA (acide polyméthacrylique) qui sont deux acides de structure assez voisine mais aux propriétés différentes).

Le comportement des polymères en solution dépend de la compétition entre :

- des forces répulsives dues aux charges électriques de même signe sur le polymère. Ces interactions dites à longue distance entraînent une extension de la chaîne.

- des forces cohésives, non électrostatiques, qui sont des interactions à courte distance. Il peut s'agir de liaisons hydrogène, de forces de Van der Wals ou d'interactions hydrophobes. Les interactions électrostatiques dues aux charges de signe contraire appartiennent également à cette catégorie.

Dans le cas où les forces répulsives prédominent, le polymère adopte une structure étendue, état « a ». Quand les interactions cohésives l'emportent, le polymère a une conformation compacte, état « b ». Dans le cas du PAA ou du PMA (acide polyméthacrylique), en l'absence d'ionisation (à bas pH), les forces présentes sont les forces permanentes, identiques pour les deux acides. Pendant l'ionisation les forces répulsives croissent progressivement jusqu'à entraîner pour le PMA un changement de conformation. Cette transition n'est pas observée pour le PAA.

La méthode potentiométrique permet de suivre les variations du pH de la solution acide en fonction du degré d'ionisation $\alpha$ des fonctions –COOH.

Pour un monoacide faible en solution aqueuse peu concentrée, le pH peut être représenté par la relation de Henderson-Hasselbach :

- $pH = pK_0 + \log (\alpha/1-\alpha)$
- où $pK_0 = - \log(K_0)$
- et $K_0 = ([COO^-] [H^+])/([COOH])$ est la constante d'ionisation.

Pour un polyacide, les groupes acides sont au voisinage les uns des autres (effet dû à l'enchaînement macromoléculaire). L'ionisation du $i^{ème}$ groupement acide n'est pas indépendante des autres fonctions acides et la soustraction du $i^{ème}$ proton $H^+$ est accompagnée d'un travail électrostatique ou potentiel électrostatique $\psi$ produit par les (i-1) charges électrostatiques.
$\psi$ dépend donc du degré d'ionisation $\alpha$, de la force ionique I et de la distance entre les charges, par conséquent il est directement relié à la forme du polymère en solution.

La constante de dissociation apparente $K\alpha$, à une température T peut s'exprimer par la relation :

- $K\alpha = K_0.\exp(-e\psi/kT)$
- d'où $pH = pK_0 + \log (\alpha/1-\alpha) + B\psi$
- avec $B = (0,434.e)/kT$ (pour un proton, pH-local)

La quantité $(e\psi)$ représente le travail supplémentaire nécessaire pour soustraire le $i^{ème}$ proton du champ électrostatique local du polyion, il est équivalent à $\partial Gel/\partial v$ qui représente la variation d'enthalpie libre électrostatique $\partial Gel$ de la molécule par charge portée par la macromolécule.

L'équation peut donc s'écrire :

(i) $pH = pK_0 + \log (\alpha/(1-\alpha) + (0,434/RT) \times (\partial Gel/\partial v)$ (pour la solution)

D'où on atteint la valeur du pKa à partir des données expérimentales. Le pKa (apparent) est donc définit comme suit.

On a ainsi :

$$pKa = pH - \log (\alpha/(1-\alpha) = pK_0 + B\psi = pK_0 + (0,434/RT) \times (\partial Gel/\partial v)$$

pKa n'est plus une constante dans ce cas.
Il varie avec $\psi$, $\alpha$ et avec la forme de la macromolécule.

Différentes courbes peuvent alors être tracées.
On peut tout d'abord envisager de représenter pKa en fonction de $\alpha$.
Les résultats peuvent se présenter sous forme de deux courbes.

α) pKa augmente de façon monotone quand α croit. Ceci se produit quand le polyacide ne subit qu'une expansion régulière du fait de son ionisation (figure 1).

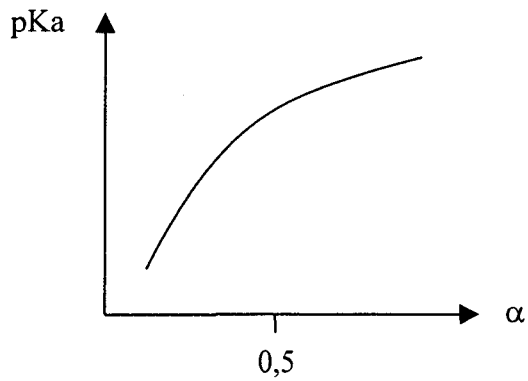



**Figure 1 : Courbe théorique pKa = f(α) pour un acide comme le PAA**

β) pKa ne varie plus de façon monotone avec α, c'est le cas de la figure 2 où le polyacide présente une transition conformationnelle, par conséquent il possède une structure particulière dans un domaine de pH donné (α ≈ pH).

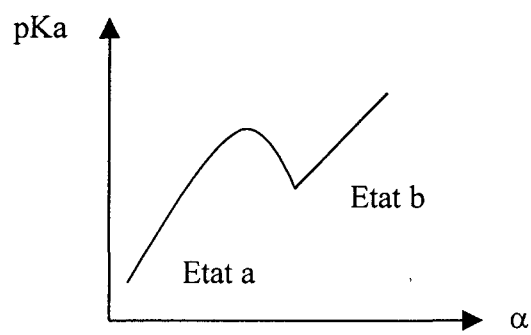



**Figure 2 : Courbe théorique pKa = f(α) pour un acide comme le PMA**

On a affaire en général à une transition ordre → désordre.

On peut également tracer les courbes de titration de Henderson-Hasselbach. Ces courbes expriment la variation du pH en fonction du log (1-α)/α.

De manière générale, dans un domaine de α centré autour de 0,5, de nombreux polyélectrolytes obéissent à l'équation semi-empirique :

$$pH = pK_{1/2} - n \log(1-\alpha)/\alpha.$$

$pK_{1/2}$ et n sont des paramètres qui dépendent fortement de la force ionique de la solution et augmentent avec l'intensité des forces répulsives.

Très souvent cette relation n'est plus vérifiée pour des valeurs de $\alpha$ inférieures à 0,15 ($\alpha$ est mal déterminée dans cette région).

Dans le cas de polyélectrolytes subissant une transition conformationnelle, on obtient une courbe présentant deux domaines linéaires, chaque domaine linéaire correspond à un domaine de $\alpha$ où l'une des deux conformations est prédominante (figure 3)

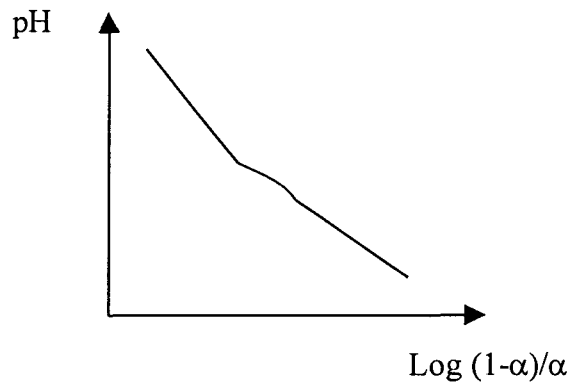



**Figure 3 : Courbe théorique pH = f (Log(1-α)/α) pour un acide comme le PMA**

Dans le cas où il n'existe pas de transition, la courbe se présente sous forme d'une unique zone linéaire (figure 4).

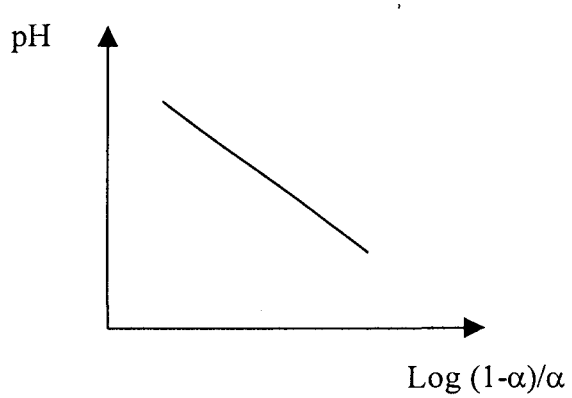



**Figure 4 : Courbe théorique pH = f (Log(1-α)/α) pour un acide comme le PAA**

Quelques exemples :

Exemple 1 : Transition conformationnelle du PMA (Acide polyméthacrylique) et cas du PAA (pas de transition) : figure 5a et 5b.

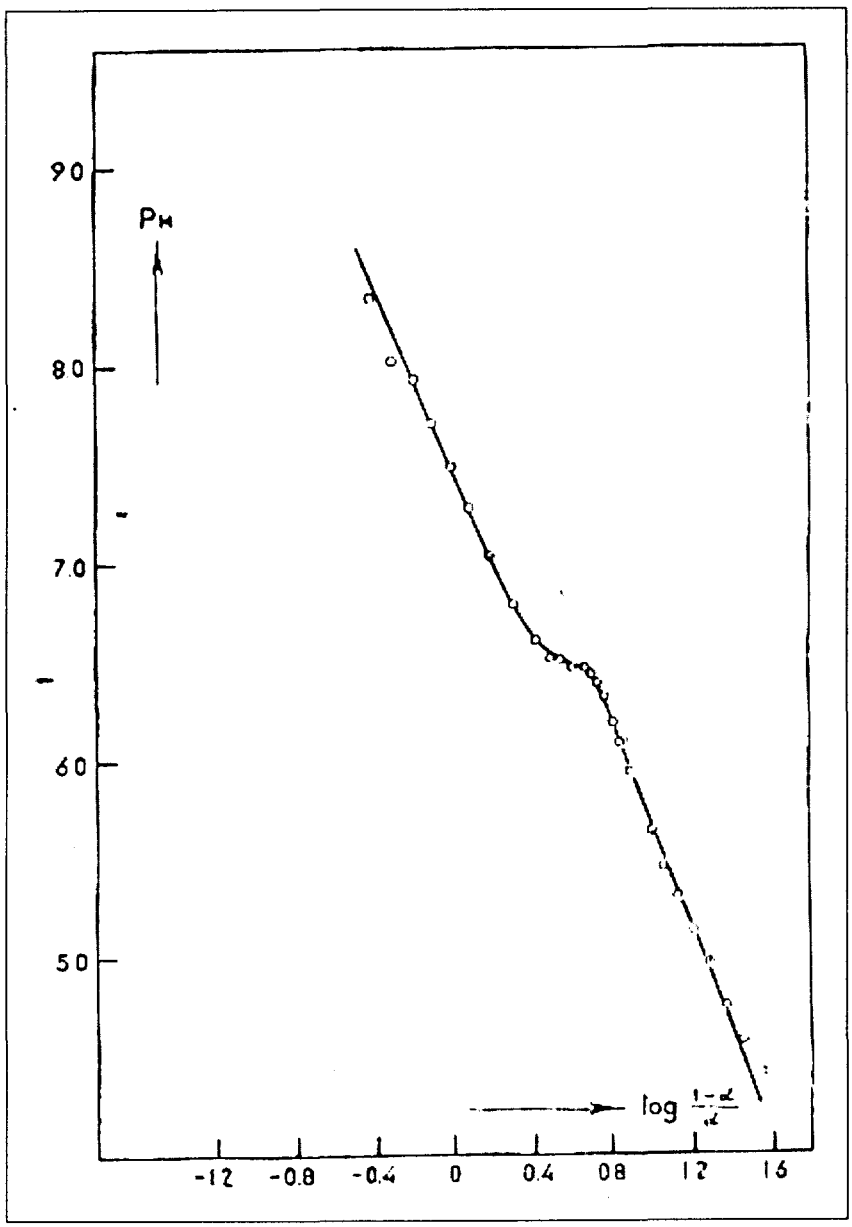



**Figure 5a : Courbe de Henderson-Hasselbach pour le PMA ($2{,}24.10^{-3}$N) d'après Leyte et Mandel [2].**

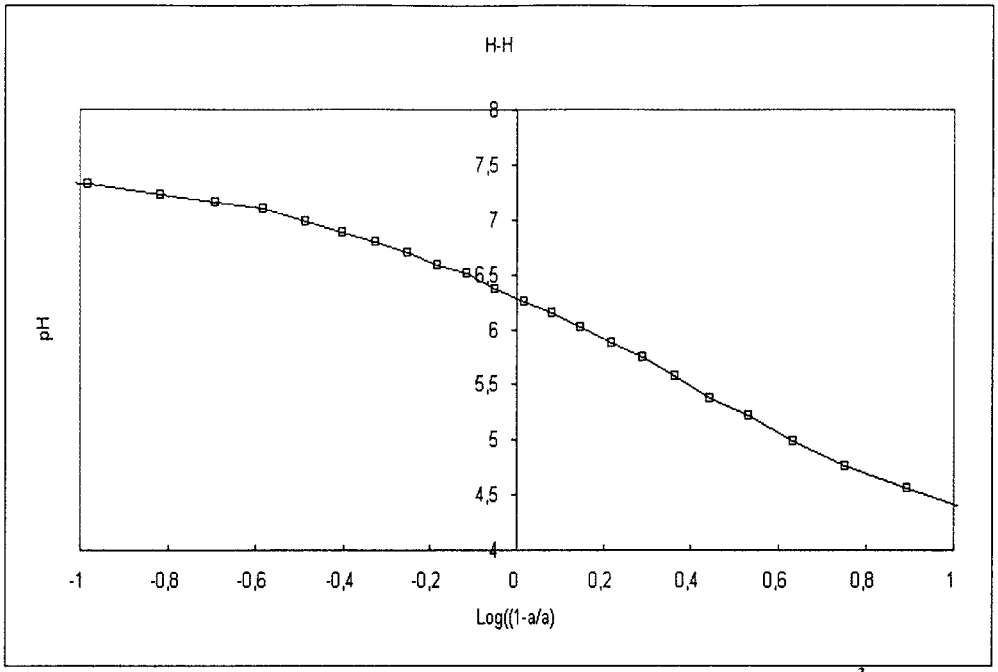



**Figure 5b : Courbe de Henderson-Hasselbach pour le PAA ($2{,}6.10^{-3}$N).**

Exemple 2 : Variation du pKa en fonction de α pour le PAA et le PMA dans l'eau (PMA isotactique, syndiotactique et commercial) : figure 6a et 6b.

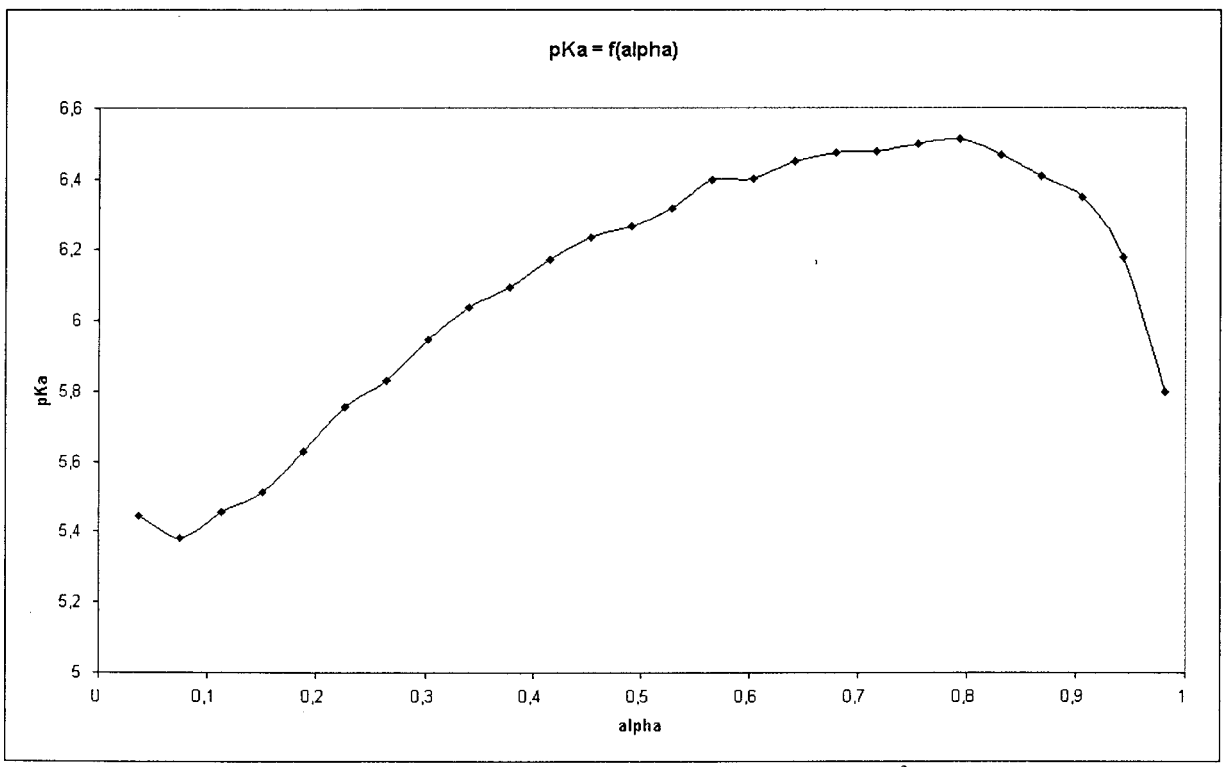



**Figure 6a : pKa en fonction de α pour le PAA [$2{,}6.10^{-3}$N]**

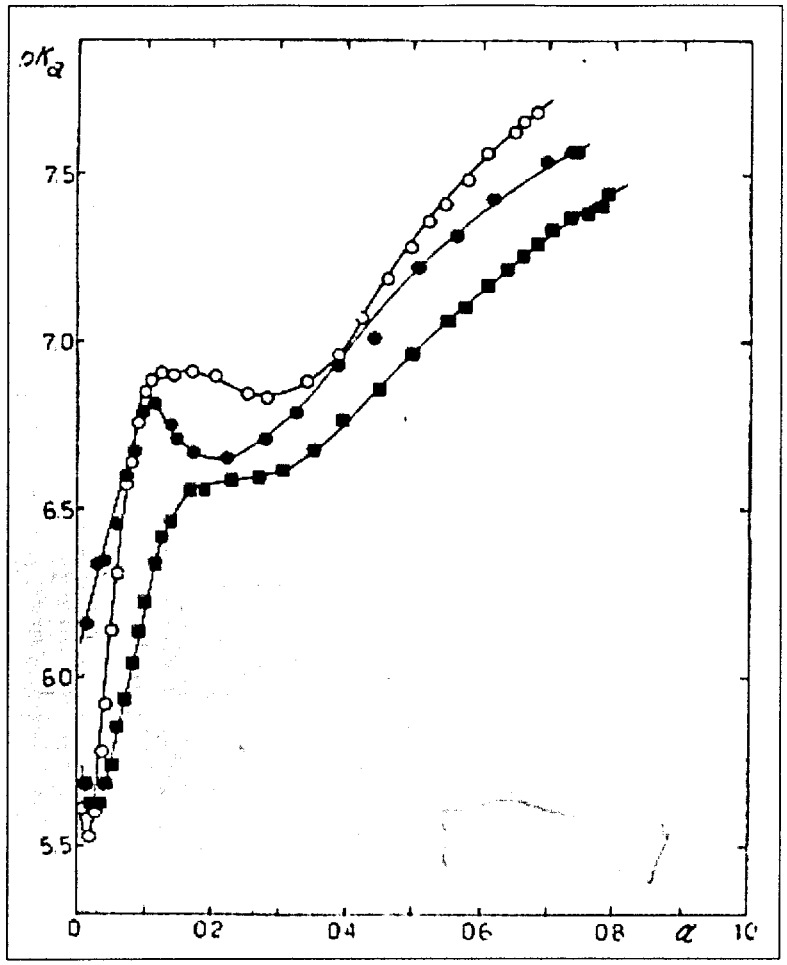



**Figure 6b : pKa en fonction de α pour le PMA [8,55.10$^{-3}$N], ○PMAi, ●PMAc, ■PMAs. [2]**

b) Etude de complexation (valable pour les métaux divalents)

La méthode utilisée dans ce travail pour calculer les constantes de complexation est basée sur la méthode de Bjerrum citée et modifiée par Gregor et al [4].
Deux modifications à la méthode de Bjerrum ont été nécessaires pour tenir compte de la nature polymère de l'acide.
Dans la méthode originale de Bjerrum, $\bar{n}$, le nombre moyen de ligands [A] lié à un groupe central est déterminé expérimentalement et tracé sous la forme $\bar{n}$ en fonction de p[A] = -log[A]. Cette courbe représente la courbe de formation du système.

Les relations principales de la méthode de Bjerrum qui relie $\bar{n}$, le nombre moyen de ligands par métal et [A], la concentration du ligand A contiennent les constantes successives de complexation (formation) $k_1$, $k_2$, .....$k_j$, ...$k_N$.

On a donc : $$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{N} iKi.[A]^i}{1+\sum_{i=1}^{N} Ki[A]^i} \quad (1)$$

Avec : $$Ki = \prod_{j=1}^{i} k_j \quad (2)$$

Et : $$k_j = \frac{[MA_j]}{[MA_{j-1}].[A]} \quad (3)$$

Où M est le groupe central ou un atome dans le composé $MA_j$.
N est le nombre maximal j (ou i) ou le nombre de coordination.
j (ou i) est le nombre de ligands du composé $MA_j$ (ou $MA_i$).

La "courbe de formation" du système est le diagramme de $\bar{n}$ en fonction de p[A] où p[A] = -log[A] et $\bar{n}$ le nombre moyen de ligands [A].
A partir de la courbe de formation et de la relation (1), on peut déterminer les constantes de complexations successives.
La courbe de complexation montre la valeur maximale de $\bar{n}$, c'est à dire le nombre de coordination.

Dans le cas de complexation d'un atome divalent type $Cu^{2+}$ avec des groupes carboxyliques, les constantes de complexation sont les constantes d'équilibre des réactions du type :

$$R\text{-}COO^- + M^+ \leftrightharpoons RCOOM \quad (4)$$

Il s'agit ici d'une réaction entre le groupe carboxylique et l'ion métallique. La partie R peut porter ou non d'autres groupes carboxylates.

La constante de complexation k, d'un acide carboxylique simple (comme elle est définie dans la réaction (4)) est une constante réelle. Dans le cas d'un polyacide, qui contient un très grand nombre de groupes acides, la réaction (4) ne peut pas exprimer l'interaction exacte de l'ion métallique avec le polyacide parce qu'elle implique un net changement de la charge du polyacide. Il est clair que de nombreuses propriétés et surtout la configuration d'une chaîne macromoléculaire dépendent de la charge portée.

On a donc adopté le modèle réactionnel suivant :

$$RCOOH + M^+ \leftrightharpoons RCOOM + H^+ \quad (5)$$

Ce modèle n'implique pas un net changement de la charge du polyélectrolyte. La constante d'équilibre de la réaction (5) est donc une constante réelle à la fois pour les polymères et les monomères acides.

La formule de la constante d'équilibre est :

$$b_j = \frac{[MA_j].[H^+]}{[MA_{j-1}].[HA]} \quad (3')$$

où [HA] représente la concentration des groupes carboxyliques non dissociés.

La relation entre la constante $b_j$ et $k_j$ est la suivante :

$$b_j = k_a.k_j \quad (6)$$

où $k_a$ est soit la constante de dissociation d'un acide monobasique soit celle d'un acide polybasique. Dans le cas d'un acide simple, $k_a$ est une constante réelle, définie et connue. Il s'en suit que $b_j$ et $k_j$ sont également des constantes de complexation réelles et définissent l'une ou l'autre indifféremment le système. Dans le cas d'un polyacide, la constante $k_a$ n'est plus une constante réelle, mais elle varie avec le degré de neutralisation en raison de la variation du potentiel électrostatique de la chaîne. Les variations de $k_j$ doivent être égales mais de sens opposées à celles de $k_a$ ($k_a$ : constante de dissociation, $k_j$ : constante de formation). En effet elles résultent de l'application du même effet en sens inverse. Il est alors raisonnable de considérer que $b_j$ reste une constante réelle et que, par conséquent, il représente la grandeur permettant de mesurer la complexation.
En conclusion, pour comparer le pouvoir complexant de poly ou mono acides, il est préférable et meilleur de comparer les $b_j$ plutôt que les $k_j$.

Après un certain nombre de manipulations mathématiques, il est possible d'exprimer l'équation de Bjerrum en fonction des $b_j$.

On a alors :

$$B_i = \prod_{j=1}^{i} b_j \quad (2')$$

et :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{N} iBi\left(\frac{[HA]}{[H^+]}\right)^i}{1+\sum_{i=1}^{N} Bi\left(\frac{[HA]}{[H^+]}\right)^i} \quad (1')$$

Il est évident, d'après cette équation, que si la courbe de formation est tracée comme $\bar{n}$ en fonction de p([HA]/[$H^+$]), toutes les informations qui pourraient être obtenues par l'équation originale de Bjerrum pour les $k_j$ sont obtenues d'une manière tout à fait analogue pour les $b_j$.

Une autre modification doit alors être apportée à la méthode employée pour tenir compte de la nature polymère du système. Cette modification concerne $\bar{n}$.

En considérant une solution, où la concentration totale de groupements acides (dissociés, associés et complexés) est $[A_t]$, la concentration totale de l'ion $[M_t]$, $\bar{n}$ est donné par la relation :

$$\bar{n} = \frac{[A_t] - [HA] - [A]}{[M_t]} \quad (7)$$

Les calculs se compliquent alors.
En partant de l'équation de conservation de la matière et la relation d'électroneutralité de l'acide non dissocié, on aboutit à :

$$[HA] = [A_t](1-\alpha) - [H^+] \quad (8)$$

où $\alpha$ représente le degré de neutralisation.

La concentration de l'ion carboxylate, [A] est reliée aux concentrations [HA] et $[H^+]$ au moyen de l'équation décrivant l'équilibre de dissociation du groupe acide. Dans le cas d'un acide simple, cette relation est déterminée par la valeur de la constante de dissociation qui est présumée être connue. Par conséquent la concentration [A] peut être calculée à chaque valeur mesuée du pH. $\bar{n}$ est alors clairement déterminé par l'équation 7.

Dans le cas d'un polyacide, la relation entre [HA], [A] et $[H^+]$ est moins simple et elle est gouvernée par la variation continue de la constante de dissociation.
Une relation de la forme :

$$K_a = K_0 . e^{-\Delta Ge/kT} \quad (9)$$

peut être retenue, où $K_0$ est la constante de dissociation intrinsèque et $\Delta Ge$ est la variation d'enthalpie libre due au déplacement du proton dans l'espace soumis au champ de l'ensemble des charges de la molécule.

Pour une concentration constante en polymère et en sel métallique, le terme dans l'équation 9 représentant la variation d'enthalpie libre peut être exprimée comme étant une fonction du degré de charge z uniquement. z est le rapport entre les groupes chargés et non chargés.

On a donc :

$$z = \frac{[A]}{[A_t] - [A]}$$

Et par conséquent :

$$K_a = K_0 f(z) \quad (10)$$

Il a été montré empiriquement que, sur un certain domaine de α, f(z) pouvait être exprimée par $(z)^m$ où m est une constante.
Dans le cas d'une titration simple, $[A_t] - [A] = [HA]$ (12) et z devient [A]/[HA].

L'équation 10 devient donc :

$$K_a = \frac{[H^+].[A]}{[HA]}(z)^m = [H^+]\left(\frac{[A]}{[HA]}\right)^n \quad (11)$$

où n = m+1.

De nombreuses justifications théoriques de l'équation 11 ont été apportées par Katchalsky et Gillis (justifications rappelées par Marinsky *et col.* [5]).

Il est maintenant reconnu que la réaction de chélation ne modifie pas en elle même la relation de dissociation de l'acide, ce que souligne la première partie de l'équation 11 qui reste valable.

Par conséquent, z n'est pas tout à fait égal à [A]/[HA] et la relation 12 n'est plus tout à fait valable.

L'équation 11 prend la forme :

$$K_a = \frac{[H^+].[A]}{[HA]}\left(\frac{[A]}{[A_t]-[A]}\right)^{n-1} \quad (13)$$

où $K_a$ et n ont les mêmes valeurs que dans le cas où la chélation n'existe pas (absence de métal).

L'équation 13 peut être résolue par une méthode itérative automatisée ayant une seule inconnue [A].

Ce programme a été réalisé au laboratoire et permet de tracer la courbe de formation $\bar{n}$ en fonction de $p([HA]/[H^+])$.

Les logarithmes des constantes de complexation, $\log b_j$, sont les valeurs de $p([HA]/[H^+])$ à la moitié des valeurs successives entières de $\bar{n}$, à condition que ces constantes soient bien distinctes.

Dans tous les cas, la valeur de p([HA]/[$H^+$]) pour une valeur entière de $\bar{n}$ donne une constante moyenne. En particulier dans le cas d'une complexation à deux étapes, pour $\bar{n}$=1, la constante moyenne $B_{av}$ est égale à :

$$B_{av} = \sqrt{b_1 b_2}$$

Le carré de cette valeur est bien sûr la constante totale de complexation du processus avec $B_2 = b_1 b_2 = (B_{av})^2$ où :

$$B_2 = \frac{[MA_2].[H^+]^2}{[M].[HA]^2}$$

En connaissant la valeur de $B_2$, on peut, à partir de l'équation (6), calculer $K_2$, constante de la complexation totale suivant l'équation (4).

2) Etude expérimentale :

Nous avons effectué plusieurs complexations entre des sels métalliques et le PAA. Ces expériences ont été réalisées pour déterminer le degré de liaison entre le métal et l'acide. Plus précisément, on cherche à savoir combien de fonctions acides sont fixées à un même ion métallique. On essaye également dans la mesure du possible de déterminer les constantes de formation des complexes formés et de prévoir leur stabilité.

Le protocole opératoire a été le suivant. On ajoute à un volume de 10 ml de PAA de concentration connue un volume de solution du sel métallique de concentration également connue. On fera varier la quantité de sel métallique ajoutée (contrôle par le rapport R = [acide]/[métal]). On complète la solution obtenue à 100 ml par de l'eau et on la titre par une solution de NaOH. On peut ainsi tracer la courbe pH = f(volume de NaOH). Le dosage se fera dans un réacteur balayé par de l'azote de qualité I et refroidit à l'eau courante.

*Etude du PAA.*

La première étape de notre travail a donc été de réaliser une solution de PAA et ensuite de la titrer précisément par la soude de concentration connue en vue de déterminer le volume équivalent et le titre du PAA. Nous avons donc dissout 500mg de PAA (450000) préalablement purifié par dialyse contre l'eau dans 250 ml d'eau distillée. Un aliquote de cette solution a été ensuite titrée par la soude 0,0491N en présence ou non d'une solution de $NaClO_4$ (1M initiale). En effet la présence d'un sel favorise, du fait de l'effet ionique, l'interprétation de la courbe de titration en faisant apparaître nettement le saut de pH aux alentours de l'équivalence.

On donne en figure 7, la courbe de titration du PAA par NaOH (0,0491N) avec et sans $NaClO_4$ (1M initiale). Le protocole expérimental est : 10 ml de solution de PAA + (0 ou 10) ml de $NaClO_4$ (1M initiale) + complément à 100 ml d'eau, titration.
La masse molaire du PAA est de 450000g/mole.

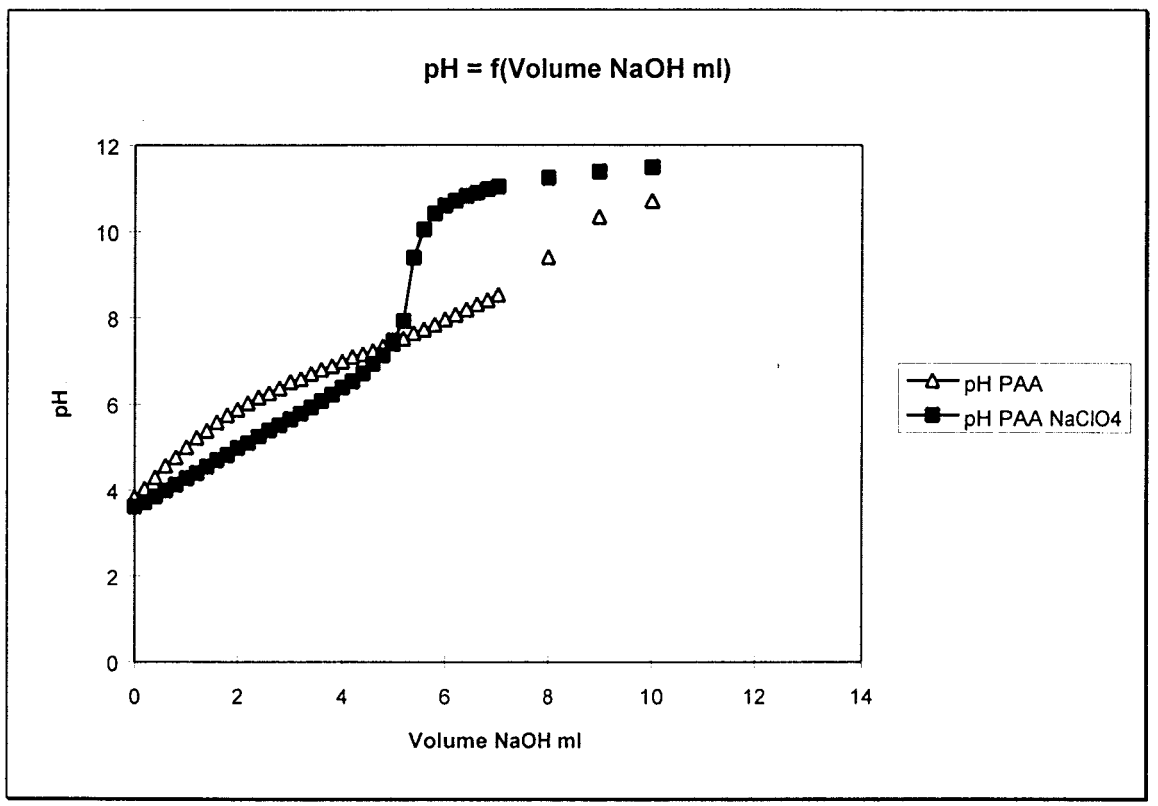



**Figure 7 : Titration du PAA**

Le volume équivalent est de 5,3 ml, la concentration du PAA est de $2{,}60.10^{-2}$ mol/l.
A la suite de cette analyse a débuté l'étude de l'association ion métallique - PAA. On détaillera précisément l'étude du cuivre, pour quelques autres métaux on donnera uniquement les résultats obtenus de façon à donner une idée générale du comportement des métaux. On présentera enfin une synthèse et une exploitation plus théorique des résultats.

*Le Cuivre.*

On a préparé les solutions de cuivre et de PAA dans les rapports R = 10, 5, 2, 1 avec et sans addition de $NaClO_4$ et on a effectué la titration par la soude 0,0491N. Les courbes de titration rapportées en pH = f(α) (α étant le coefficient de dissociation du PAA) sont données sur les figures suivantes.

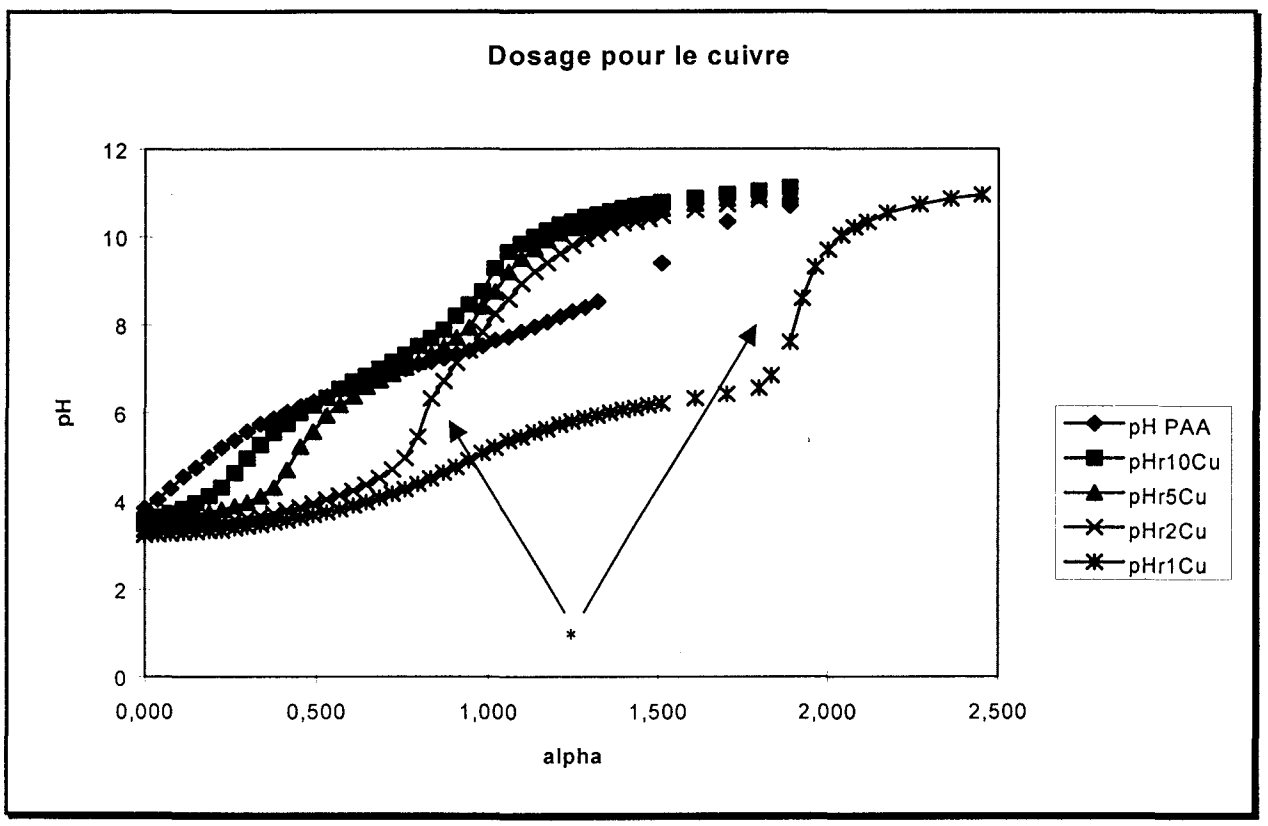



**Figure 8 : Titration du PAA en présence de cuivre seul**

La zone (*) sur la courbe Cu (R=1) correspond au dosage du cuivre excédentaire. La présence de ce cuivre en excès à R=1 indique l'existence de complexes d'ordre supérieur à 2. On voit déjà apparaître cet effet sur la courbe Cu (R=2) (cassure *).

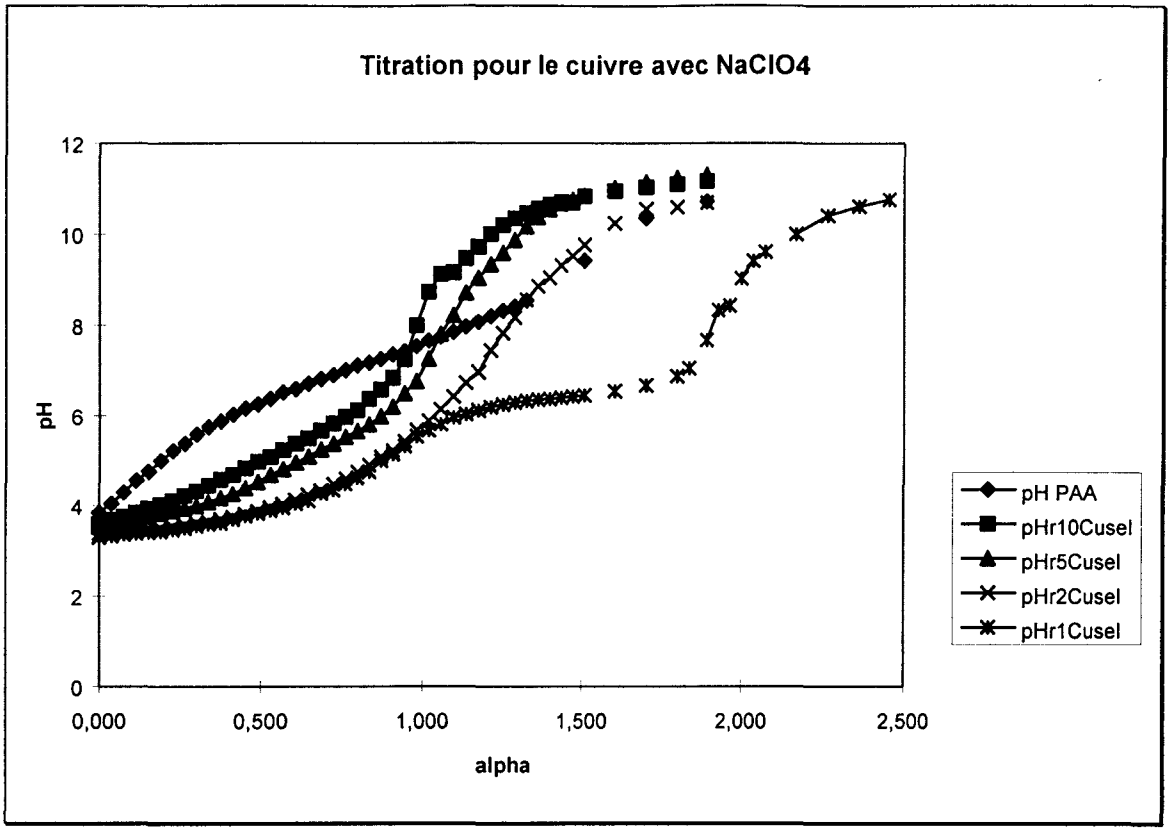



**Figure 9 : Titration du PAA en présence de cuivre et de $NaClO_4$**

Exploitation des courbes :

Afin de réaliser l'analyse des courbes de titration, faisons un bref rappel théorique valable uniquement pour les métaux divalents (simplification du modèle théorique présenté en introduction de partie).

Les constantes de stabilité sont déterminées en utilisant la méthode générale de Bjerrum rapportée par Mandel *et col.* [3] modifiée par Gregor, Mandel et Leyte [1, 2, 4]. Cette méthode convient pour le calcul de la constante de stabilité pour des complexes avec des groupes ionisables normaux, c'est à dire du type COOH. Dans les calculs de la constante, les équations suivantes entrent en jeu :

Eq(1) $2\ RCOOH + Cu^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Cu + 2H^+$ $B_2$

Eq(2) $RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+$ Ka

Eq(3) $2RCOO^- + Cu^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Cu$ $K_2$

Dans la méthode de Bjerrum, les données de la titration sont transformées pour tracer la courbe de formation des complexes. On trace donc $\bar{n}$ qui est égal à : [(At)-(HA)-(A)]/(Mt) en fonction de p[(HA)/($H^+$)]. La valeur de n représente le nombre de ligands lié à un seul ion métallique. (At) et (Mt) sont respectivement les concentrations de ligands et d'ions métalliques. (A) et (HA) sont les concentrations de ligands libres et protonés.
Le logarithme de $B_2$ est égal à deux fois la valeur de p[(HA)/($H^+$)] à la valeur $\bar{n}$ = 1. La relation entre $B_2$ et $K_2$ est : $\log(K_2) = \log(B_2) + 2pK_{1/2}$. La valeur de $pK_{1/2}$ utilisée pour le calcul est une valeur de la constante d'ionisation (Eq(2)). Elle est tirée de la courbe de Henderson-Hasselbach (pH = Fonction(log((1-α)/α)) du PAA seul pour α=0,5, c'est à dire pour la valeur nulle du logarithme.

On donne ci-dessous la courbe de Henderson-Hasselbach pour le PAA.

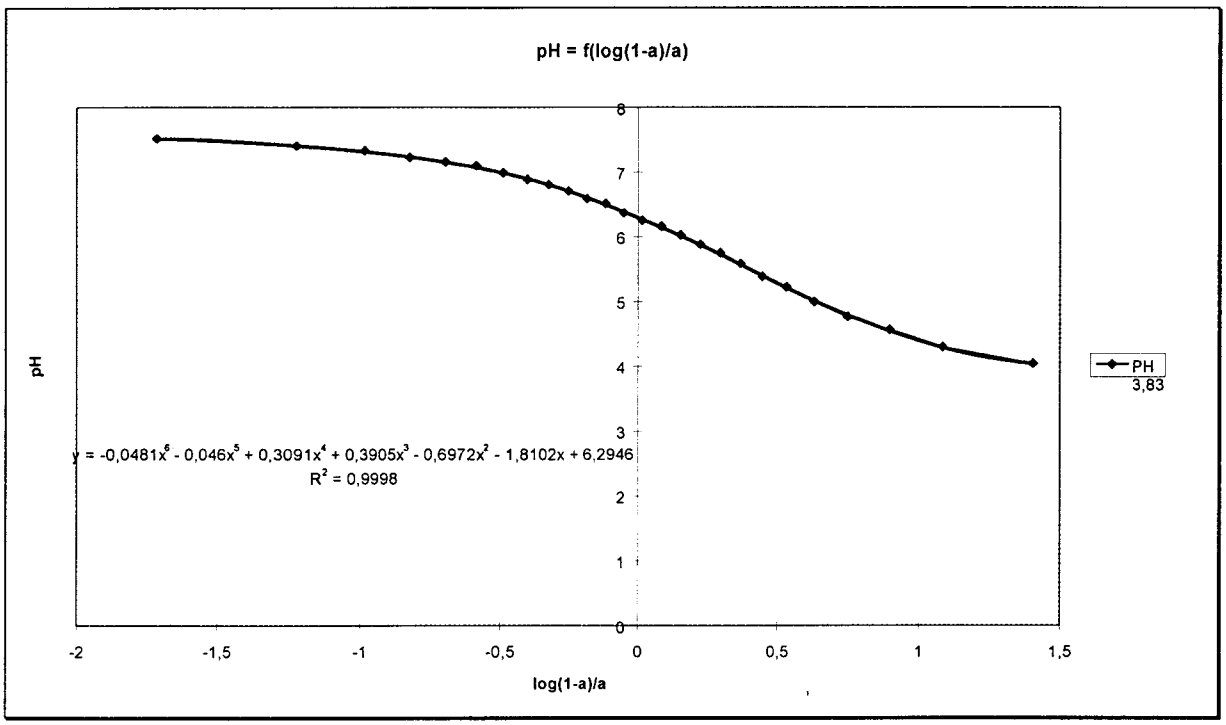



**Figure 10 : Courbe de Henderson-Hasselbach du PAA-1.**

La valeur du $pK_{1/2}$ mesurée sur la courbe est de 6,29.

Application de la théorie :

On donne pour les différentes valeurs du rapport R, la courbe montrant les variations de $\bar{n}$.

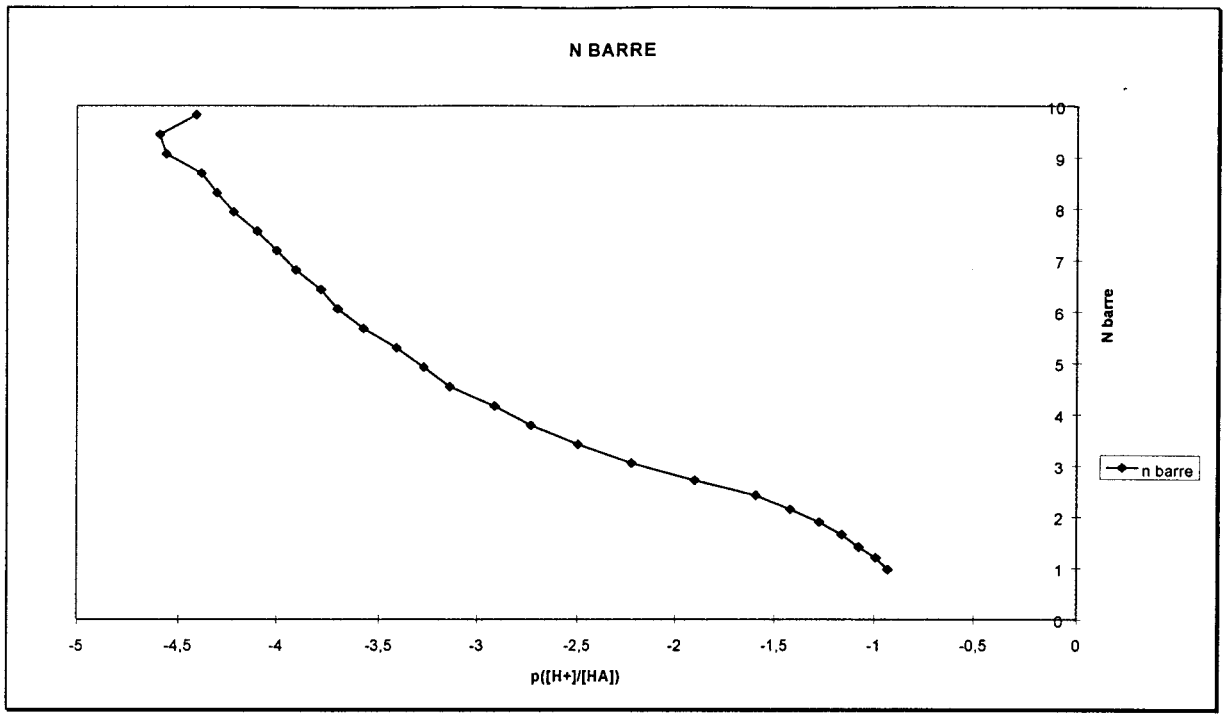



**Figure 11 : $\bar{n}$ pour le cuivre R = 10**

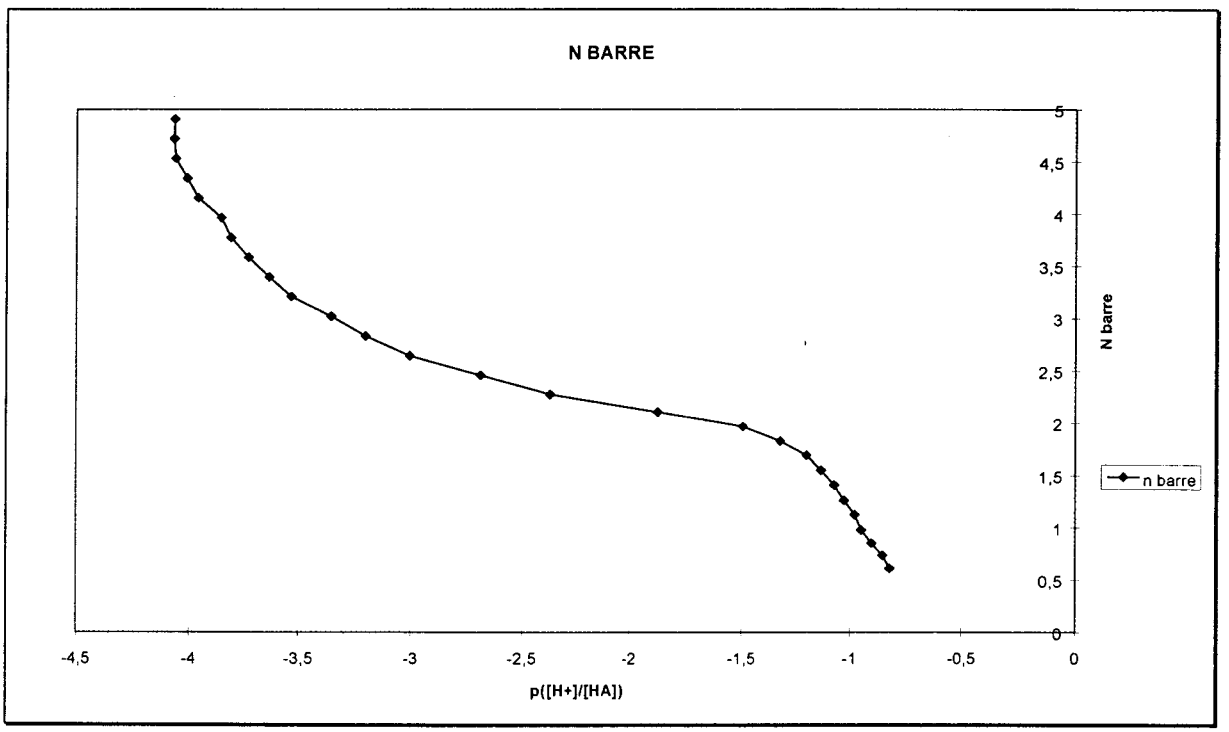



**Figure 12 : $\bar{n}$ pour le cuivre R = 5**

Commentaires : (graphe bilan : annexe 4 figure 1)

On constate l'existence pour le cuivre d'un plateau pour une valeur $\bar{n} = 2$, indiquant que le cuivre se lie à deux groupements $COO^-$. Néanmoins on constate qu'en poursuivant l'ionisation de l'acide, des complexes de degrés supérieurs se forment (n augmente). On observe également l'atténuation du plateau lorsque R augmente (moins de métal).

Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire confirment cette possibilité. Nous y reviendrons dans nos conclusions sur l'étude potentiométrique.

Calcul de la constante de formation.

On calcule, par la méthode rappelée dans l'explication théorique, les constantes $K_2$, $B_2$, Ka pour les différents rapports de R.
Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 et illustrés sur la figure 13.

| Cu(2+) n=1 | R | Log B2 | B2 | pK1/2 | Ka | Log k2 | K2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R=10 | 10 | -1,87 | 1,35E-02 | 6,2946 | 5,07E-07 | 10,7192 | 5,24E+10 |
| R=5 | 5 | -1,9 | 1,26E-02 | 6,2946 | 5,07E-07 | 10,6892 | 4,89E+10 |
| R=2 | 2 | -1,9058 | 1,24E-02 | 6,2946 | 5,07E-07 | 10,6834 | 4,82E+10 |
| R=1 | 1 | | | 6,2946 | 5,07E-07 | | |

**Tableau 1 : Cu-PAA, Valeurs des constantes K2, B2 et Ka.**

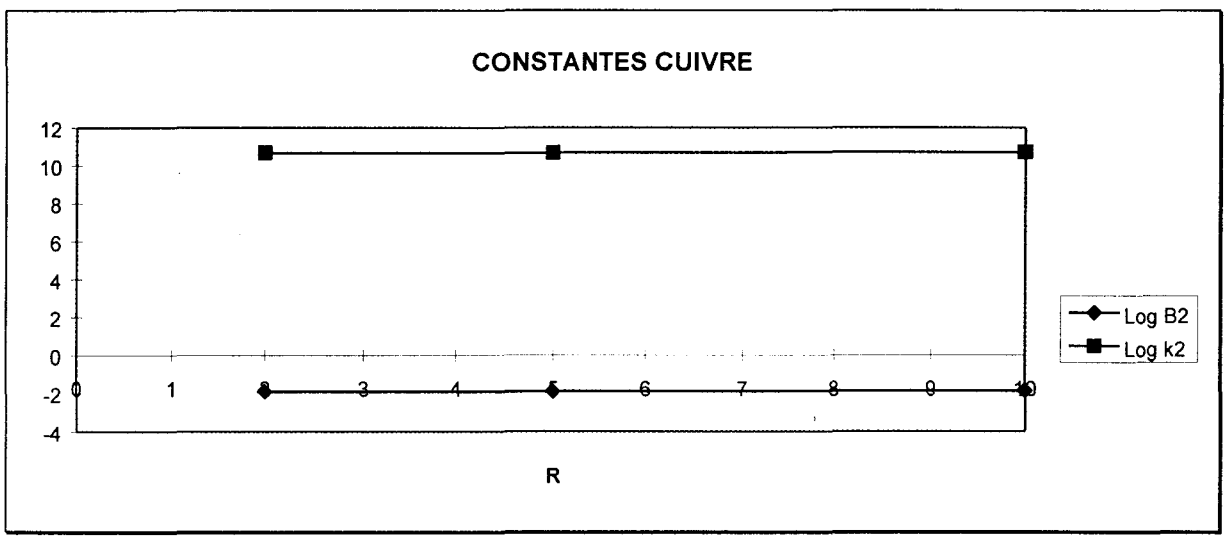



**Figure 13 : Courbe des constantes B2 et K2 pour les différentes valeurs de R.**

Commentaire :

De manière générale on constate que nos résultats sont conformes à ceux obtenus précédemment au laboratoire.

*Etude des autres complexes :*

On donnera successivement pour les différents complexes étudiés :

- les courbes de titration.
- les courbes de variation de $\bar{n}$
- les valeurs des constantes uniquement pour les métaux divalents.

*Le Bismuth.*

Remarque préalable :

La dissolution du sel de bismuth n'a pas été aisée. Il a été impossible de préparer des solutions stocks de ce sel. Pour le dissoudre, il a été nécessaire de l'ajouter directement au PAA.

On donne ci-dessous les courbes de titration pour R valant 10, 5, 2, 1.

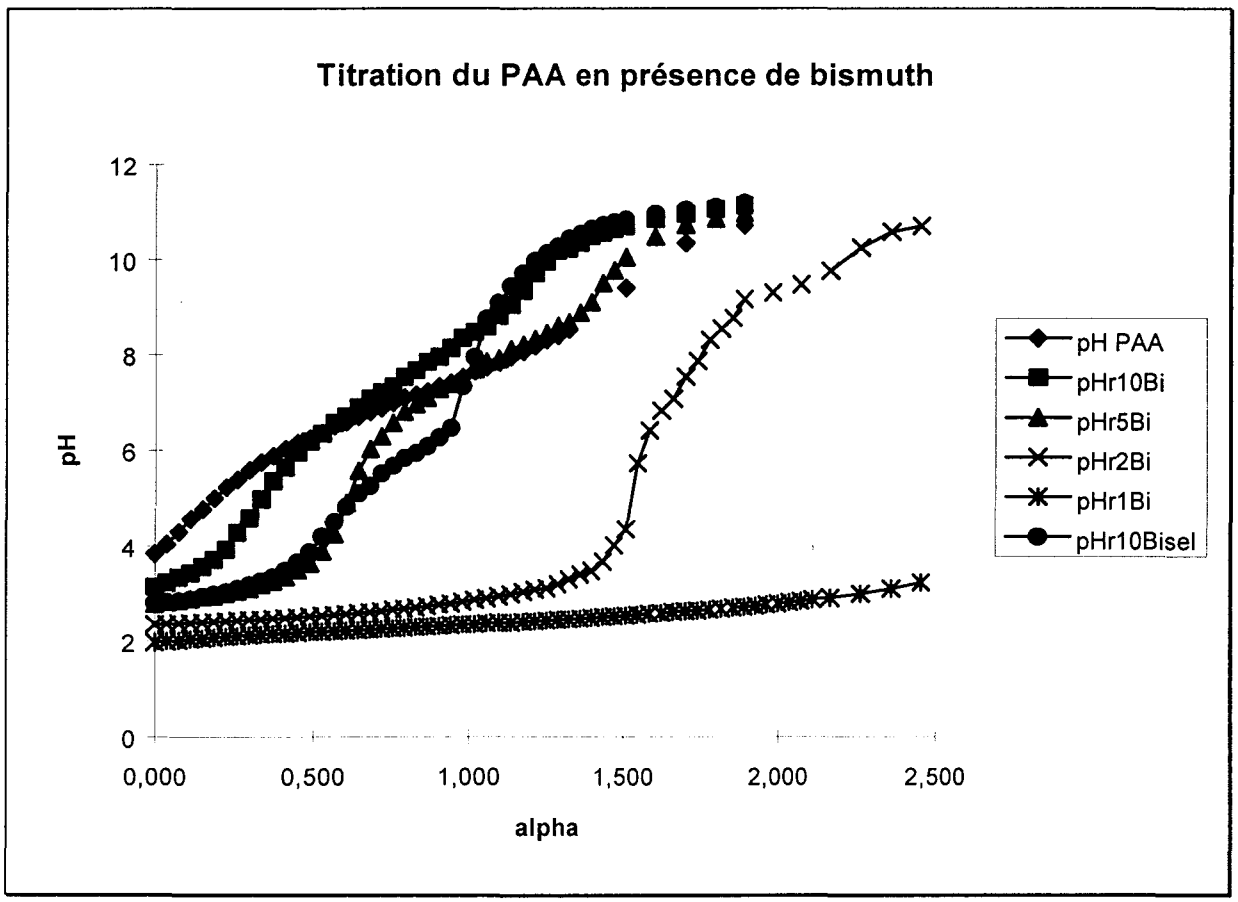



**Figure 14: Titration du PAA en présence de Bismuth.**

On donne également les variations de $\bar{n}$.

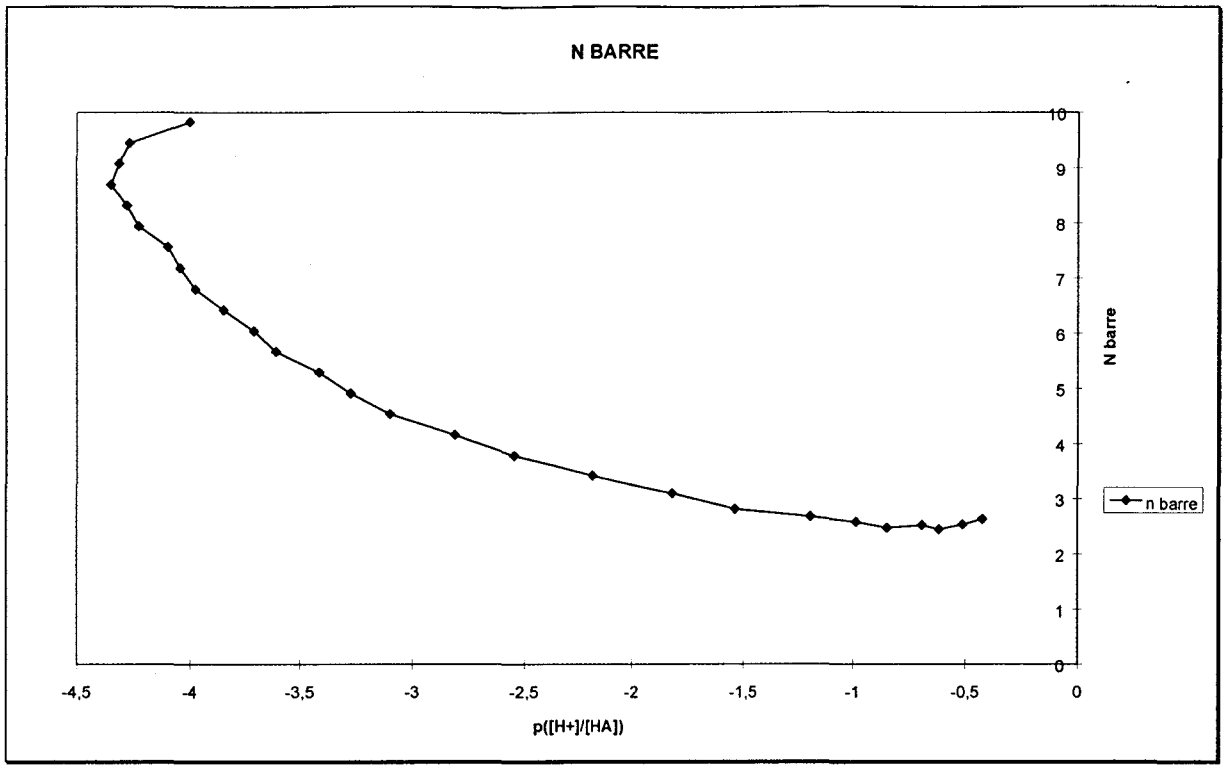



**Figure 15 : $\bar{n}$ pour le bismuth R = 10.**

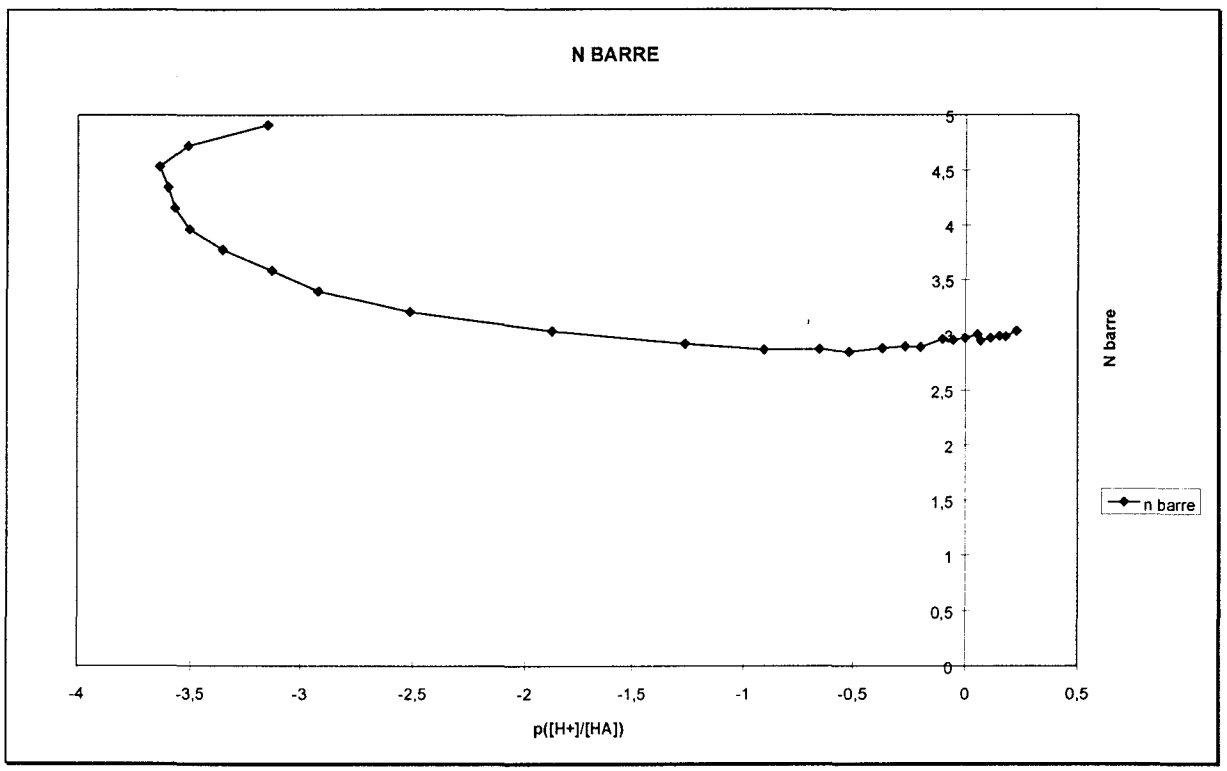



**Figure 16 : $\bar{n}$ pour le bismuth R = 5.**

Commentaire : (graphe bilan : annexe 4 figure 5)

On constate l'existence d'un plateau pour $\bar{n} = 3$. Cependant à l'opposé du cuivre, on ne remarque pas de complexe pour $\bar{n}$ inférieur à 3. Le complexe avec trois liaisons entre métal et polymère apparaît donc comme étant le plus stable dés l'ajout du métal dans le PAA.

*Le Vanadium.*

- *$VOSO_4$, sulfate de vanadyle (se comporte comme $VO^{2+}$)*

Le sulfate de vanadyle se dissout assez facilement, il a donc été possible de préparer des solutions stocks.

On donne ci-dessous les courbes de titration du mélange pour les différents rapports R.

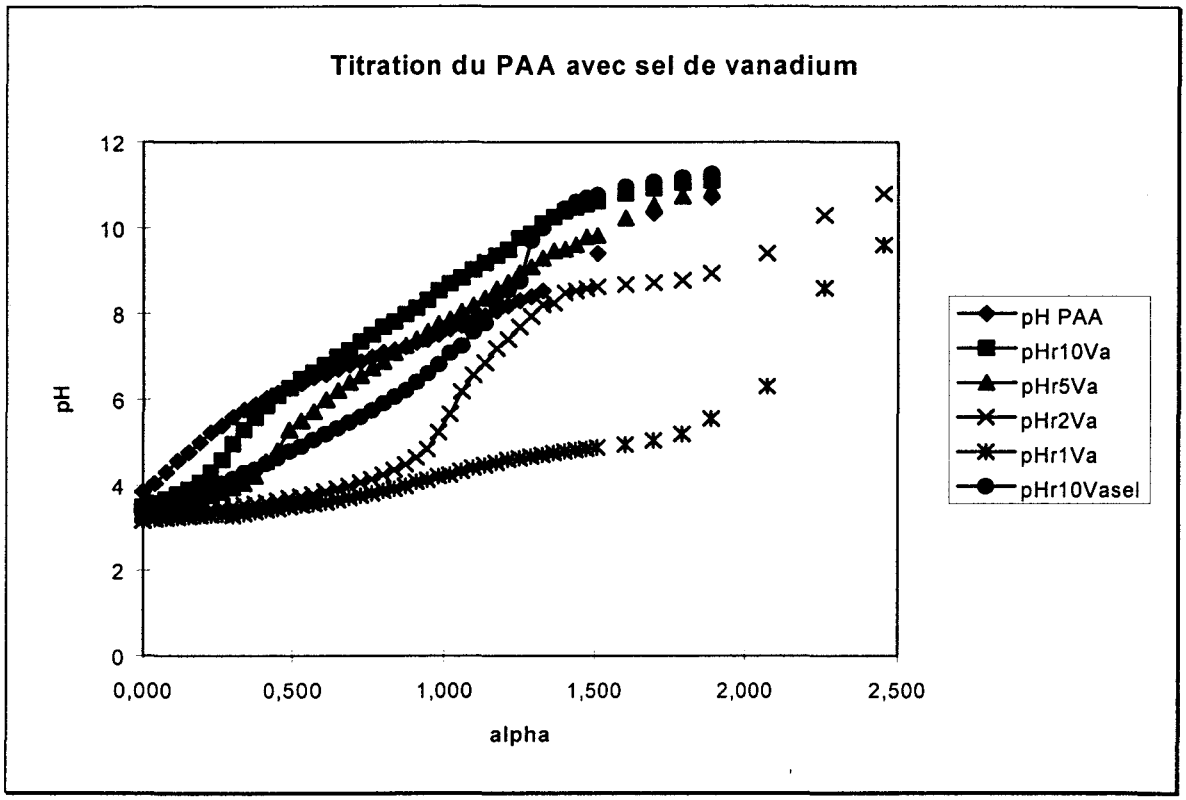



**Figure 17 : Titration du PAA en présence de $VOSO_4$.**

On donne également les valeurs de $\bar{n}$ pour R = 10 et 5.

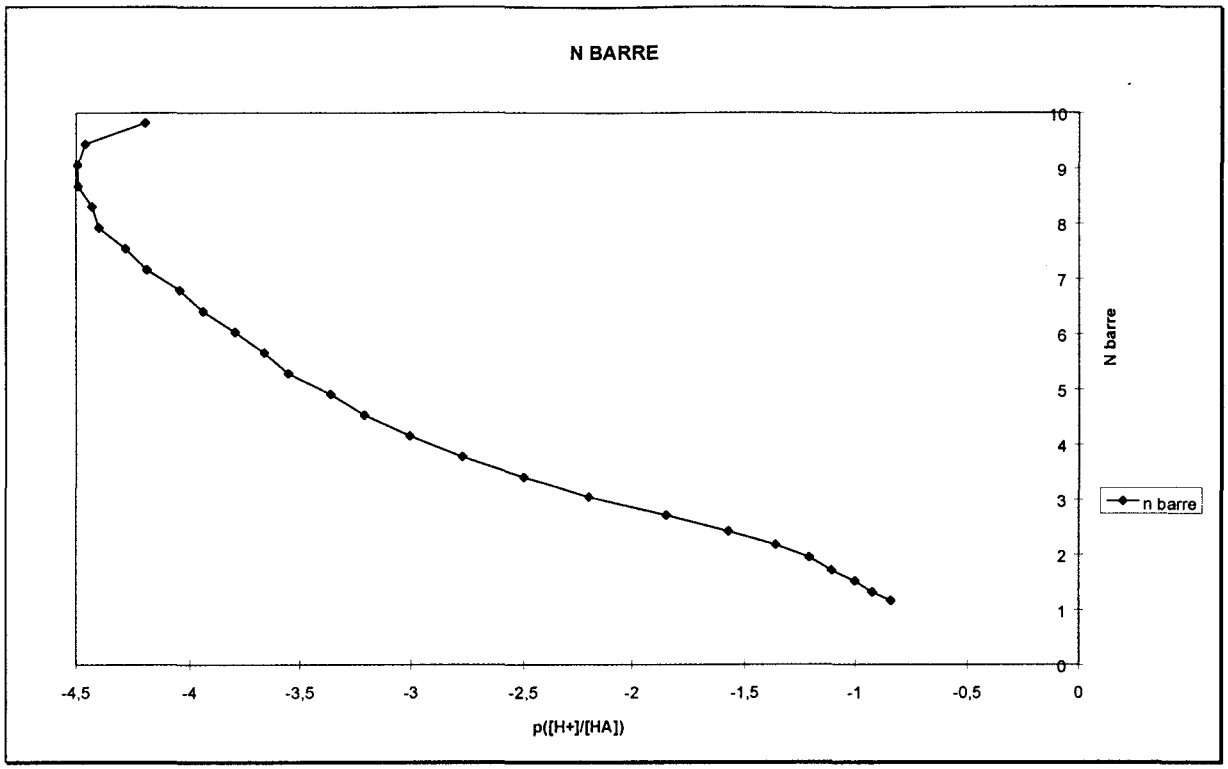



**Figure 18 : $\bar{n}$ pour $VOSO_4$ R = 10.**

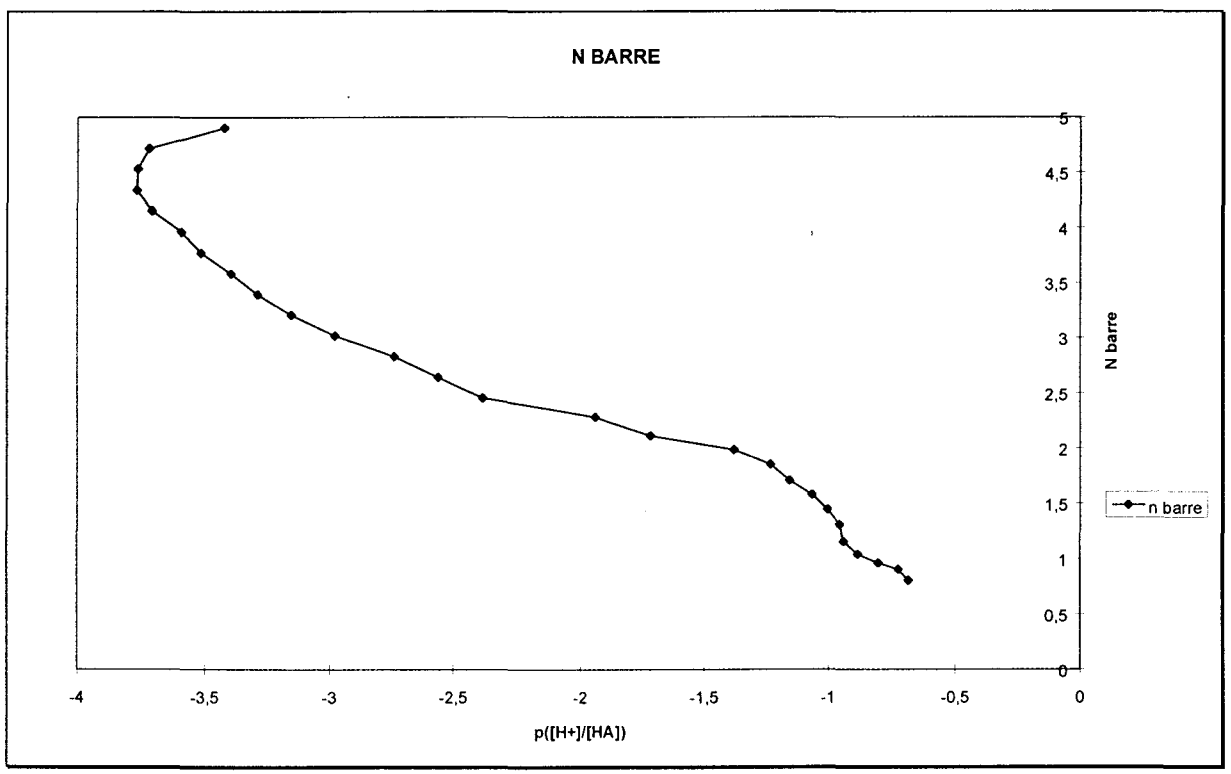



**Figure 19: $\bar{n}$ pour $VOSO_4$ R = 5.**

(graphe bilan : annexe 4 figure 2)

Le plateau principal se situe pour la valeur $\bar{n} = 2$. Néanmoins on observe un léger plateau pour $\bar{n} = 1$.

On donne dans le tableau 2 la valeur des constantes de formation pour les différents rapports R.

| VO(2+) n=1 | R | Log B2 | B2 | pK1/2 | Ka | Log k2 | K2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R=10 | 10 | -1,63 | 2,34E-02 | 6,2946 | 5,07E-07 | 10,9592 | 9,10E+10 |
| R=5 | 5 | -1,687 | 2,06E-02 | 6,2946 | 5,07E-07 | 10,9022 | 7,98E+10 |
| R=2 | 2 | -1,364 | 4,33E-02 | 6,2946 | 5,07E-07 | 11,2252 | 1,68E+11 |
| R=1 | 1 | | | 6,2946 | 5,07E-07 | | |

**Tableau 2 : $VO^{2+}$-PAA, Valeurs des constantes.**

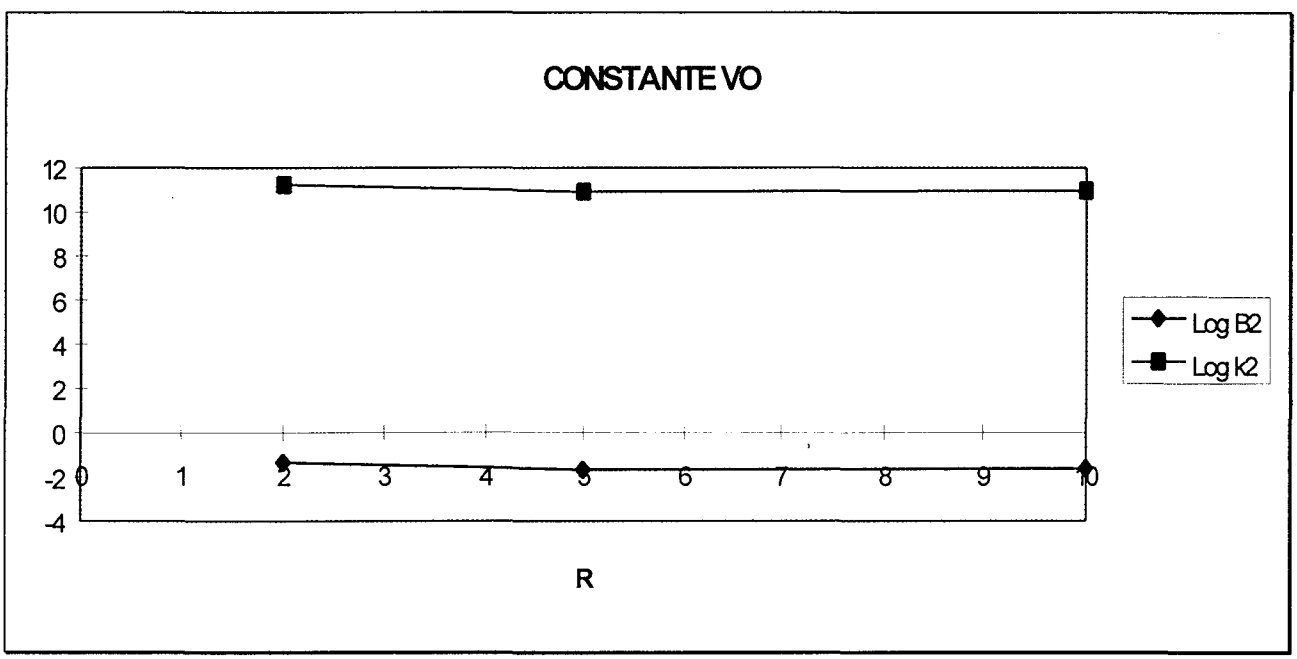



**Figure 20 : $VO^{2+}$-PAA, Variation des constantes de formation et de stabilité en fonction de R.**

- *$VCl_3$ (il se comporte comme $V^{3+}$).*

On donne directement les courbes de titration pour les différentes valeurs de R.

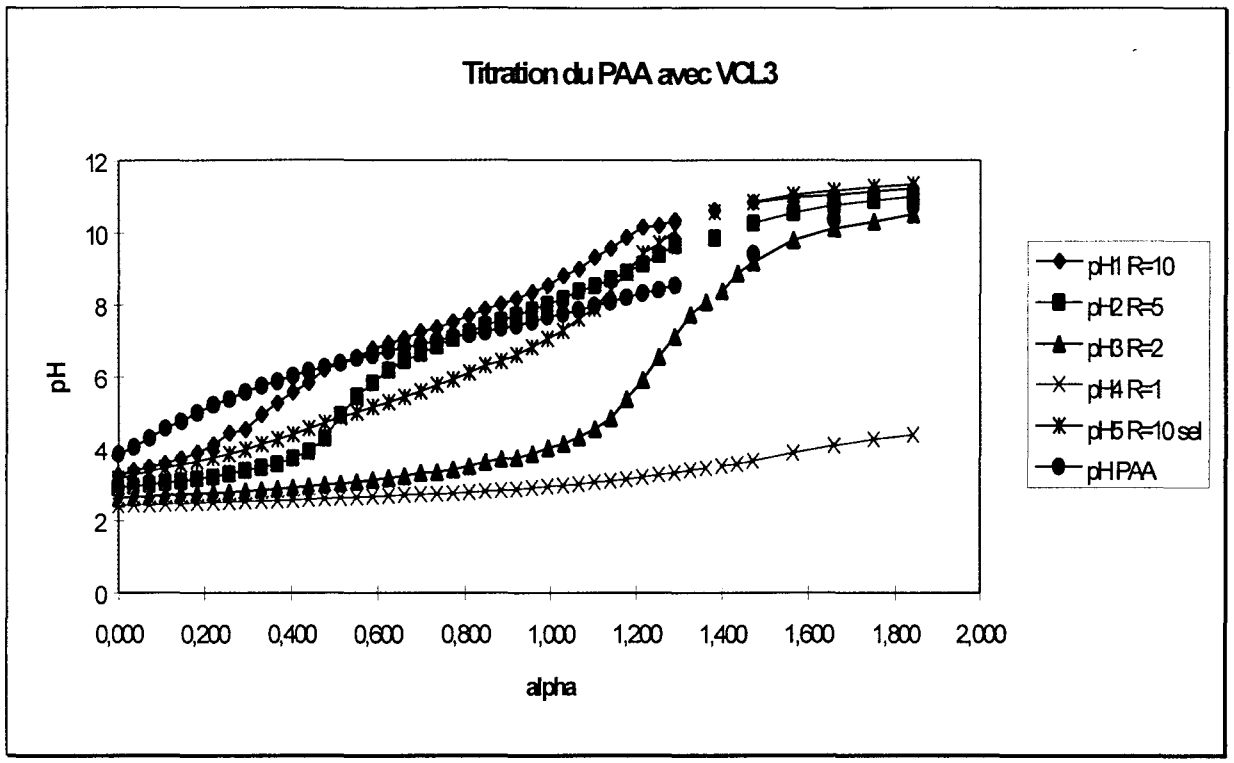



**Figure 21 : Titration du PAA en présence de VCl3.**

On donne maintenant les valeurs de $\bar{n}$ pour R = 10 et 5.

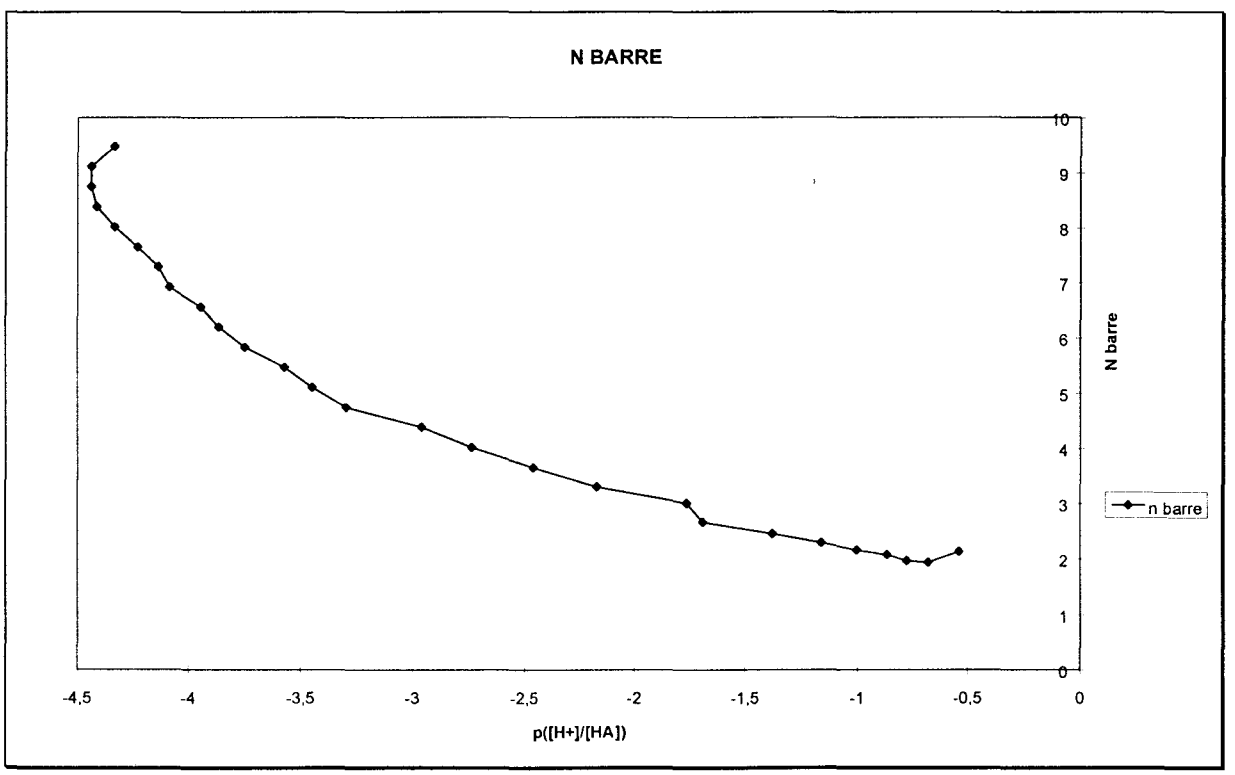



**Figure 22 : $\bar{n}$ pour $V^{3+}$ R = 10.**

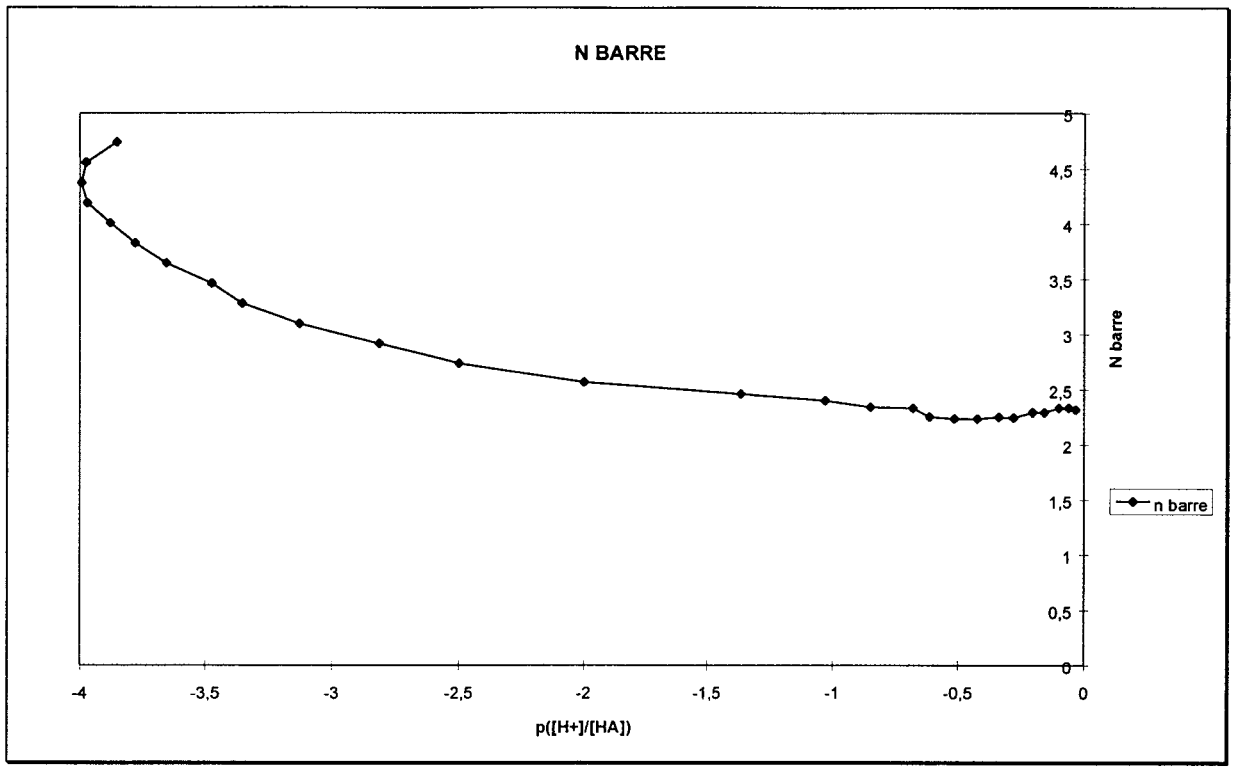



**Figure 23 : $\bar{n}$ pour $V^{3+}$ R = 5.**

Le plateau se situe ici entre $\bar{n}$ = 2,3 et 3. Le complexe stable dés le début est celui qui correspond au degré d'oxydation du vanadium.

*Le cérium.*

On donne en page suivante les courbes de titration pour le cérium(III).

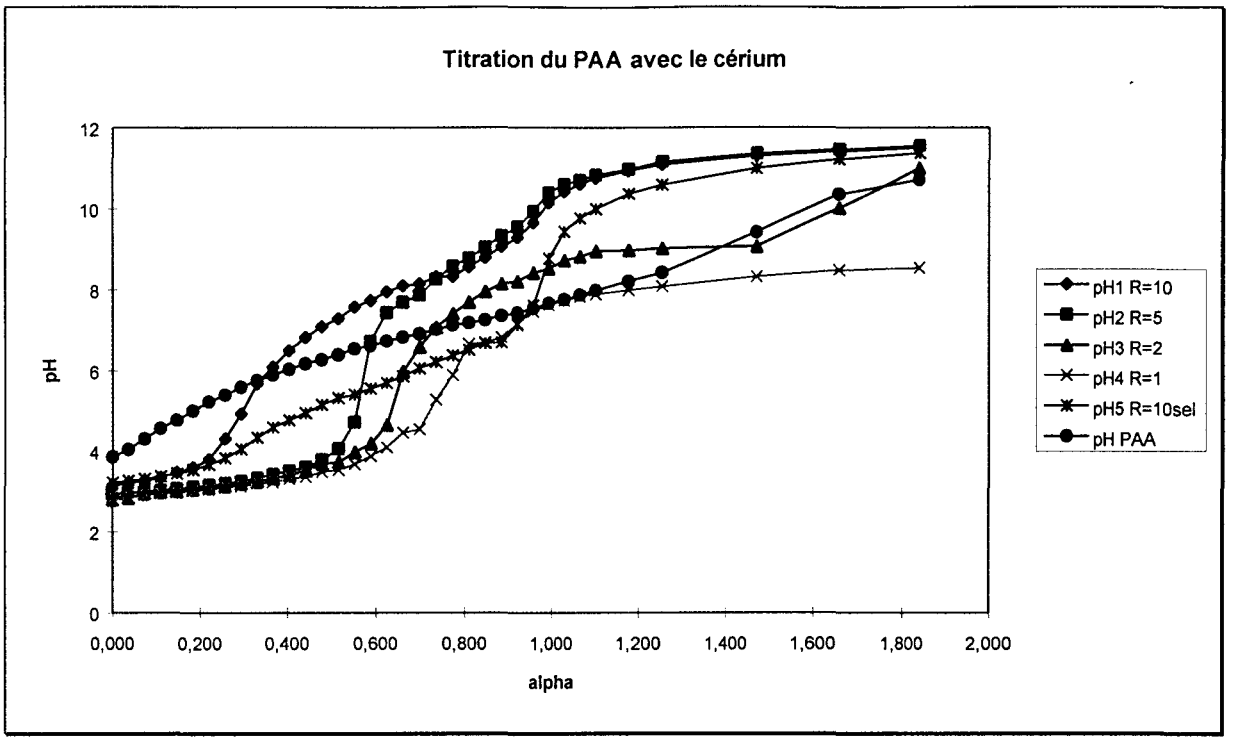



**Figure 24 : Titration du PAA en présence de cérium.**

On donne les courbes de $\bar{n}$ pour R = 10 et 5.

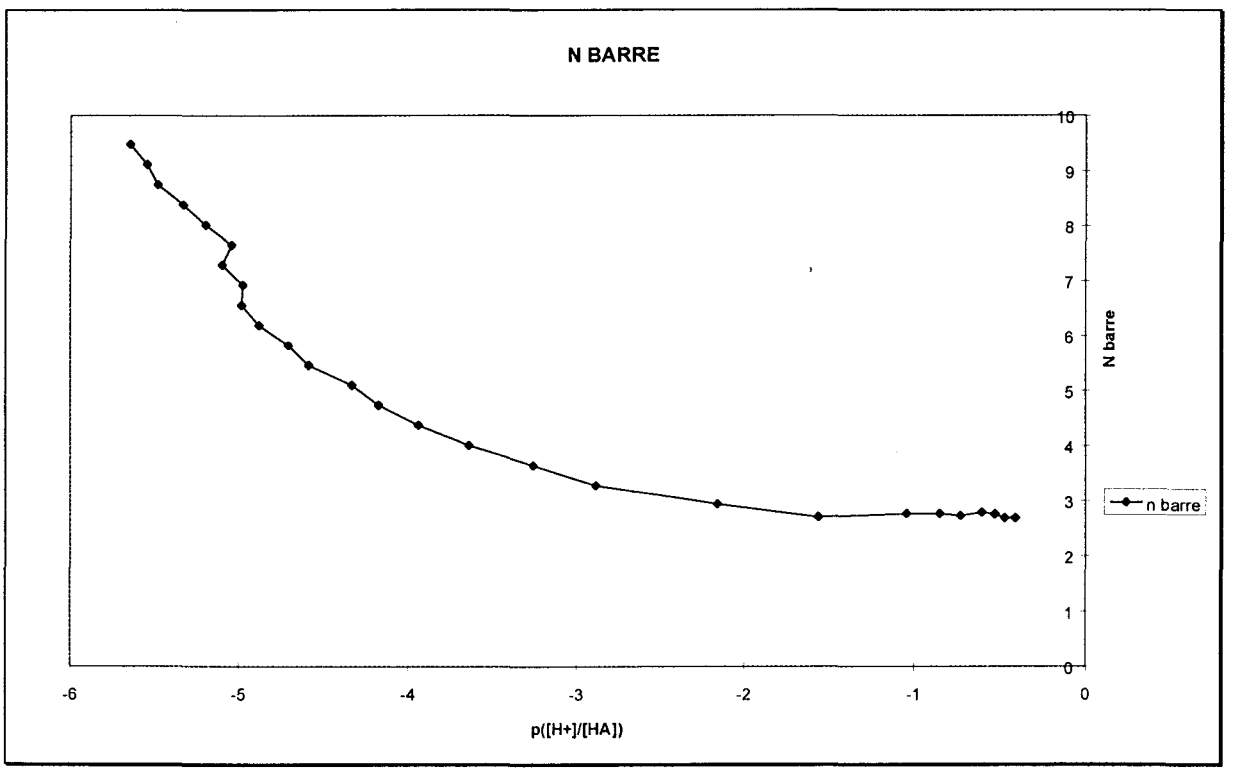



**Figure 25 : $\bar{n}$ pour le cérium R = 10.**

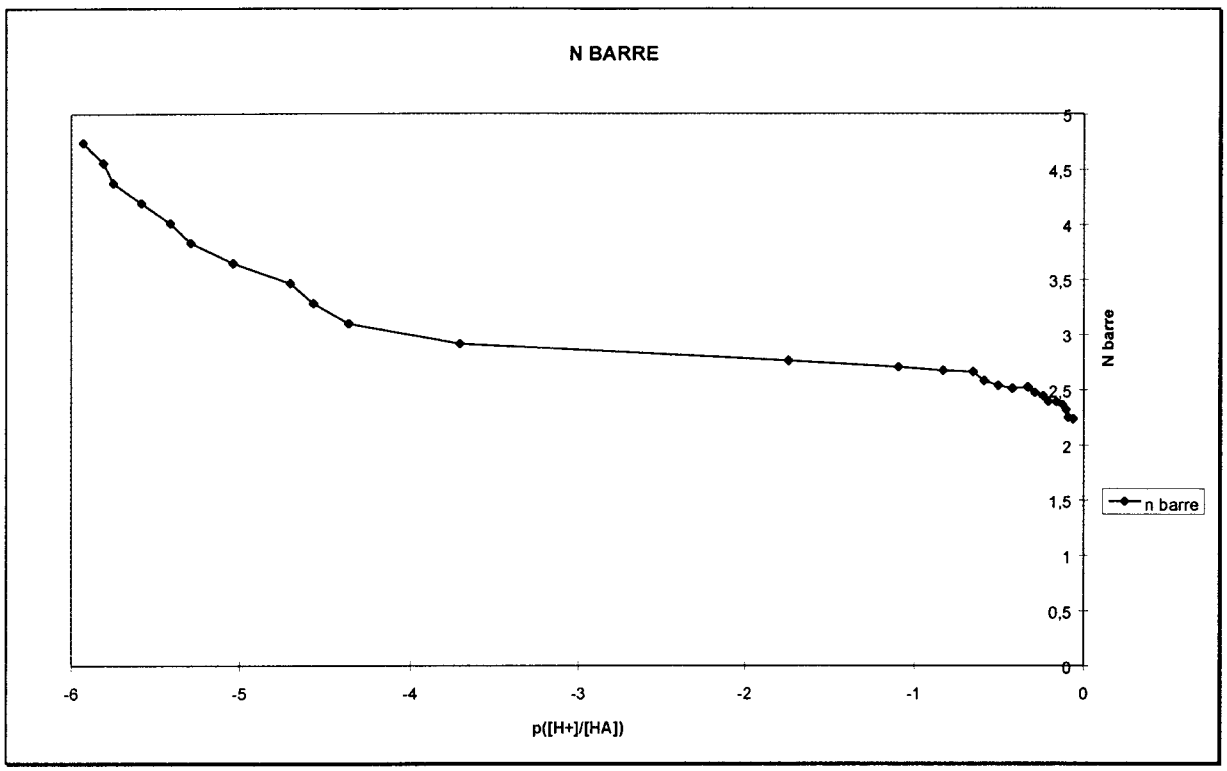



**Figure 26 : $\bar{n}$ pour le cérium R = 5.**

(graphe bilan : annexe 4 figure 6)

Le plateau théorique se situe bien au voisinage de $\bar{n} = 3$, ce qui correspond bien au degré d'oxydation du cérium.

*Le Thorium (IV).*

Seul le rapport R = 5 a été étudié. On donne en page suivante la courbe de titration et ensuite celle de $\bar{n}$.

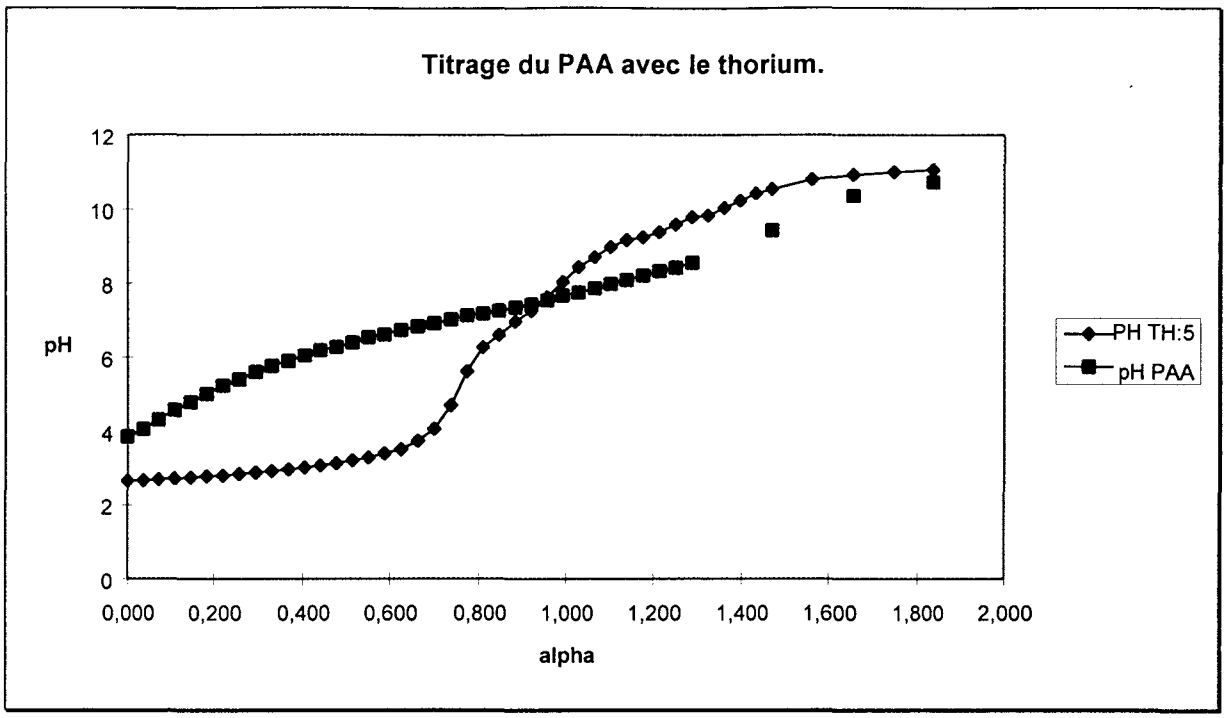



**Figure 27 : Titrage du PAA en présence de Thorium.**

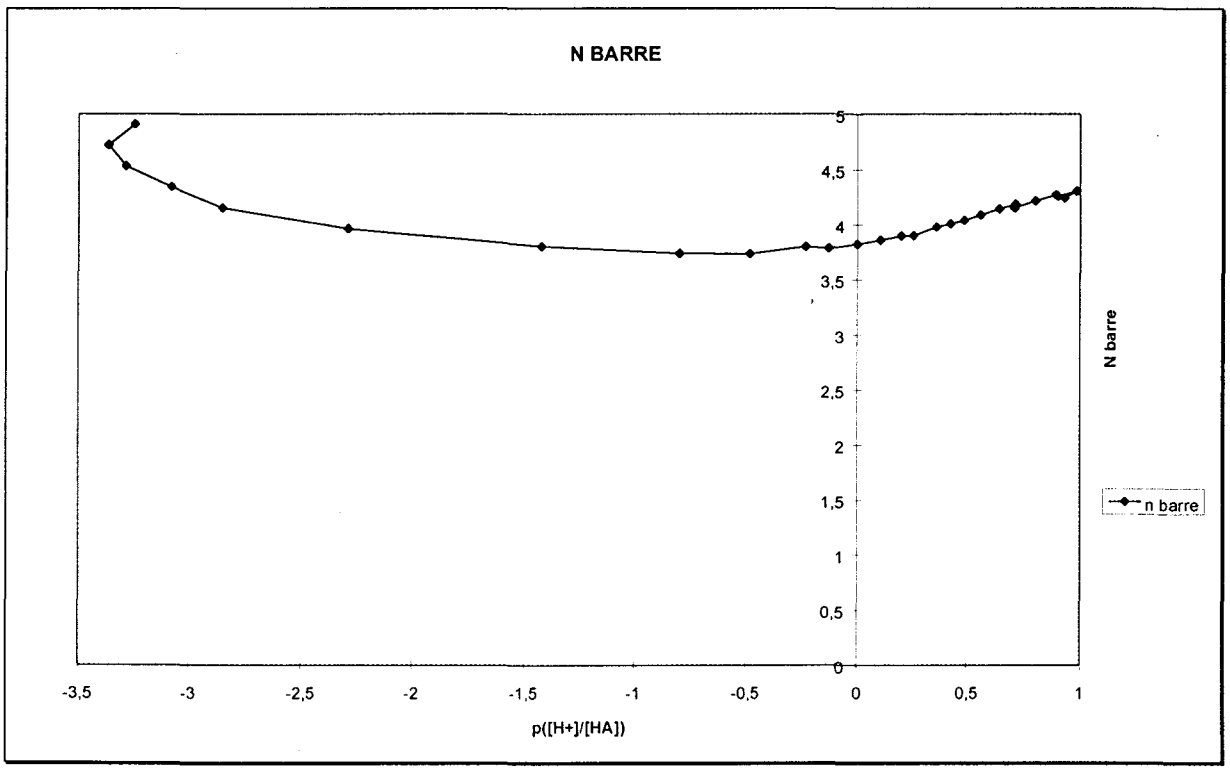



**Figure 28 : $\bar{n}$ pour le thorium R = 5.**

On observe l'existence d'un plateau unique pour $\bar{n} = 4$, ce qui correspond au degré d'oxydation du thorium. Le complexe à 4 liaisons est le plus stable dans une large gamme de pH. Ce complexe est donc très stable.

*Le zinc, le nickel, le cobalt. (II)*

Ces espèces ont été étudiées uniquement dans le rapport R = 5 de manière à les comparer au cuivre R = 5. L'analyse comparée sera décrite dans la suite.
On donne ci dessous les courbes de titration et celles de $\bar{n}$ pour les différents métaux. On donne ensuite la valeur des constantes de formation.

- *Zinc.*

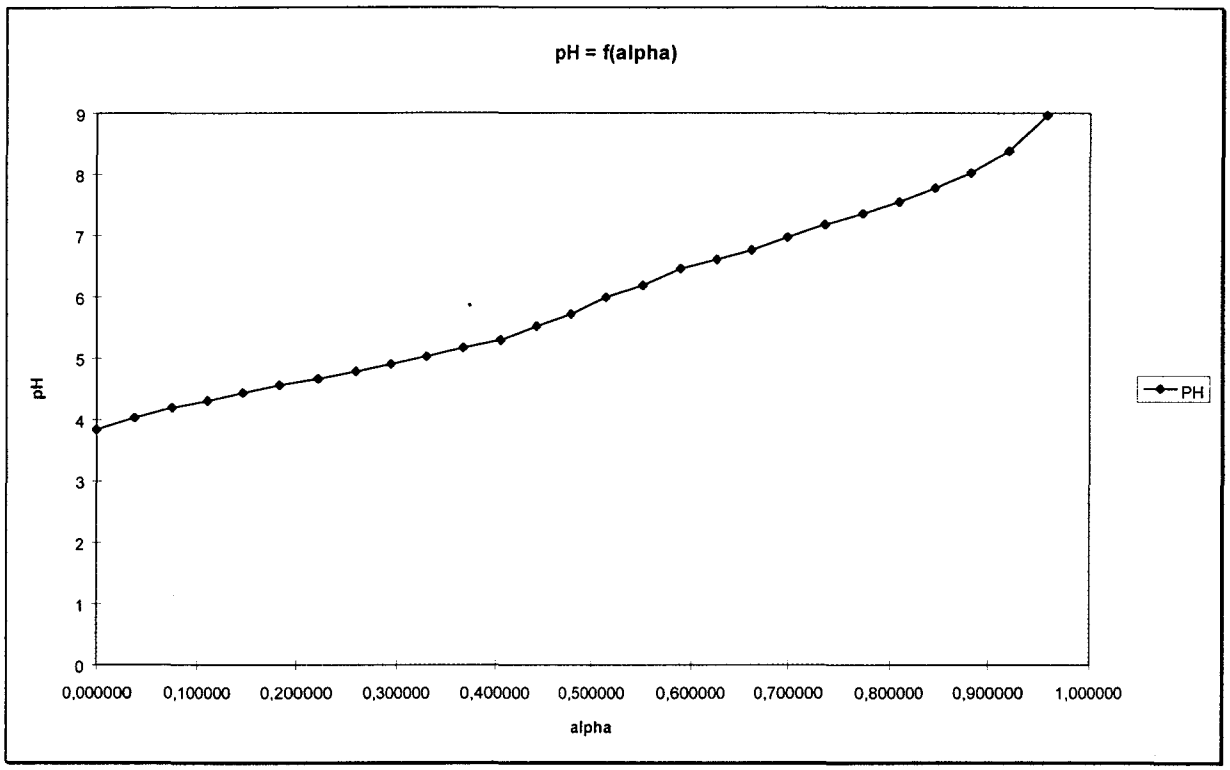



**Figure 29 : Titration PAA-Zinc R = 5.**

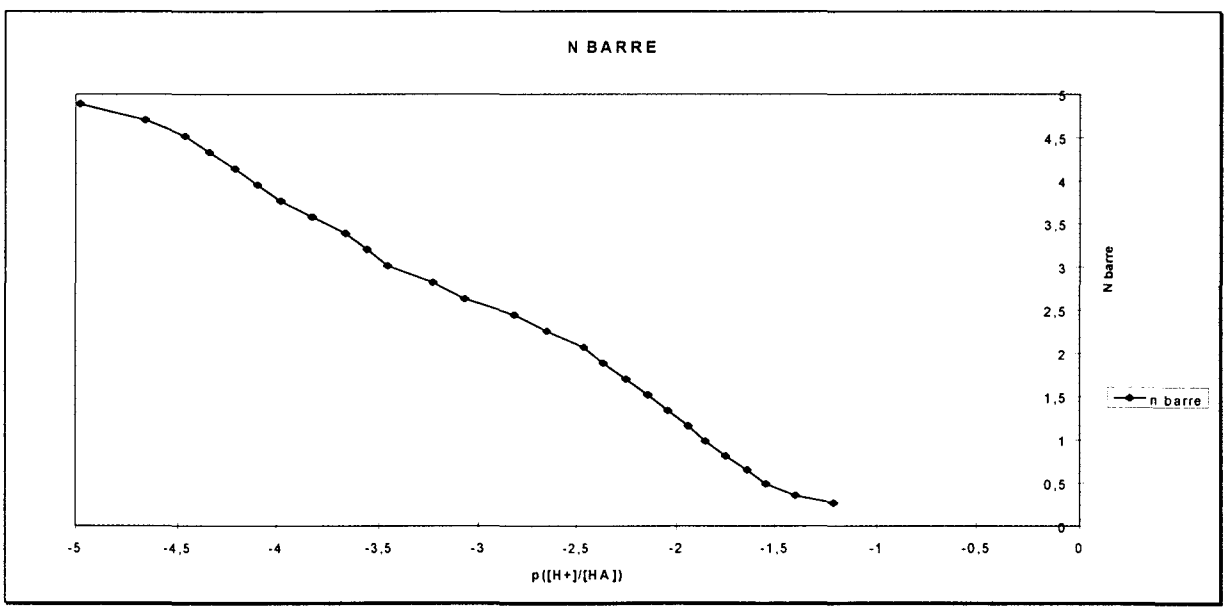



**Figure 30 : $\bar{n}$ PAA-Zinc R = 5.**

- *Nickel.*

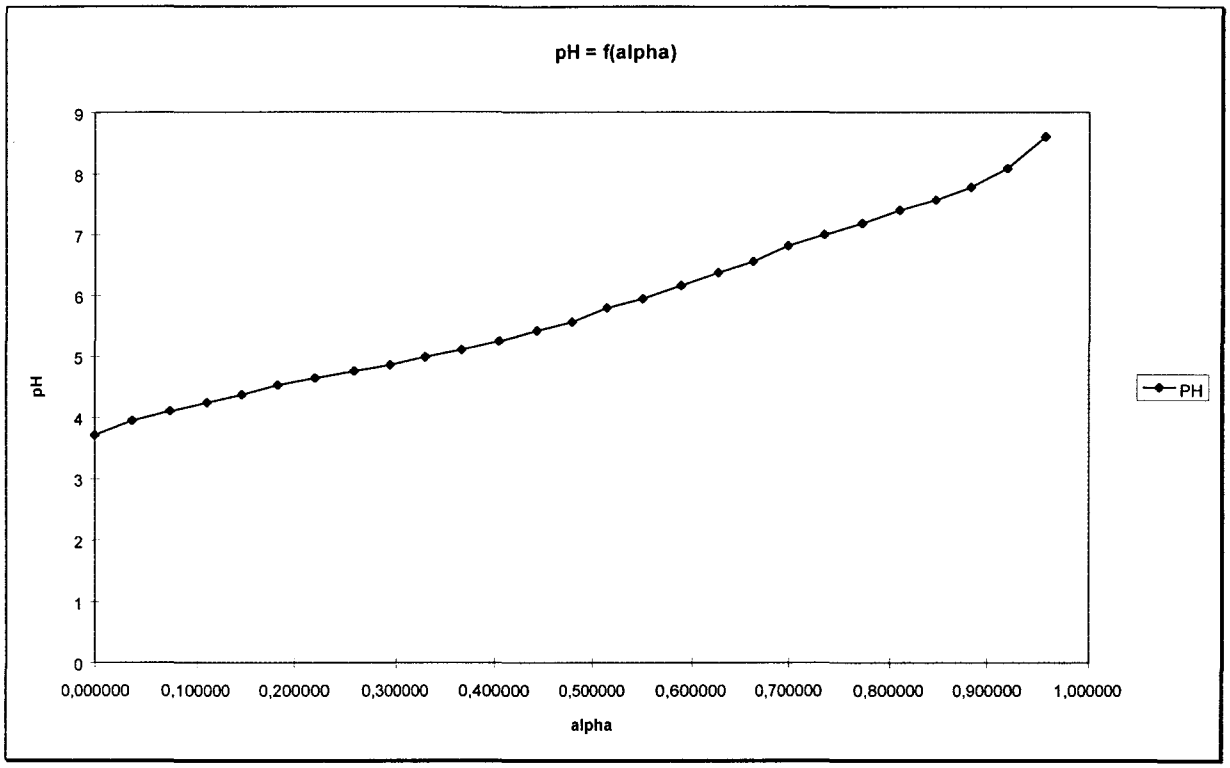



**Figure 31: Titration PAA-Nickel R = 5.**

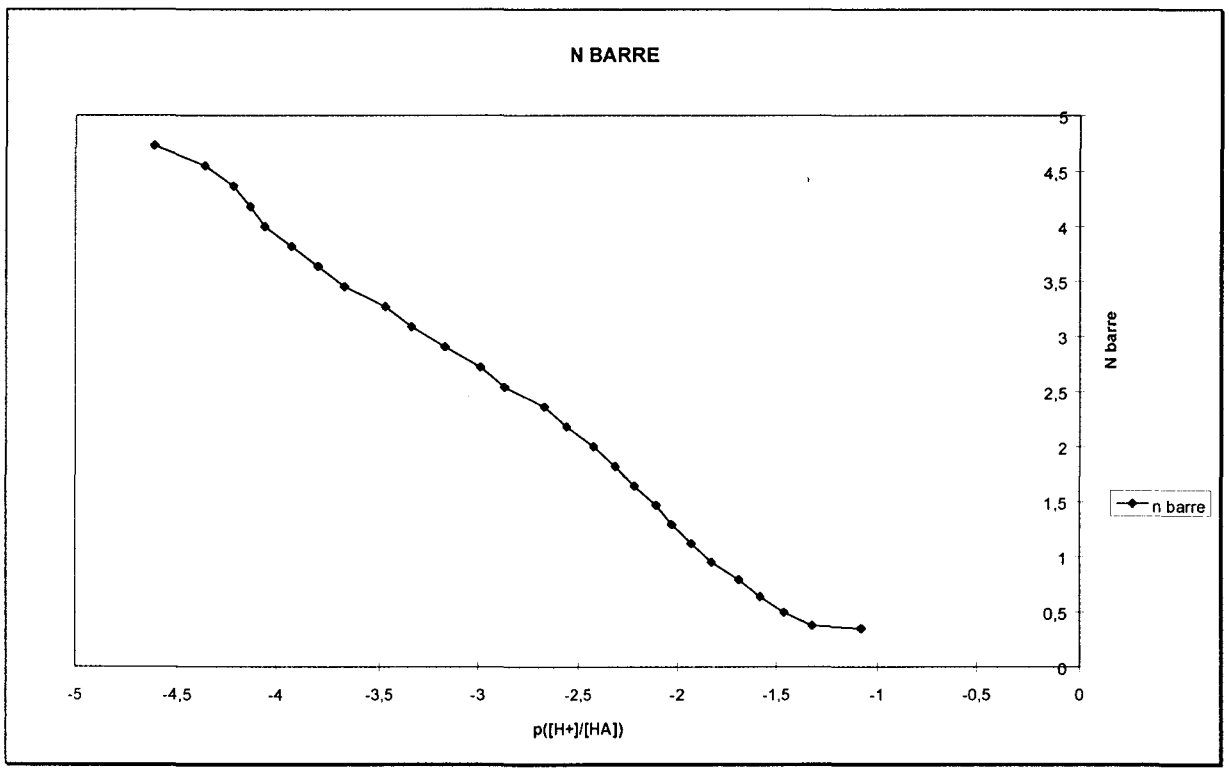



**Figure 32 : $\bar{n}$ PAA-Nickel R = 5.**

*- Cobalt.*

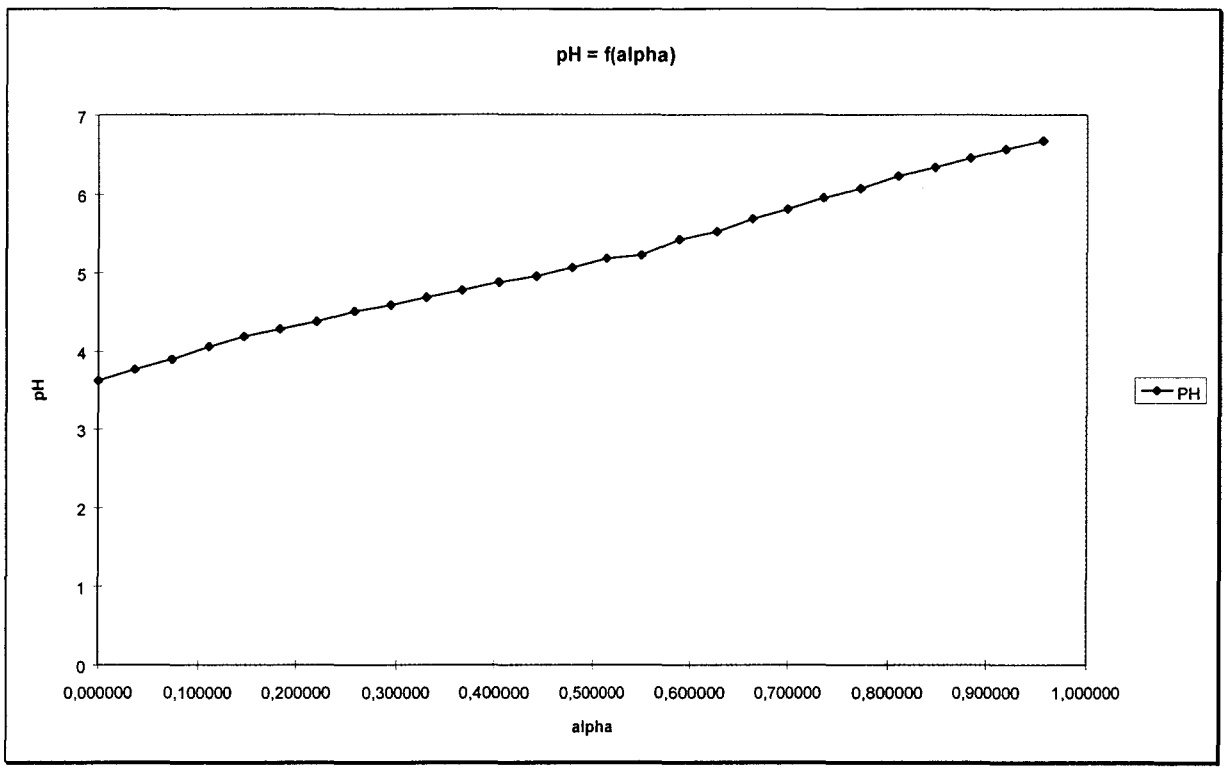



**Figure 33 : Titration PAA-Cobalt R = 5.**

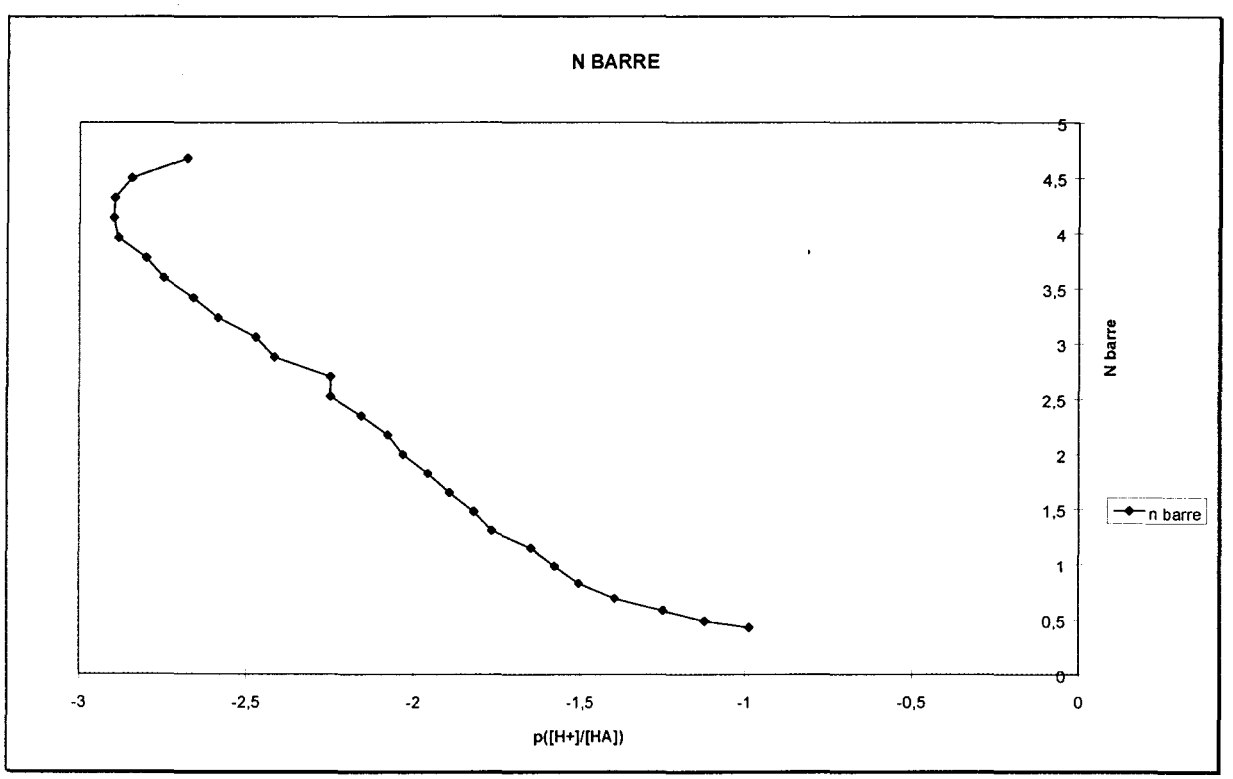



**Figure 34 : $\bar{n}$ PAA-Cobalt R = 5.**

- Calcul des Constantes.

(graphe bilan : annexe 4 figure 3 et 4)

| METAL | R | Log B2 | B2 | pK1/2 | Ka | Log k2 | K2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CUIVRE | 5 | -1,9 | 1,26E-02 | 6,2946 | 5,07E-07 | 10,6892 | 4,89E+10 |
| NICKEL | 5 | -3,73 | 1,86E-04 | 6,2946 | 5,07E-07 | 8,8592 | 7,23E+08 |
| COBALT | 5 | -3,298 | 5,04E-04 | 6,2946 | 5,07E-07 | 9,2912 | 1,96E+09 |
| ZINC | 5 | -3,75 | 1,78E-04 | 6,2946 | 5,07E-07 | 8,8392 | 6,91E+08 |

**Tableau 3 : Tableau des constantes de formation et de stabilité pour R=5 pour le cuivre, zinc, nickel et cobalt.**

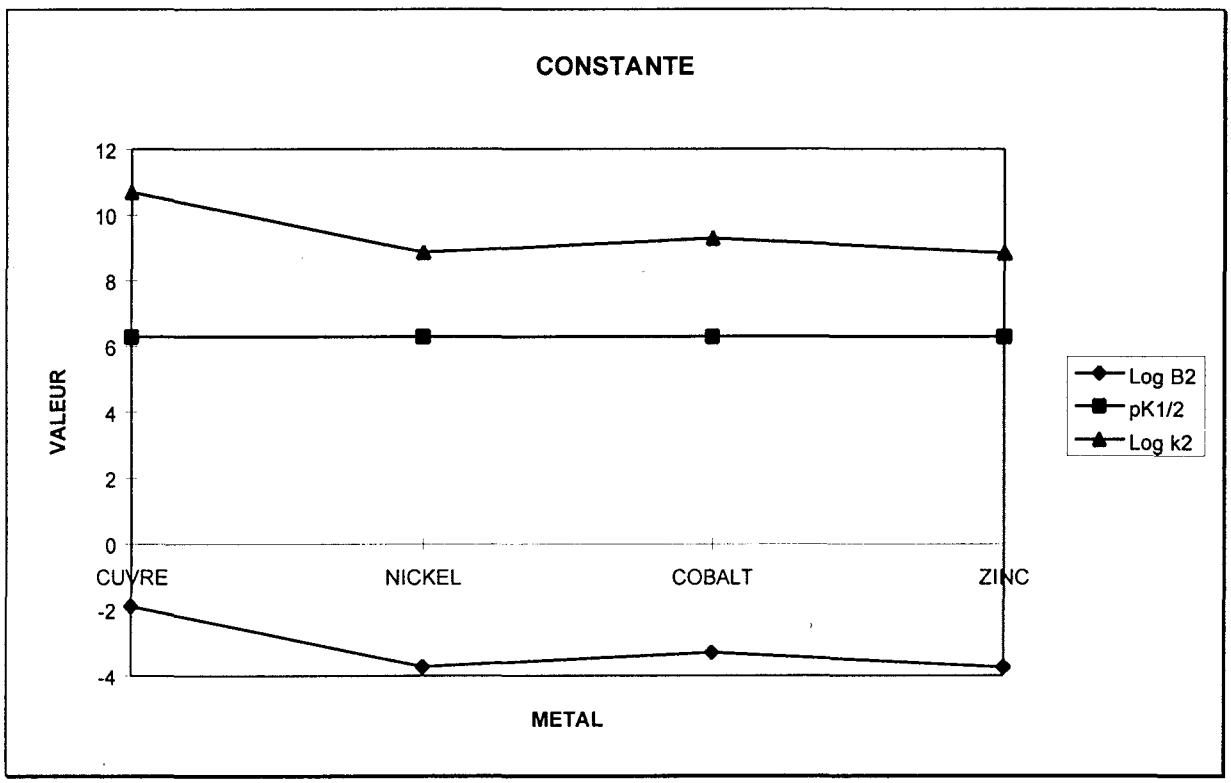



**Figure 35 : Variation des constantes de formation et de stabilité en fonction du métal pour R=5.**

*Analyse des résultats observés :*

*Analyse des valeurs de $\bar{n}$. [10 à 27]*

Cette étude montre que, dans tous les cas, on observe un plateau ayant pour valeur le degré d'oxydation du métal en solution. Cependant, il semble, au regard de la forme des différentes courbes, qu'il se forme des complexes avec des liaisons polymère - métal en nombre inférieur ou supérieur au degré d'oxydation. Cet effet semble s'atténuer lorsque le degré d'oxydation du métal augmente. En effet pour le thorium, on observe uniquement un plateau aux alentours de $\bar{n} = 4$, le complexe alors formé est le plus dans une large gamme de pH.
Si le rapport R est augmenté (moins de métal pour la même quantité de polymère), on a constaté la disparition du plateau de $\bar{n}$. Il apparaît dans ce cas que des complexes avec un nombre de liaisons entre le métal et la polymère plus grand (supérieur au degré d'oxydation) se forment plus rapidement. Ceci s'explique par le fait que plus de fonctions acides sont disponibles pour un même métal.
A cet instant il est intéressant de s'interroger sur la forme que prend le complexe en solution.

Les modèles proposés et couramment acceptés de complexation entre un métal et une fonction acide sont les suivants :

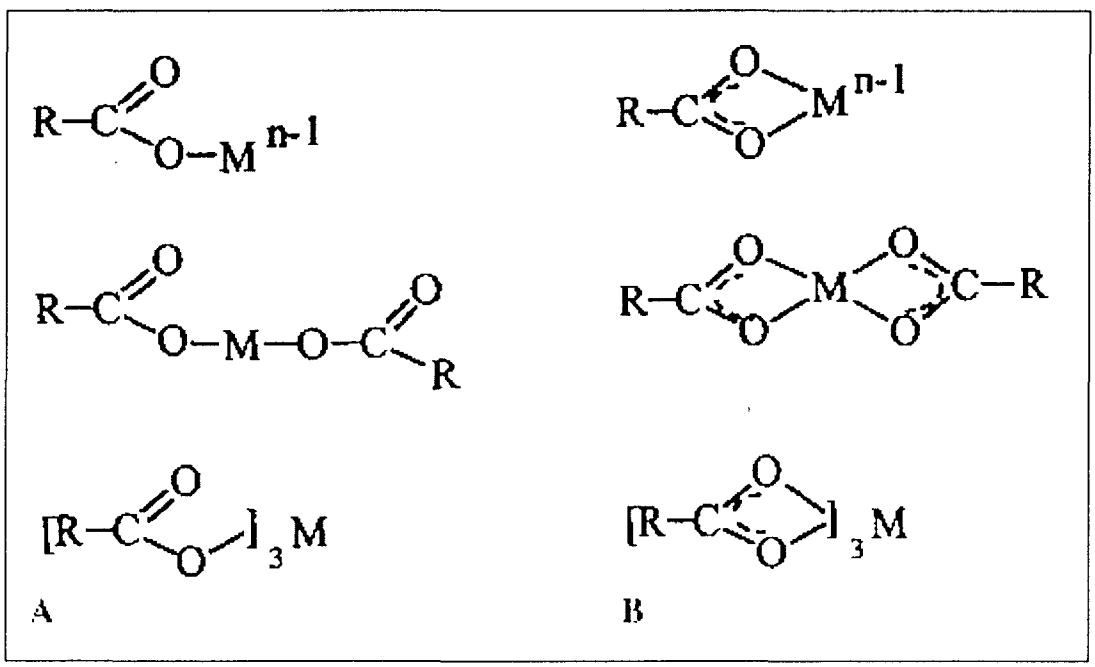
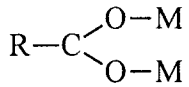



**Figure 36 : Modèles de complexes [10 – 27].**

Dans le cas A, le groupe carboxylique se comporte comme un ligand monodentate, dans le cas B comme un ligand bidentate.

A noter que le complexe de type :



est tout à fait hypothétique.

Il est clair, et les théories présentées précédemment le relatent, que l'on peut observer un abaissement de pH après l'addition du sel d'un métal divalent à une solution d'acide polyacrylique, indiquant ainsi l'ionisation partielle des fonctions acides selon les mécanismes suivants :

$R\text{-}COOH + M^{2+} \leftrightharpoons R\text{-}COOM^{+} + H^{+}$ (constante $K_1$)

$R\text{-}COOM^{+} + RCOOH \leftrightharpoons (R\text{-}COO)_2M + H^{+}$ (constante $K_2$)

Néanmoins, le processus réel est nettement plus compliqué que les équilibres précédants ne le laissent supposer. En effet, cette voie réactionnelle inclut les problèmes de dissociation du polyacide ainsi que ceux d'équilibres hydrolytiques (concernant l'eau liée au métal, problème vu plus loin), mais aussi la formation d'espèces intermédiaires de la forme hydrocomplexe du type $M(OH)_n$.

Il est clair pour le cuivre, que chaque ion $Cu^{2+}$ interagit avec un, deux, trois, voire quatre groupes acides. Le produit de composition : deux acides pour un cuivre [cuivre – deux groupes acides] est généralement supposé formé. Cette composition peut être atteinte par l'interaction d'un cuivre avec deux fonctions acides du même polymère (de la même chaîne), on parlera alors d'interactions intramoléculaires, ou par l'interaction d'un cuivre avec deux fonctions acides de deux chaînes différentes, on parlera d'interactions intermoléculaires.

En fonction de la valeur du pH, il est reconnu que l'ionisation du PAA peut conduire, pour le cuivre, à des complexes de la forme $D_{2h}$ ou $D_{4h}$.

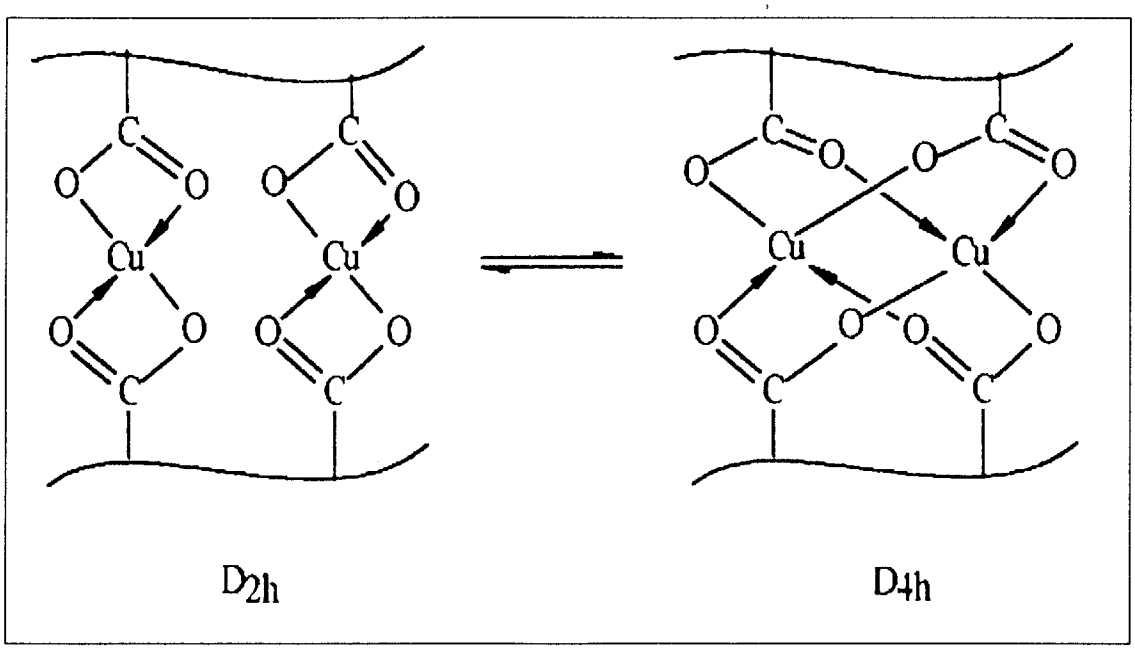



**Figure 37 : Type de complexes du cuivre [10 – 27].**

A haut pH, la chaîne du PAA est fort étendue, du fait des fortes répulsions électrostatiques liées aux charges des groupes $COO^-$. L'ion métallique a alors plus d'affinité à se fixer avec un ou deux des plus proches voisins de la même chaîne. (avantage à l'intramoléculaire)

A un pH d'environ 4 ou 5, la macromolécule se contracte sous forme compacte et l'ion métallique est alors capable de coordinations de 2 à 4 avec les fonctions carboxyles, voire plus jusqu'à 6 en imaginant des structures plans carrés avec liaisons supplémentaires sur les pôles (jonction apicale). (avantage à l'intermoléculaire)

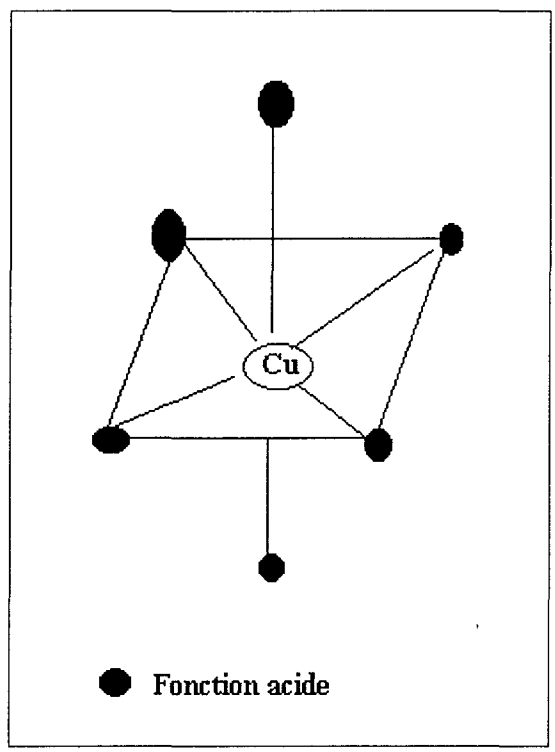



**Figure 39 : Modèle pour le cuivre à 6 liaisons.**

Pour conclure, il est important de constater que ces modèles ne sont valables que pour un type de métal donné. Deux métaux différents mis en présence de PAA n'auront pas toujours le même comportement.
Nous donnons en figure 40 (page suivante), un récapitulatif des modèles suggérés concernant la complexation du PAA avec un certain nombre de métaux.

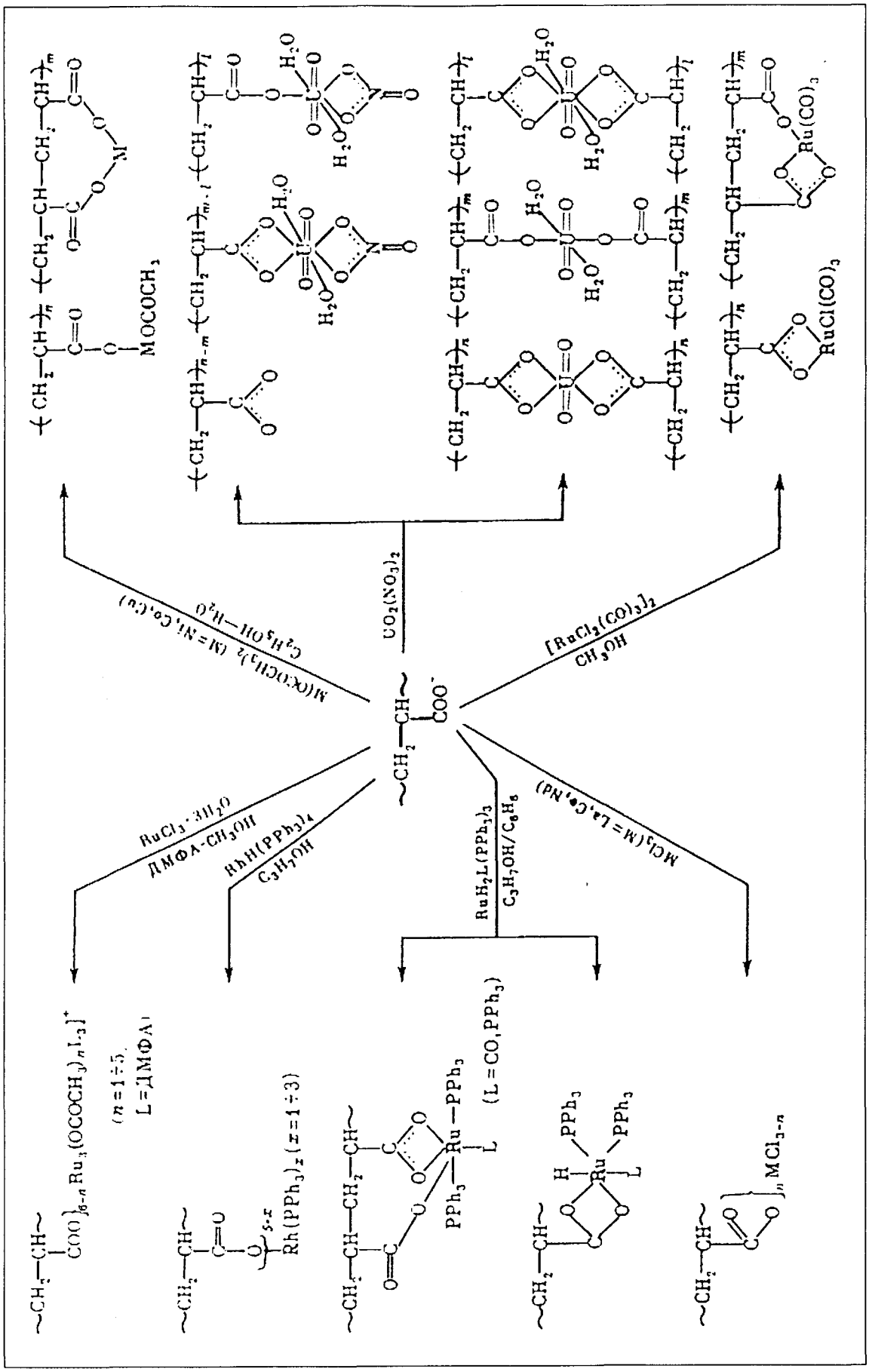


**Figure 40 : Modèle de complexes PAA-Métal [10 – 27].**

*Bilan de l'étude des courbes de titration et des constantes de réaction.*

L'étude générale des courbes de titration montre que l'on observe un abaissement de pH (par rapport au PAA seul) directement relié à la quantité de métal introduit dans le PAA. L'abaissement de pH est d'autant plus important que la proportion en métal est importante (cf : les courbes de titration pour les différents métaux pour R=10, 5, 2, 1, page 68 par exemple).

Il est intéressant de comparer également les métaux entre eux pour un même rapport R. On présente ci-dessous pour R=5 les courbes de titration du cuivre (II), du vanadium (III), du Thorium (IV).

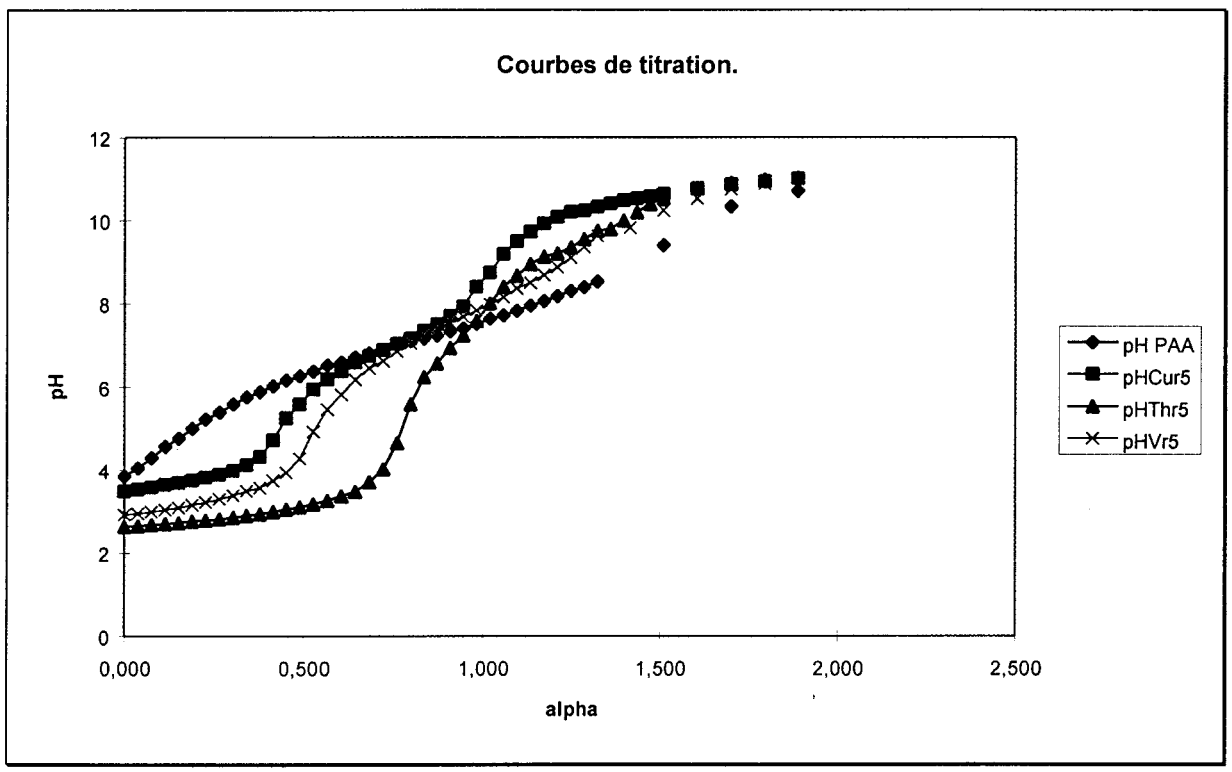



**Figure 41 : Courbes de titration en fonction du degré d'oxydation des métaux.**

On remarque que l'abaissement de pH est d'autant plus important que le degré d'oxydation du métal est élevé de manière assez générale.

On peut également comparer les métaux de même degré d'oxydation, Cuivre (II), $VO^{2+}$ (II), Zinc (II), Cobalt (II) et Nickel (II). On donne ci-dessous les courbes de titration pour R=5.

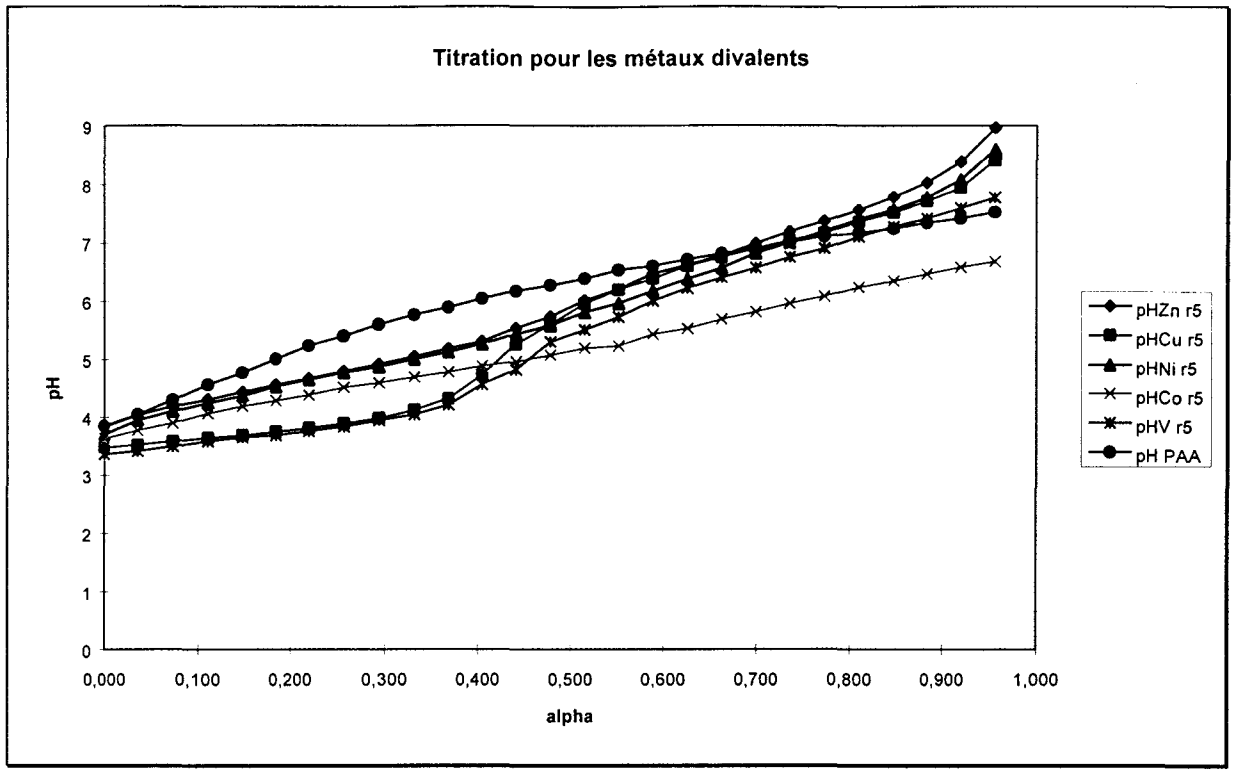



**Figure 42 : Courbes de titration pour le PAA en présence de métaux divalents pour R = 5.**

On constate que les cinq métaux étudiés sont rangés dans un ordre particulier de l'abaissement de pH par rapport au PAA. L'ordre est le suivant (ordre décroissant de l'abaissement de pH) : $VO^{2+}$(II) > Cu(II) > Co(II) > [Zn(II), Ni(II)].
Or si on calcule les constantes de formation et de stabilité des complexes, on remarque qu'elles évoluent dans le même sens. On retrouve les ordres de grandeur des constantes lues dans la littérature. Il semble donc que l'on puisse relier directement l'abaissement de pH dû à l'introduction de sels métalliques à la constante de stabilité et de formation des complexes.
Ce constat est très important pour la réalisation de nos complexes mixtes qui nécessite l'emploi de métaux dans des proportions telles que les constantes de formation soient identiques (même probabilité pour les différents métaux de réagir avec le polymère). Donc, pour réaliser nos complexes mixtes, il nous suffira de définir des couples de métaux dans des rapports R et R' convenables tels qu'ils aient des abaissements de pH identiques. On généralise ainsi aux métaux de degré d'oxydation supérieur à 2 le résultat de la théorie valable pour les métaux de degré d'oxydation égal à 2.

Il est apparu alors intéressant de tracer sur un même graphe, les différents abaissements de pH pour les différents métaux dans les différents rapports R.

On donne ci-dessous quelques courbes d'abaissement de pH avec $\Delta pH$ = pH(PAA+métal)-pH(PAA).

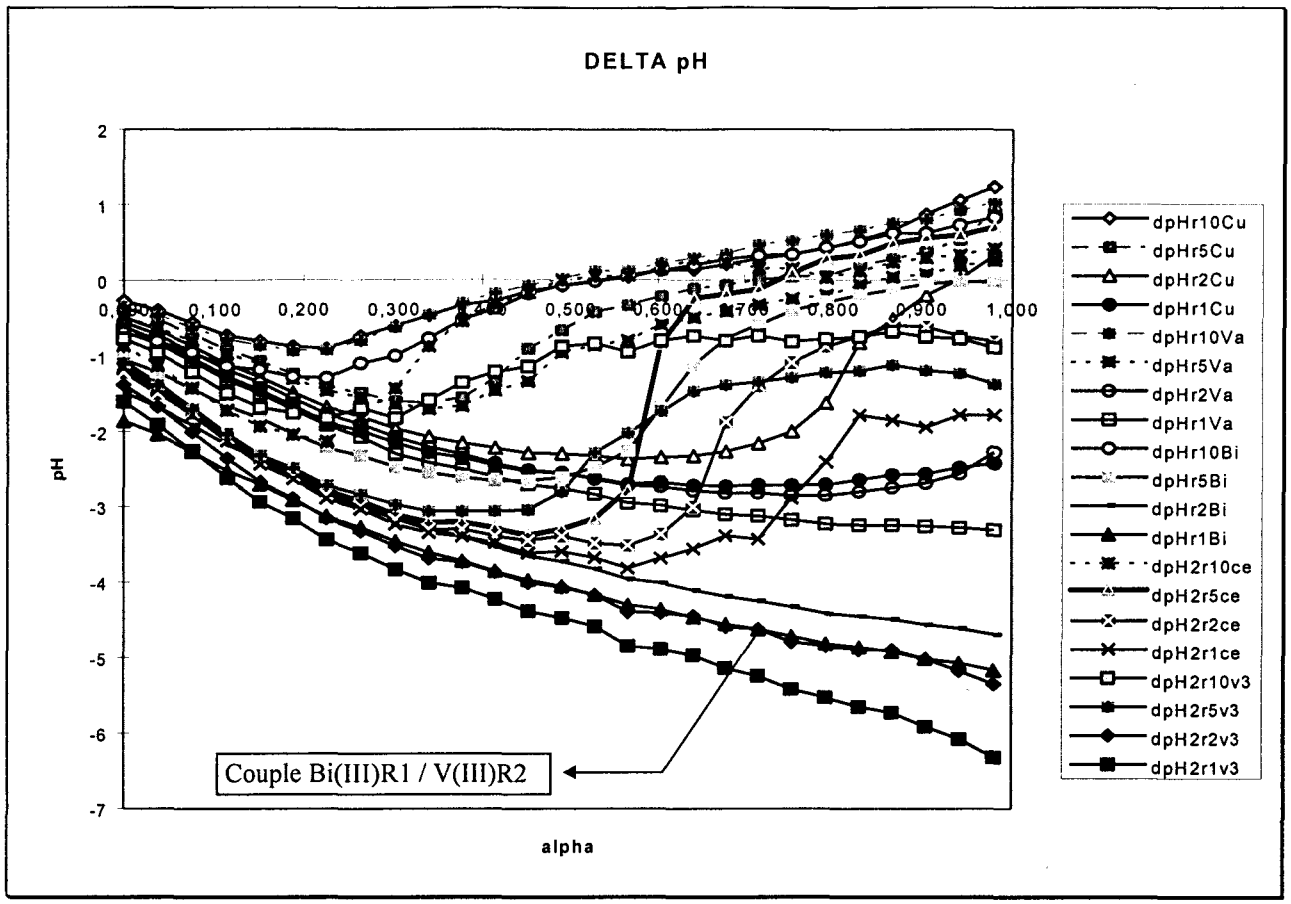



**Figure 43 : Abaissement de pH.**

Deux courbes se coupant pour une valeur précise du coefficient de dissociation de l'acide ou sur une gamme de valeurs de ce paramètre, indiquent que les deux métaux, dans leur rapport R respectif mis en jeu, conviennent à la réalisation d'un complexe mixte si on les place dans la gamme des paramètres de dissociation adéquats (c'est à dire dans une gamme de pH définie).

En analysant les courbes d'abaissement de pH, on constate que plusieurs d'entre elles sont confondues. Elles indiquent alors des couples de métaux qui conviennent dans une large gamme de pH pour réaliser la complexation.
On partira de tels couples métalliques pour effectuer nos premières synthèses. On utilisera plus précisément le couple Bi(III) dans le rapport R = 1 et V(III) dans le rapport R = 2, couple qui présente par ailleurs un intérêt certain. En effet les céramiques à base de BiV sont très étudiées : $BiVO_4$ est un excellent matériau ferroélectrique, $Bi_4V_2O_{11}$ est le composé prototype des matériaux BIMEVOX, meilleurs conducteurs par ions $O^{2-}$ connus à ce jour et développés comme membranes séparatrices de l'oxygène. Dans les conditions définies précédemment le bismuth et le vanadium ont à priori la même affinité pour le polymère. Les chances des deux métaux pour complexer apparaissent comme équiprobables.

Nous avons été plus loin dans cette étude des abaissements de pH afin de mieux caractériser et dissocier les métaux et afin de mieux comprendre les mécanismes de complexation.
Nous présentons donc ainsi les courbes d'abaissement de pH pour de multiples métaux, afin de les rassembler dans différentes catégories de comportement identique. Nous tenterons alors de comprendre ce que signifient ces différents comportements à la complexation.

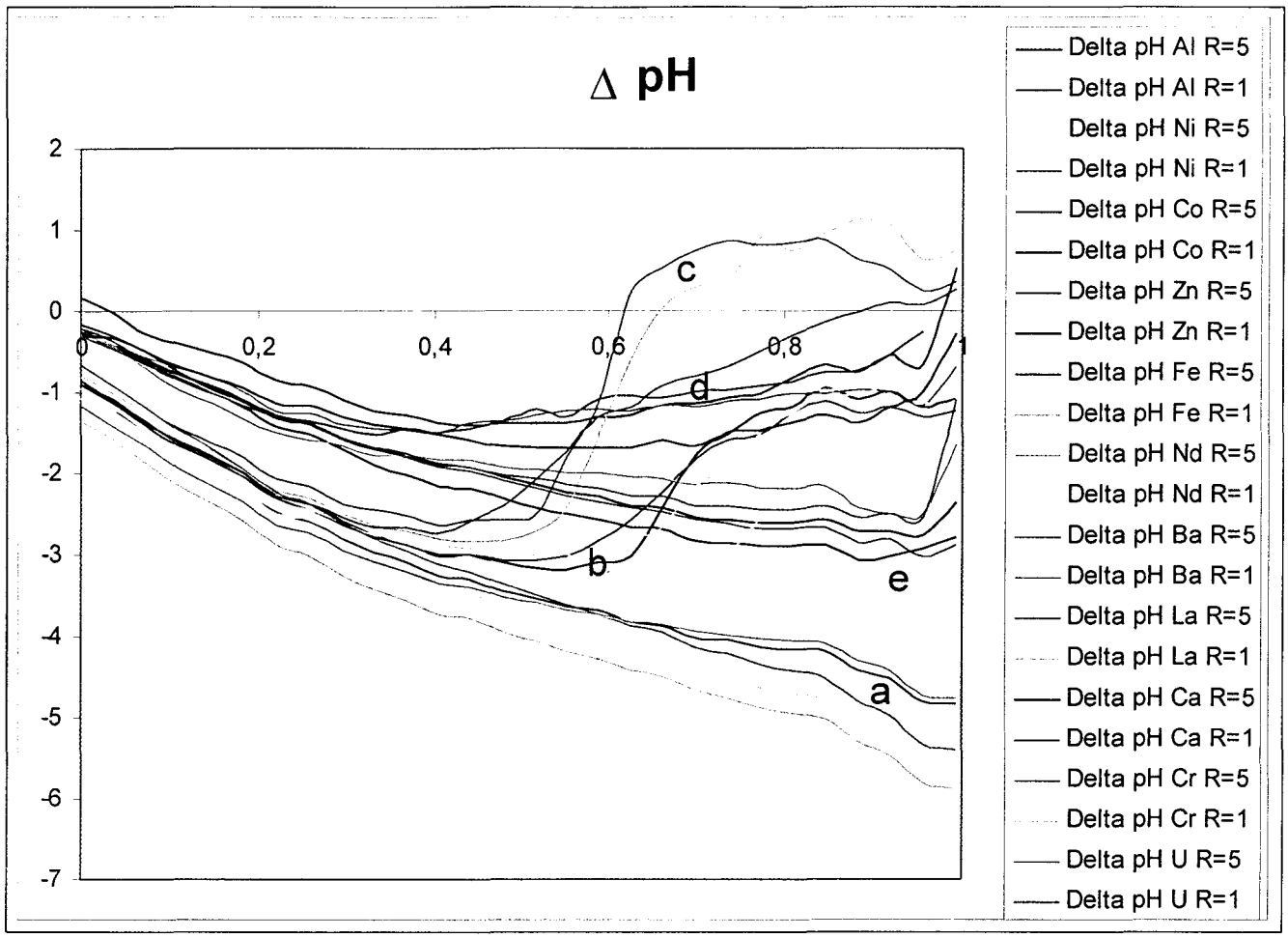



**Figure 44 : Abaissement de pH pour différents métaux.**

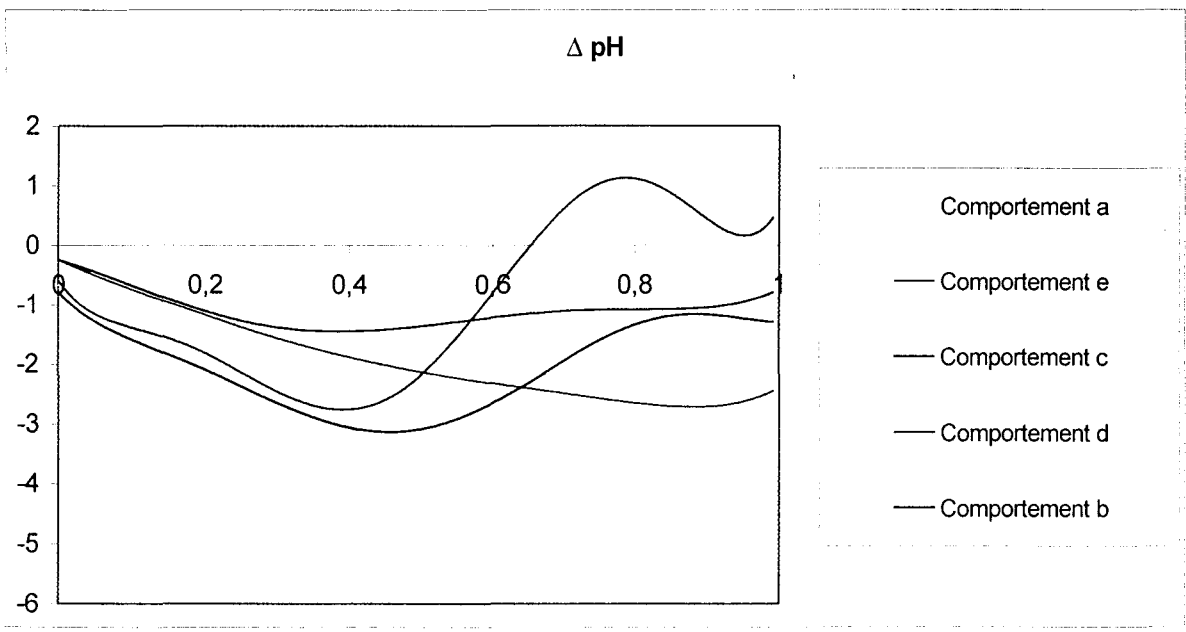



**Figure 44b : Famille de courbes ΔpH.**

Nous observons, au regard de ces courbes, que les métaux se regroupent en quatre grandes catégories dont une exclusivement réservée aux lanthanides.

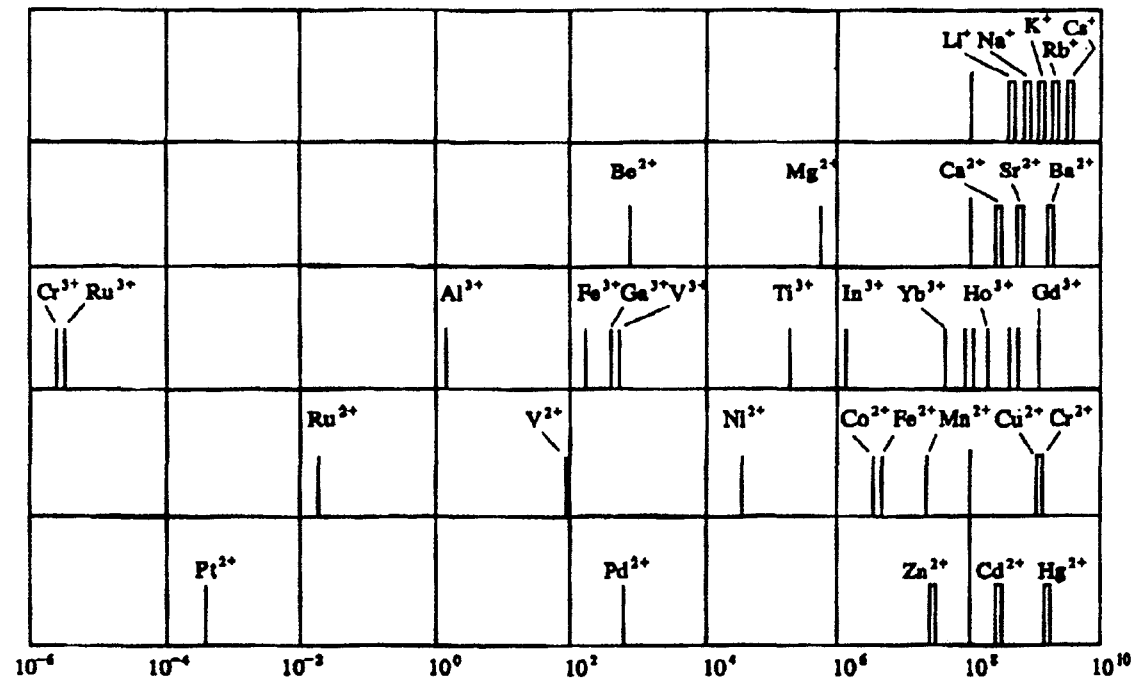
Nous remarquons également, en détaillant par exemple le faisceau (a), que les variations de pH observées pour un même faisceau sont identiques. Ce constat reste à ce jour sans explication.

Nous constatons, pour la famille des lanthanides, un comportement fort particulier, à savoir qu'au delà de $\alpha = 0,5$, on observe un pH qui devient supérieur au pH du PAA seul à un $\alpha$ donné. Plus clairement, il semblerait, que pour un $\alpha$ donné supérieur à 0,5, le pH du complexe soit plus basique que le pH du PAA non complexé. Nous expliquerons cet état de fait dans la partie relatant le cas du cérium.

Constatons encore que la forme des courbes observées suggère que, pour certains métaux, en fonction du rapport R et du coefficient $\alpha$, il peut exister deux types de complexes bien caractérisés (courbe où l'on observe un saut). Par exemple, on peut déjà avancer que, pour le cérium, il existera deux types de complexes, pour le bismuth un seul type. Nous détaillerons ceci dans la suite de ce chapitre et plus précisément dans la partie relatant l'étude des métaux particuliers.

Il nous est apparu intéressant de comprendre pourquoi de tels comportements différents étaient observés. Il semble que ces différences soient liées à la constante de vitesse d'échange de l'eau autour de l'ion métallique solvaté (échange eau liée – eau libre), mais aussi à la vitesse d'échange entre le ligand et l'ion métallique (vitesse due au type de la liaison : covalente ou ionique).

Nous présentons ci-dessous (figure 45 & 46), la justification des faits avancés, nous montrerons (figure 47), que nos différents faisceaux de courbes se plient bien à cette explication. En figure 48 nous présenterons une classification périodique résumant ces résultats.




Constantes de vitesse d'échange de l'eau pour des cations solvatés, mesurées par RMN (barreaux fermés) ou déduites de réactions de formation des complexes (barreaux ouverts). [Y. Ducommun, A.E. Merbach, dans *Inorganic High Pressure Chemistry*, édité par R. van Eldik ; Elsevier : Amsterdam, 1986, p 70. Utilisation autorisée.]

**Figure 45 : Vitesse d'échange de l'eau.**

Concernant la figure 45, nous pouvons constater qu'il est commode de classer les ions métalliques en quatre classes.

Classe I : L'échange de l'eau est extrêmement rapide.

Les constantes de vitesse du premier ordre sont de $10^8$ $s^{-1}$, ce qui approche de la constante de vitesse maximum possible (évaluée à $10^9$ – $10^{11}$ $s^{-1}$ pour une réaction contrôlée par la diffusion).
Les complexes sont liés essentiellement par des forces électrostatiques et comprennent les complexes des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux les plus gros.
Les ions métalliques sont caractérisés par une faible charge et une taille importante.
Les rapports $Z^2/r$ vont jusqu'à $10\times10^{28}C^2.m^{-1}$.

Classe II : L'échange de l'eau est rapide.

Les constantes de vitesse du premier ordre vont de $10^5$ à $10^8$ $s^{-1}$.
Les ions métalliques qui appartiennent à ce groupe sont les métaux de transition dipositifs et les lanthanides tripositifs.

Ces ions forment des complexes dans lesquels la liaison est un peu plus forte que pour les ions de la classe I, mais où les énergies de stabilisation du champ cristallin (ESCC) sont relativement faibles.
Les rapports $Z^2/r$ vont pour cette catégorie de 10 à 30 $\times 10^{28} C^2.m^{-1}$.

Classe III : L'échange de l'eau est relativement lent par rapport aux classes I et II, quoique rapide dans l'absolu, avec des constantes de vitesse du premier ordre de 1 à $10^4$ $s^{-1}$.

Les ions métalliques de ce groupe sont la plupart des ions tripositifs des métaux de transition, stabilisés dans une certaine mesure par les ESCC, et deux ions très petits, $Be^{2+}$ et $Al^{3+}$.
Les rapports $Z^2/r$ vont supérieurs à $30 \times 10^{28} C^2.m^{-1}$.

Classe IV : L'échange de l'eau est lent.

Ce sont les seuls complexes inertes.
Les constantes de vitesse du premier ordre vont de $10^{-1}$ à $10^{-9}$ $s^{-1}$. Ces ions sont de taille comparable à ceux de la classe III et présentent des ESCC considérables : $Cr^{3+}$ ($d^3$), $Ru^{3+}$ ($d^5$ à bas spin), $Pt^{2+}$ ($d^8$ à bas spin).
Les meilleurs calculs pour $Co^{3+}$, qui oxyde l'eau et est donc instable en solution aqueuse, le placent aussi dans cette classe.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour étudier les réactions des classes I, II, III et IV.
Les expériences d'élargissement des pics RMN de l'oxygène-17 constituent la technique idéale pour déterminer les constantes de vitesse de l'échange de l'eau pour les ions paramagnétiques lorsque les valeurs de k vont de $10^3$ à $10^9$ $s^{-1}$.

Le processus étudié est le suivant :

$$[M(H_2O)_y]^{z+} + nH_2{}^{17}O \rightarrow [M(H_2{}^{17}O)_y]^{z+} + n\,H_2O$$

Les déplacements chimiques de l'eau libre et de l'eau coordinée sont différents : on peut donc calculer la vitesse de l'échange chimique en utilisant la largeur du pic à mi-hauteur.

Si les réactions sont lentes, les méthodes RMN peuvent être utilisées directement pour déterminer les vitesses de réactions, puisqu'il suffit de suivre l'enrichissement isotopique du complexe.

Les techniques de relaxation fondées sur les ultrasons ont été largement utilisées pour calculer les constantes de vitesse des réactions rapides.
Dans cette méthode, on perturbe un système à l'équilibre à l'aide d'une onde sonore qui induit des variations de pression et de température.
Bien qu'on puisse mesurer des vitesses de relaxation de $10^5$ à $10^{10}$ $s^{-1}$, l'interprétation des résultats peut s'avérer difficile et les substances qui peuvent être étudiées ainsi sont en nombre limité.

Les constantes de vitesse supérieures à $10^8$ $s^{-1}$ sont souvent obtenues indirectement à partir de réactions de formation impliquant des ligands multidentates.

| | Ions des lanthanides | Ions métalliques de la première série de transition |
|---|---|---|
| Orbitales du métal | 4f | 3d |
| Nombres de coordination courants | 6,7,8,9 | 4,6 |
| Polyèdres de coordination typiques | Prisme triangulaire, antiprisme carré, dodécaèdre | Carré plan, tétraèdre, octaèdre |
| Liaison | Peu d'interaction orbitale métal-ligand | Forte interaction orbitale métal-ligand |
| Direction de liaison | Peu de préférence directionnelle pour les liaisons | Forte préférence directionnelle pour les liaisons |
| Force des liaisons | Force des liaisons liée à l'électronégativité | Force des liaisons déterminée par l'interaction des orbitales |
| Complexes en solution | Ioniques : échange rapide des ligands | Souvent covalents : les complexes covalents peuvent échanger lentement leurs ligands |

**Figure 46 : Cas particulier des lanthanides, différences majeures entre les liaisons des métaux de transition et les liaisons des lanthanides.**

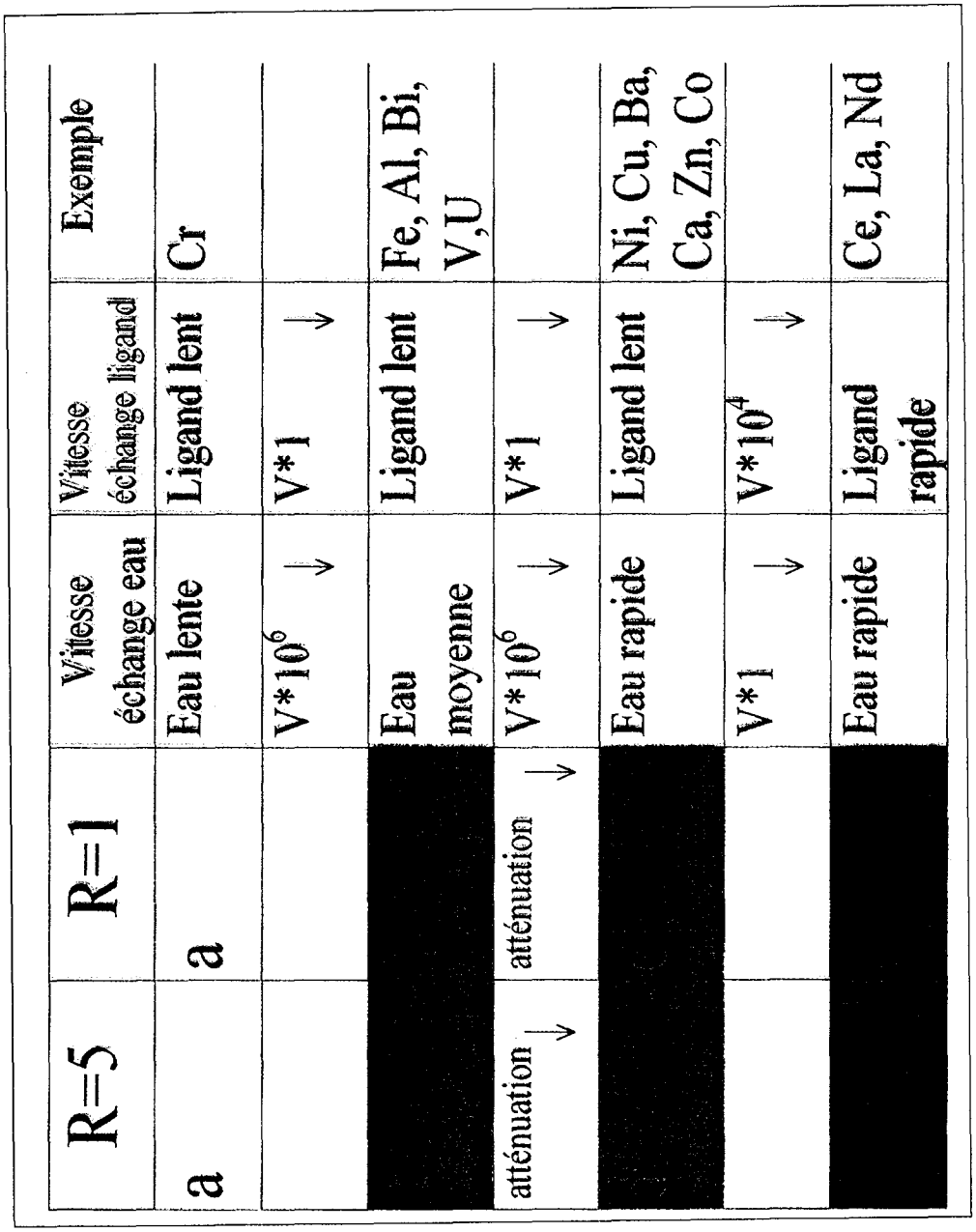



**Figure 47 : Bilan , étude du comportement, classement des métaux selon leur comportement potentiométrique avec le PAA.**

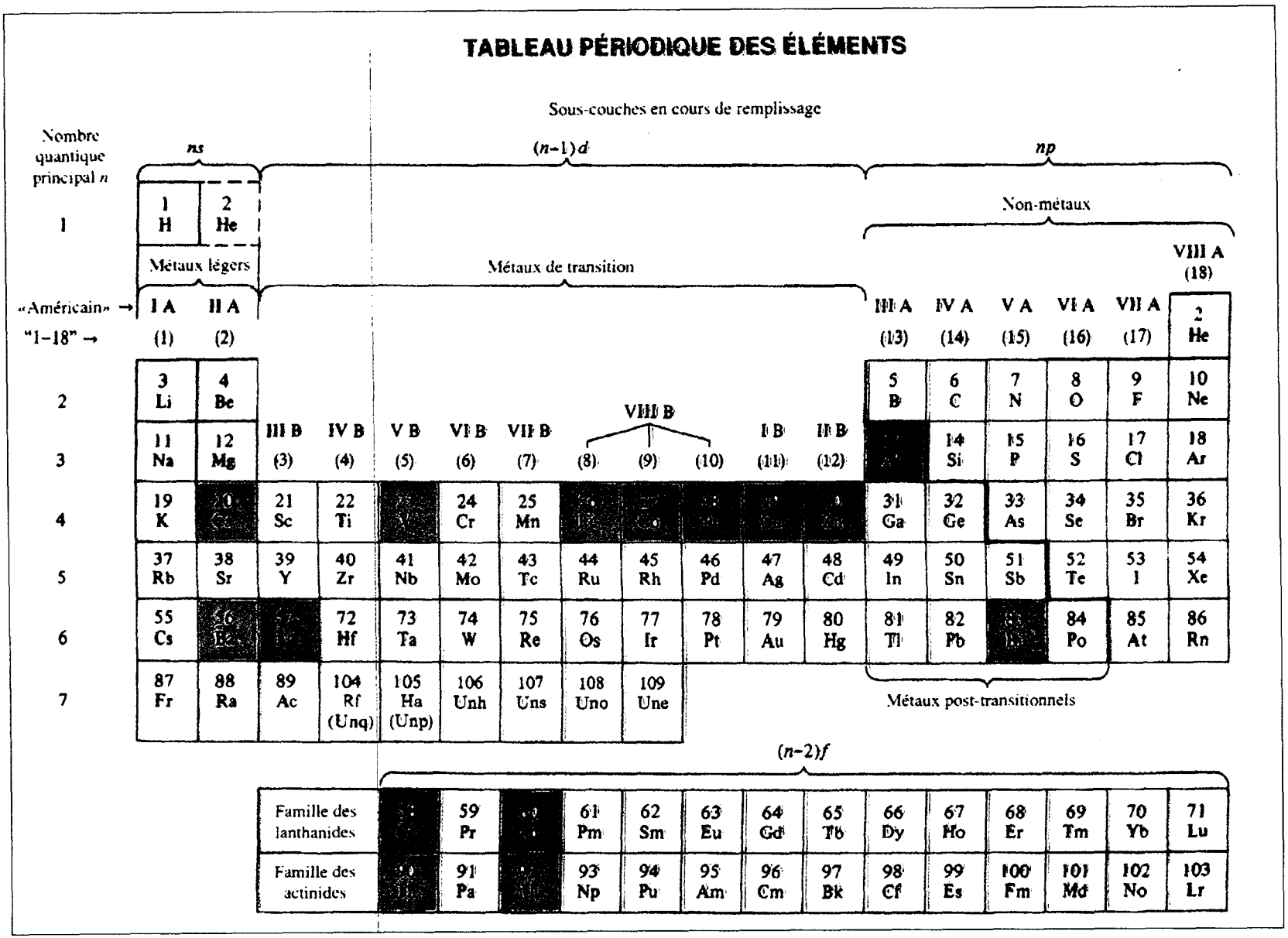



Figure 48 : Classification périodique.

Quelques commentaires (figures 44 & 47) :

Nous avons classé les métaux selon les faisceaux de courbes auxquels ils appartenaient. Quatre familles sont alors apparues en fonction du rapport R : les familles **aa**, **ba**, **de**, **cb**. Nous avons tenté de comprendre ces différents comportements. Le passage de la famille **aa** à **ba** et à **de** (**de** est une atténuation de **ba**) peut s'expliquer par une modification importante de la vitesse d'échange de l'eau autour de l'ion métallique ; la vitesse est multipliée par $10^6$ entre ces familles. En ce qui concerne la famille **cb** (cas des lanthanides), la vitesse d'échange de l'eau est identique à la famille **de**. La différence de comportement provient ici de la capacité d'échange du ligand.

*Quelques expériences supplémentaires.*

Avant de passer à l'étude de quelques complexes simples, il est important de souligner un certain nombre de résultats nécessaires à la synthèse de complexes mixtes.

Au niveau de l'étude des complexes mixtes, un problème important est apparu, celui de prévoir la quantité de produit que l'on pourrait synthétiser. En effet, la réalisation de tests sur les complexes mixtes nécessite de disposer d'une quantité non négligeable. Jusqu'alors les essais avaient été réalisés sur un acide faiblement concentré et la quantité de produit que l'on pouvait espérer récupérer était faible. En conservant un acide à une telle concentration, il faudrait préparer plusieurs litres de solutions. Il a donc été décidé d'essayer de multiplier la concentration de l'acide par 10 et donc celle des sels également par 10.
Des essais préalables ont été menés sur le sel de cuivre (rapport R = 5). Les étapes de l'étude sont identiques à celles détaillées précédemment (courbe de titration, variation de $\bar{n}$, calcul des constantes). De plus, lors de cette expérience, le PAA utilisé a été du PAA commercial sans purification préalable comme cela avait été le cas auparavant. On veut, en essayant de supprimer les étapes de purification de l'acide, voir tout d'abord si cette purification était réellement nécessaire. Dans le cas d'une réponse négative cette étape pourrait être supprimée afin de simplifier la synthèse du complexe. Les impuretés envisageables sont de manière générale des impuretés apparues pendant la synthèse, à savoir de petites chaînes organiques ou de petites molécules inorganiques.

Les expériences réalisées ont été les suivantes :

- Complexe PAA non purifié, Cuivre R = 5 en faible concentration (identique au cas précédent).
Cette expérience est réalisée afin de la comparer aux résultats précédents et ainsi de vérifier ou non l'utilité de la purification.

- Complexe PAA non purifié, Cuivre R = 5 en forte concentration (concentration précédente multipliée par 10 pour le polymère et le métal).
Cette expérience est réalisée de manière à étudier l'effet de concentration des espèces.

On présente dans la suite :

Les courbes de titration PAA seul, PAA / $NaClO_4$, PAA / Cuivre (FAIBLE CONCENTRATION).

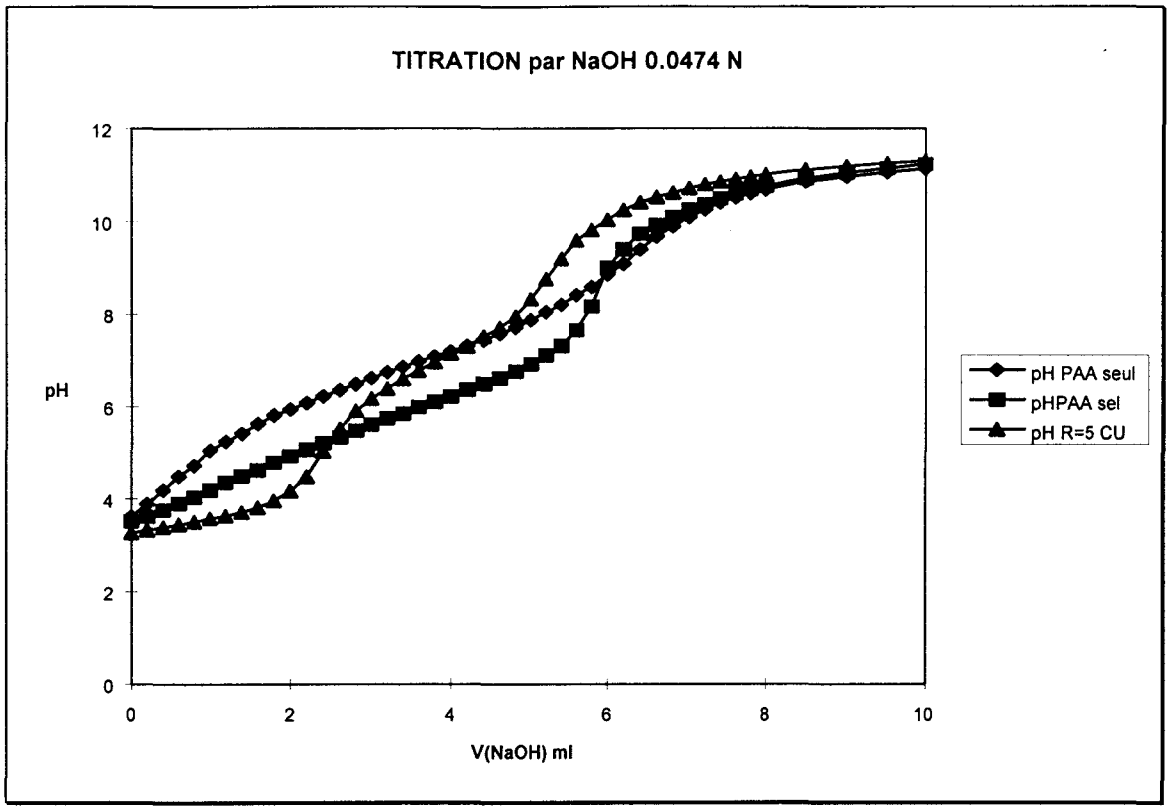



**Figure 49 : Titration en faible concentration.**

Les courbes de titration PAA seul, PAA sel, PAA / Cuivre (FORTE CONCENTRATION).

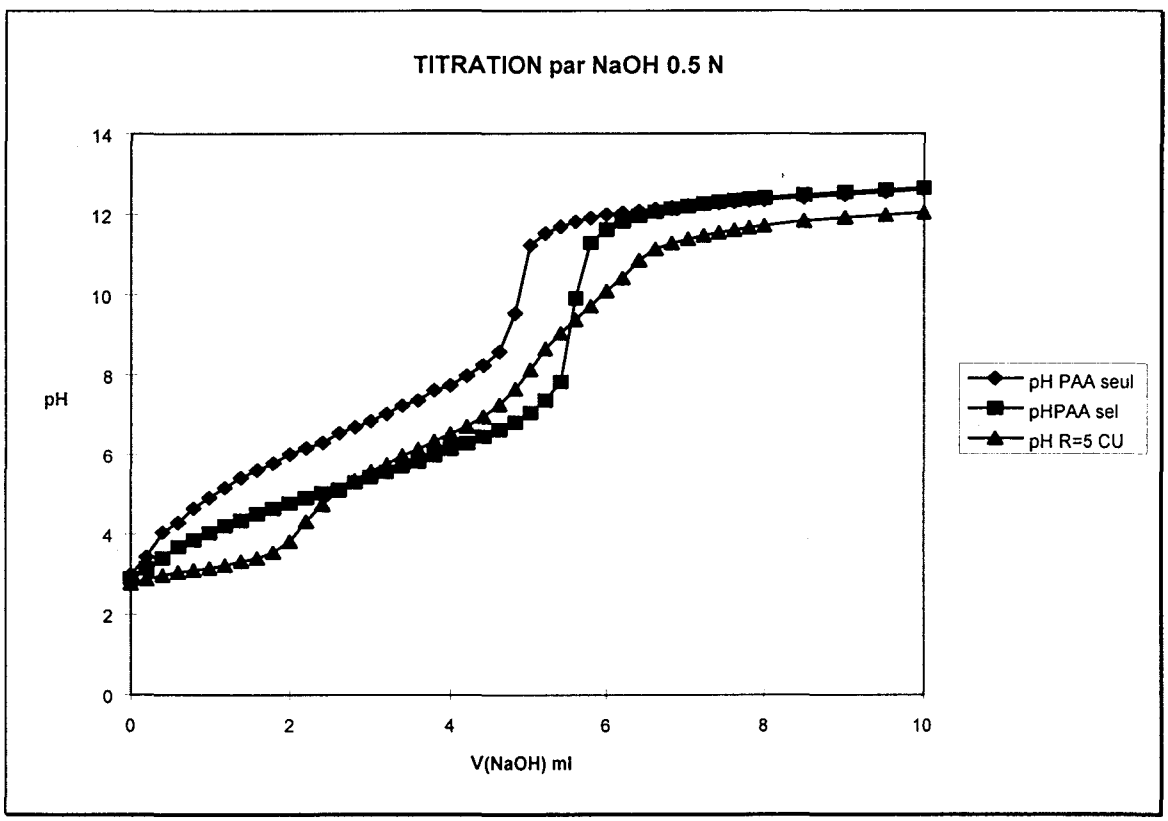



**Figure 50 : Titration en forte concentration.**

Les courbes de $\bar{n}$.

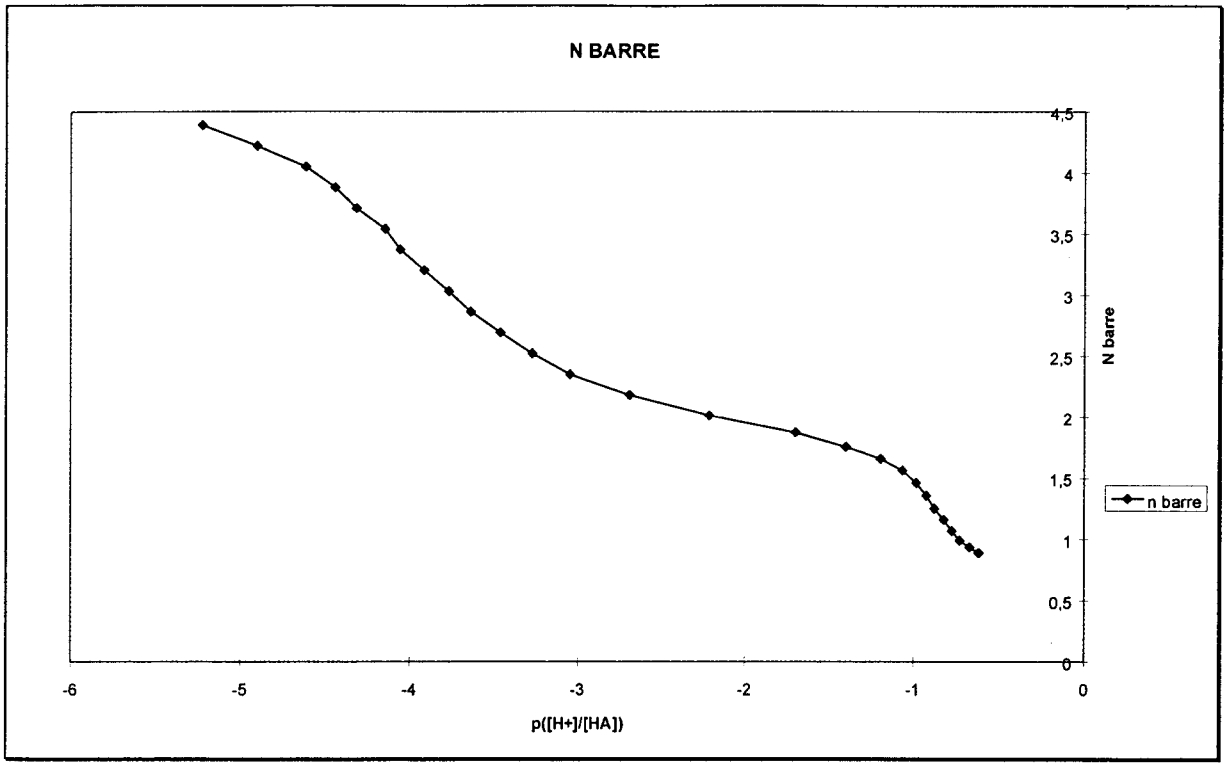



**Figure 51 : $\bar{n}$ PAA / Cuivre R = 5 faible concentration.**

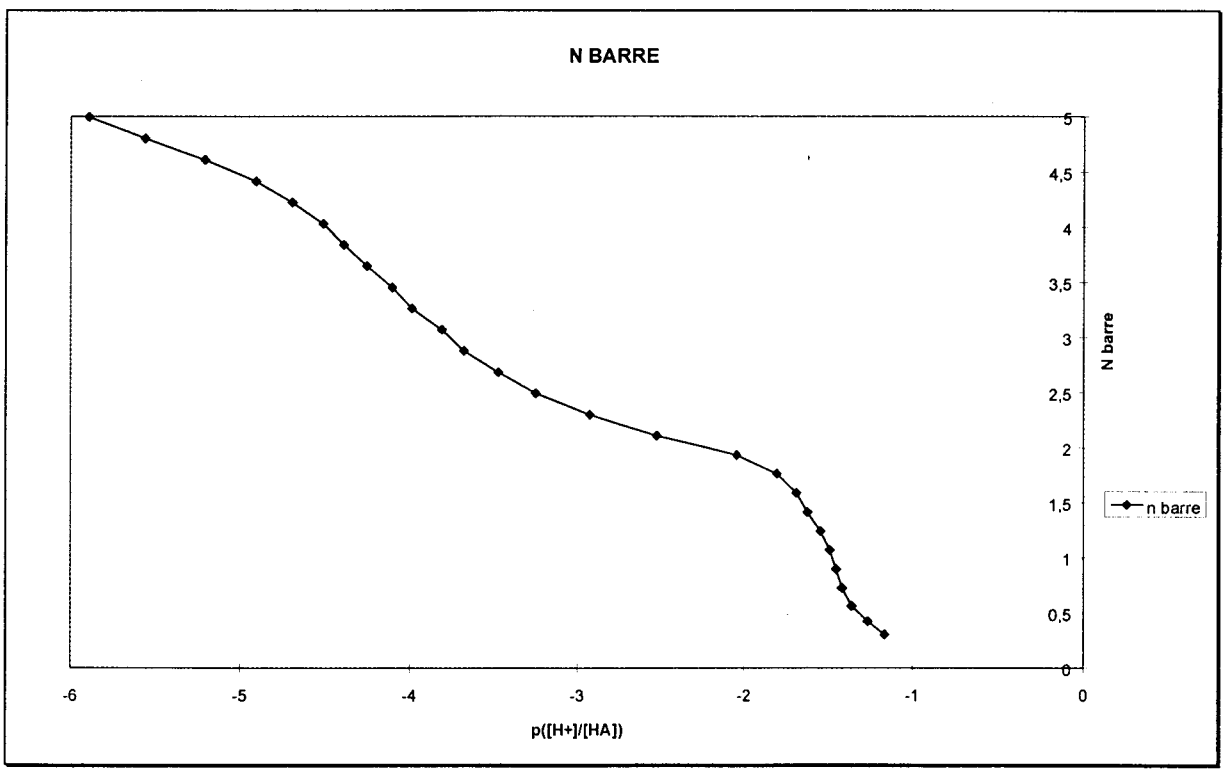



**Figure 52 : $\bar{n}$ PAA / Cuivre R = 5 forte concentration.**

BU LILLE 1

Les constantes d'équilibre.

| METAL | R | Log B2 | B2 | pK1/2 | Ka | Log k2 | K2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CUIVRE FC | FAIBLE 5 | -1,46 | 3,47E-02 | 6,5674 | 2,71E-07 | 11,6748 | 4,73E+11 |
| CUIVRE FTC | FORT 5 | -2,92 | 1,20E-03 | 6,5432 | 2,86E-07 | 10,1664 | 1,46E+10 |

**Tableau 4 : Constantes de formation et de stabilité pour le cuivre R=5 en fort et faible concentration.**

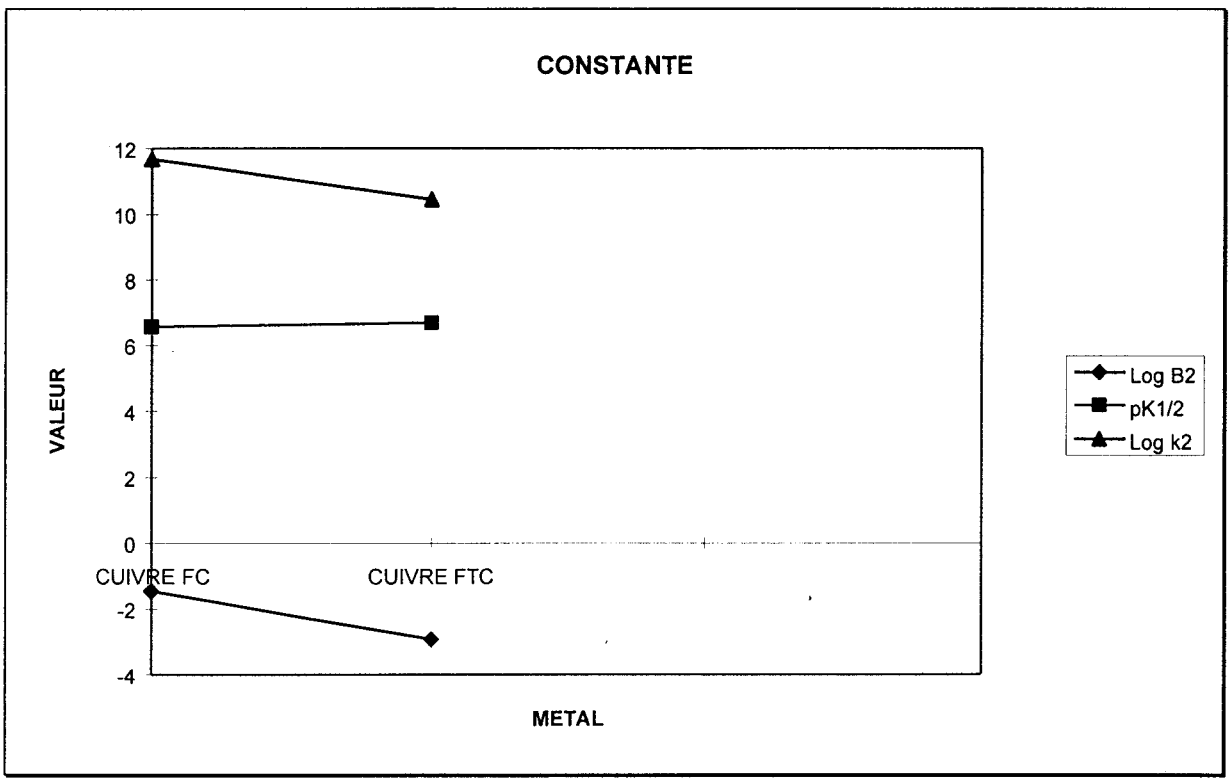



**Figure 53: Variation des constantes pour le cuivre en fonction de la concentration en PAA pour R=5.**

Commentaire.

Au regard de la courbe du PAA non purifié faiblement concentré et de celle du PAA purifié faiblement concentré, on constate que la purification de l'acide n'a pas d'effet sur les résultats.

L'étude de la courbe du PAA fortement concentré soulève un problème important. Tout d'abord, le saut de pH est nettement visible sans l'utilisation de sel.

En regardant le tableau des constantes, on peut déduire d'une manière assez grossière que la multiplication par un facteur 10 de la concentration entraîne une diminution d'un facteur 10 de la constante de formation du complexe. Ce phénomène, qui mérite une étude plus approfondie, semble cependant lié aux problèmes des charges et des répulsions

électriques existantes au sein de la solution, mais aussi à la compétition entre les liaisons inter et intra moléculaires qui peuvent s'établir. Dans ce dernier cas une augmentation de la concentration favorisera les liaisons inter-moléculaires (constante Kinter<Kintra). Ce phénomène doit se ressentir dans la structure des complexes qui doit être différente.
On notera enfin la diminution légère de $pK_{1/2}$ avec la concentration, ce qui équivaut à dire que l'acide est légèrement plus fort.

Dans la suite nous allons étudier en détail cet effet de concentration.

*Effet de concentration.*

Nous avons réalisé l'étude potentiométrique de complexes simples dans les rapports R=5 et R=1 pour différents métaux et différentes concentrations du PAA-450000. Nous noterons la concentration C0, la concentration habituellement utilisée pour le PAA dans toute la partie précédente à savoir 2g/litre. Nous aborderons dans ce chapitre le PAA de concentration C0, 2C0, 5C0, 10C0 afin de comparer les complexes simples ainsi formés.

Nous présentons tout d'abord les courbes de titration de ces différents PAA ainsi que le calcul du $pK_{1/2}$ pour les différentes concentrations (figures 54 à 61, sel désigne $NaClO_4$ (1M) et sel sur 10 concentration en $NaClO_4$ divisée par 10).

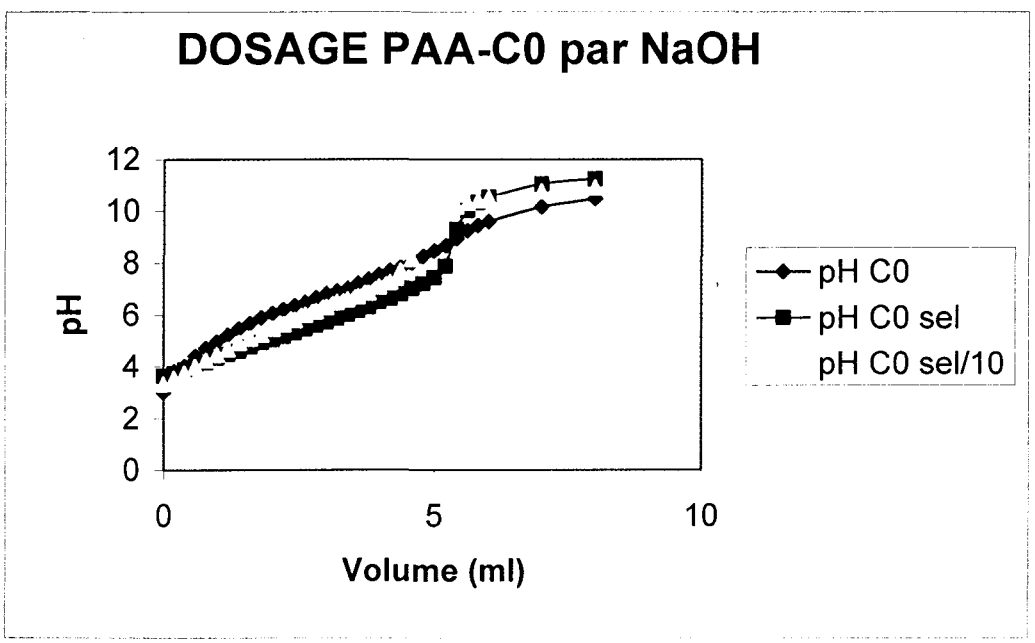



**Figure 54 : Titration du PAA C0.**

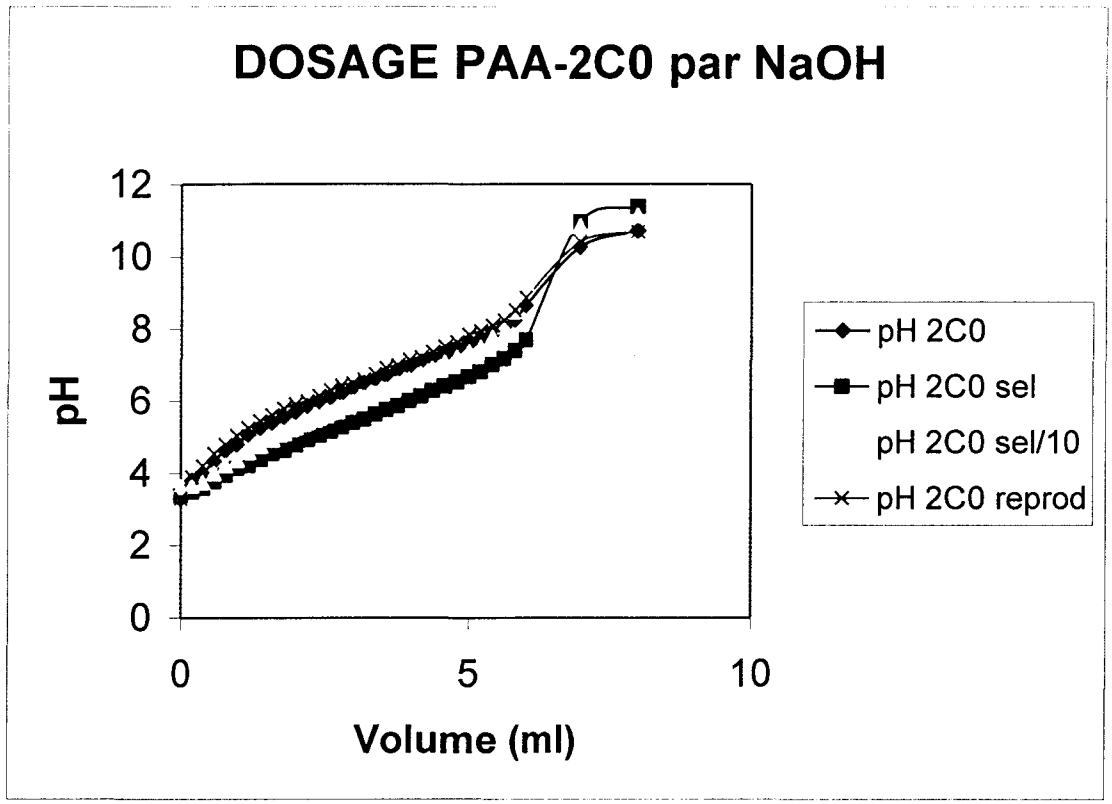



**Figure 55 : Titration PAA-2C0.**

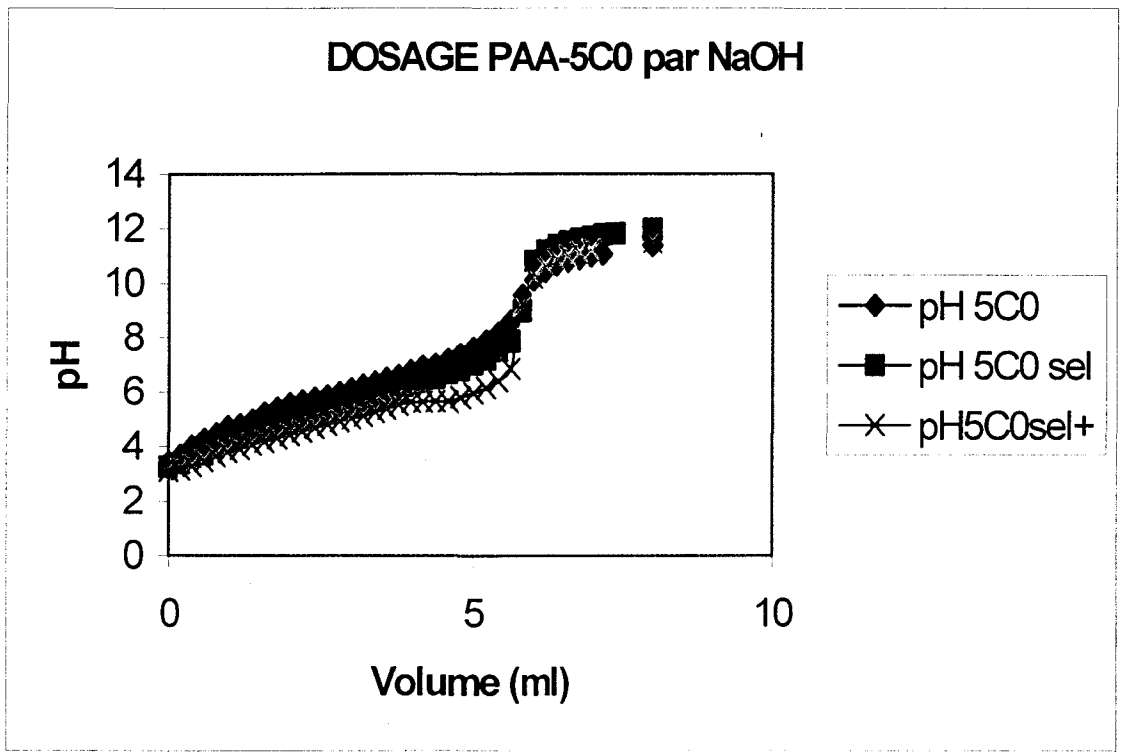



**Figure 56 : Titration PAA-5C0.**

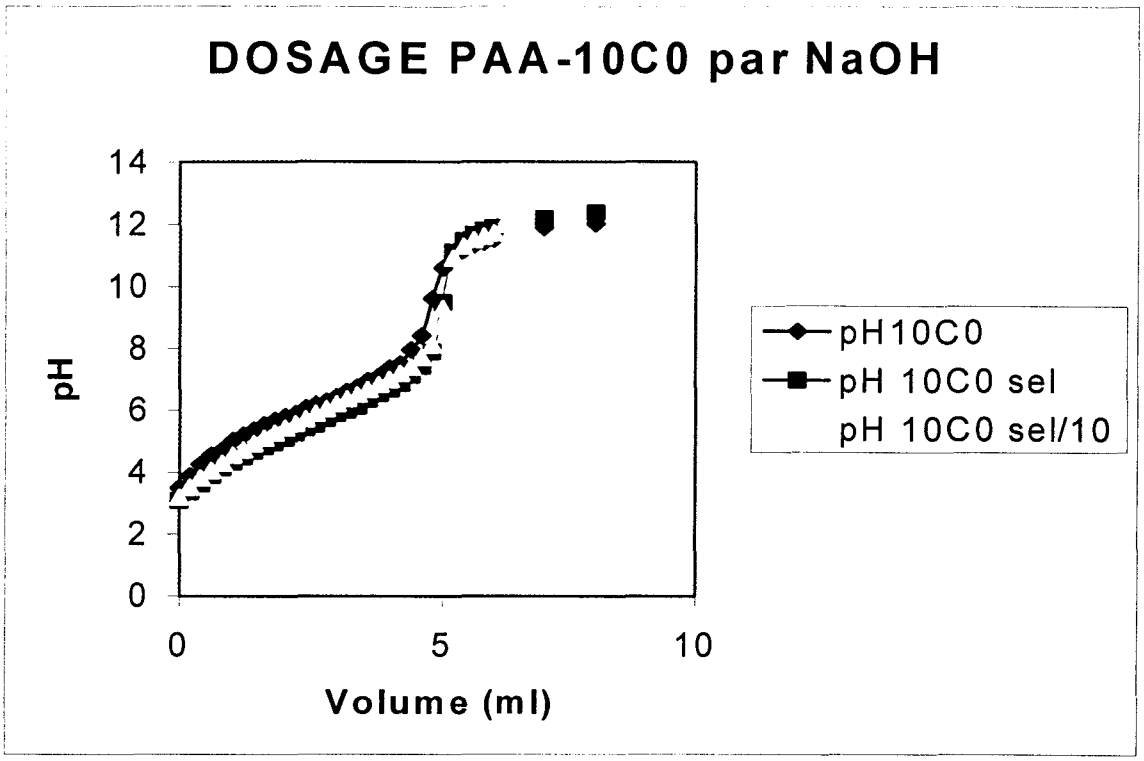



**Figure 57 : Titration PAA-10C0.**

Ces courbes montrent que l'utilisation du sel de sodium n'est plus nécessaire à partir de 5C0 pour déterminer précisément le point d'équivalence. A partir de ces courbes en traçant les courbes de Henderson-Hasselbach (HH), on peut déterminer la valeur du $pKa_{1/2}$.

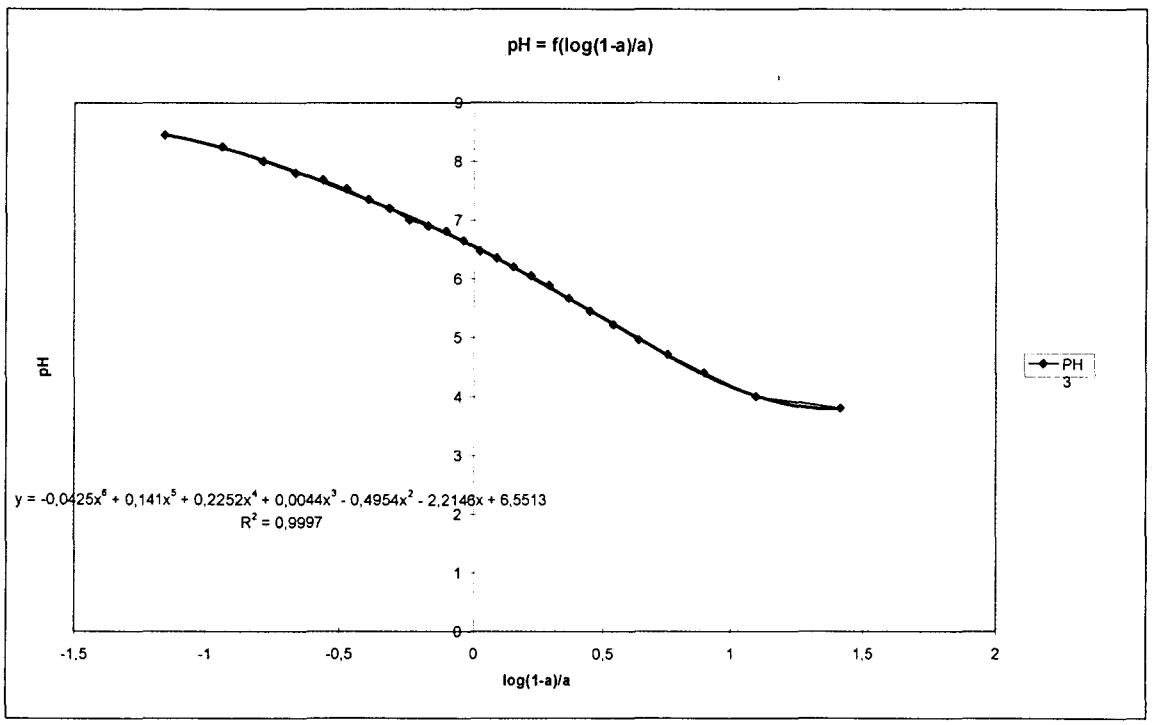



**Figure 58 : Courbes de Henderson-Hasselbach pour PAA-C0.**

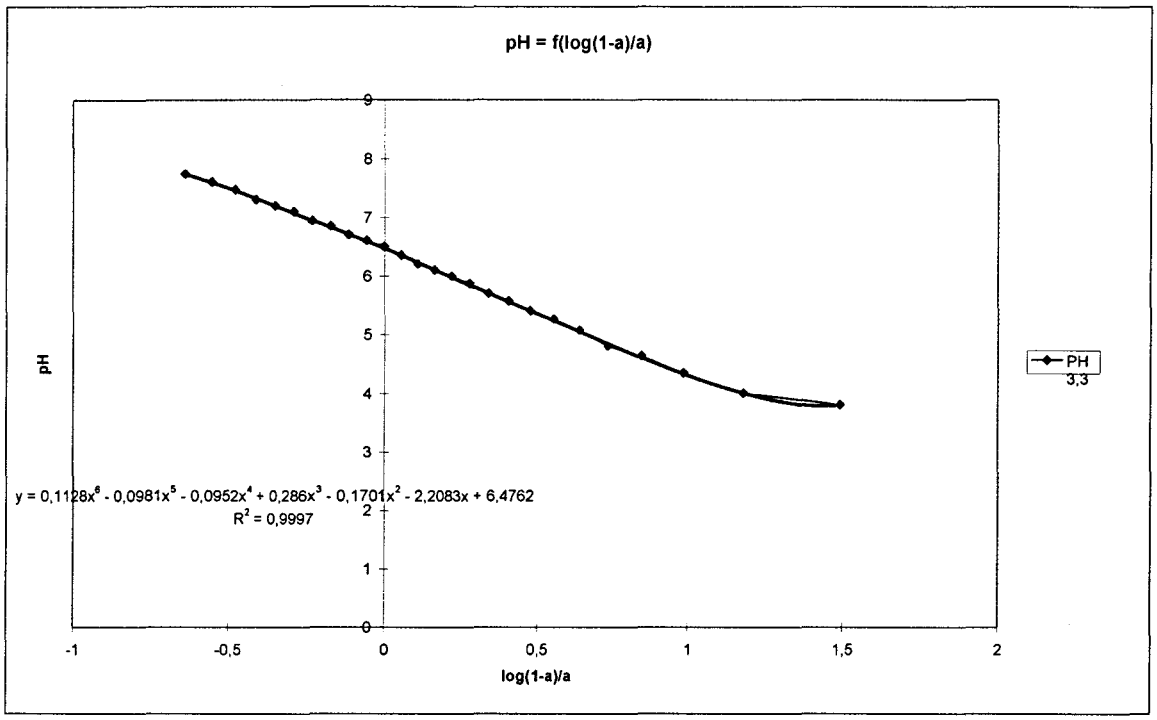



**Figure 59 : Courbes de Henderson-Hasselbach pour PAA-2C0.**

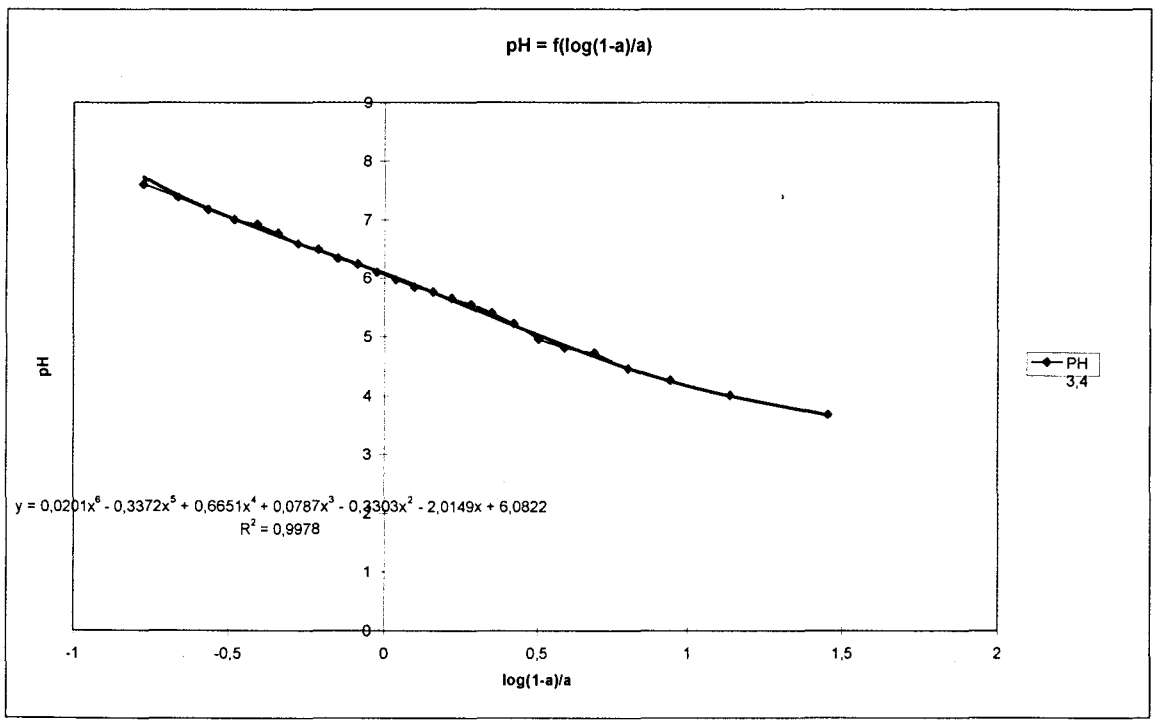



**Figure 60 : Courbes de Henderson-Hasselbach pour PAA-5C0.**

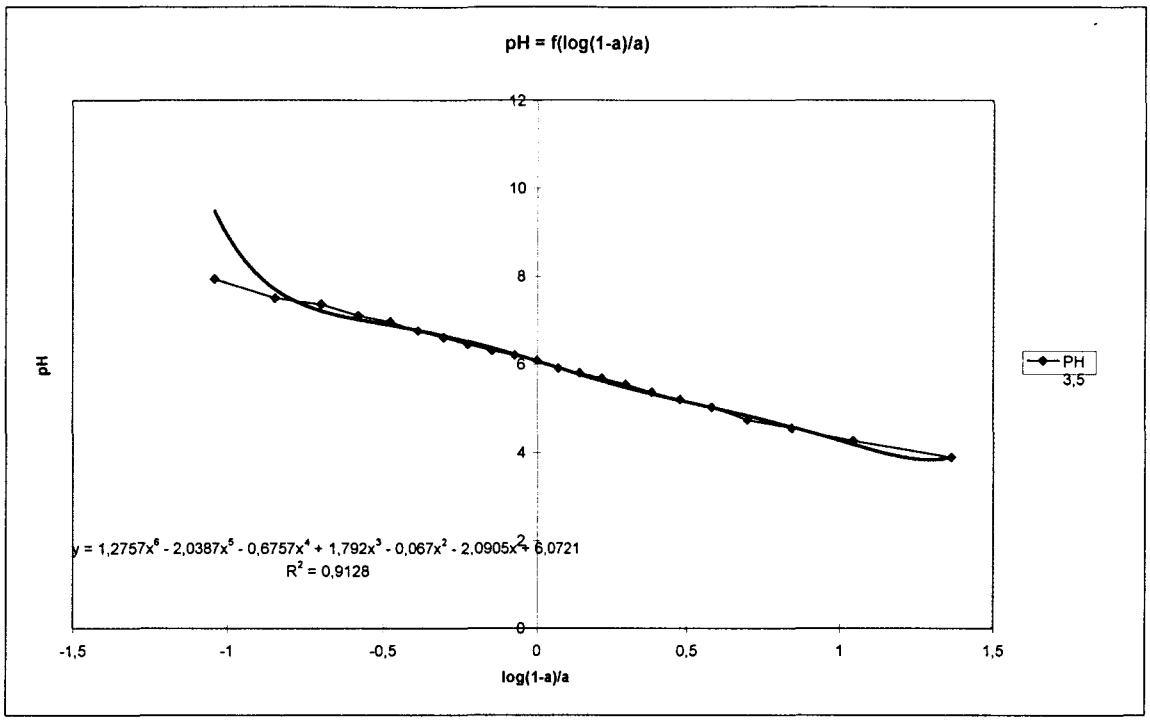



**Figure 61 : Courbes de Henderson-Hasselbach pour PAA-10C0.**

Tableau récapitulatif des $pKa_{1/2}$.

| Concentration PAA | $PKa_{1/2}$ |
|---|---|
| PAA-C0 | 6,55 |
| PAA-2C0 | 6,47 |
| PAA-5C0 | 6,08 |
| PAA-10C0 | 6,07 |

**Tableau 5 : Variation du pKa du PAA en fonction de sa concentration.**

On constate une diminution progressive du pKa, indiquant que l'acide polyacrylique se comporte comme un acide de plus en plus fort. Plus l'acide est concentré, plus il est enchevêtré et plus il est facilement ionisable. L'enchevêtrement semble augmenter l'effet d'écran autour des fonctions acides qui sont donc moins sensibles à la présence de voisines.

Nous allons maintenant présenter les résultats des complexations simples. Nous montrerons les principaux résultats.

- Effet de la concentration sur $\bar{n}$.

Cas du Cuivre. (R=5)

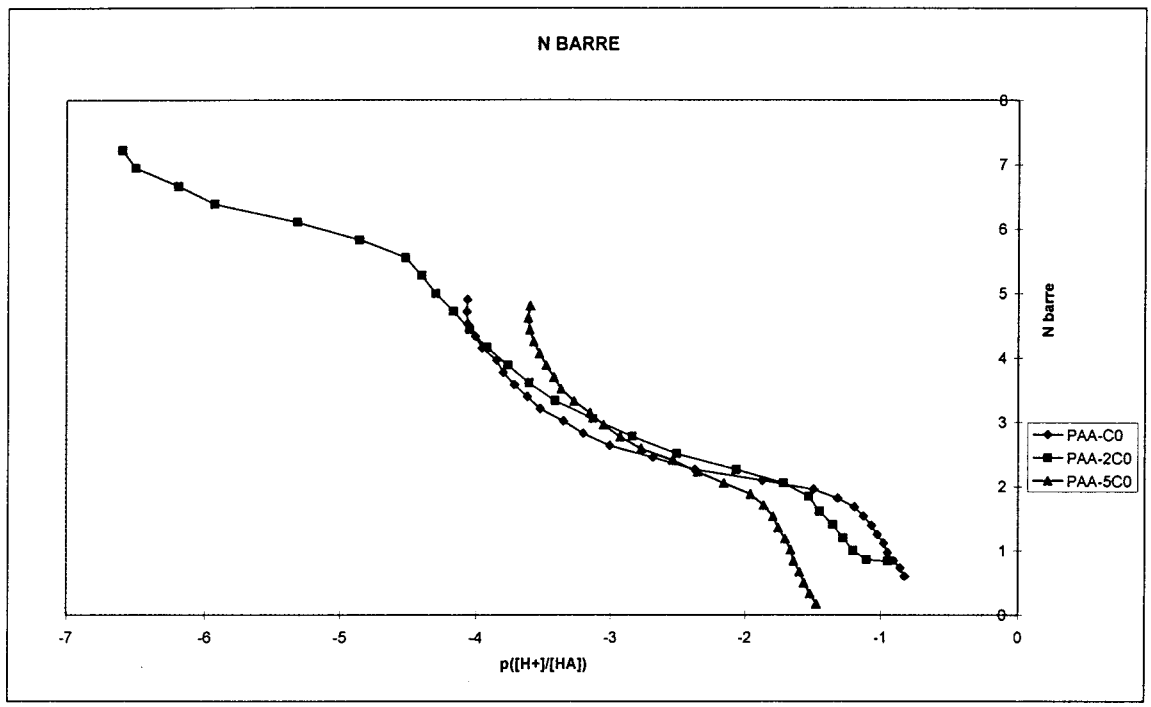



**Figure 62 : N barre pour le cuivre.**

Cas du Cobalt. (R=5)

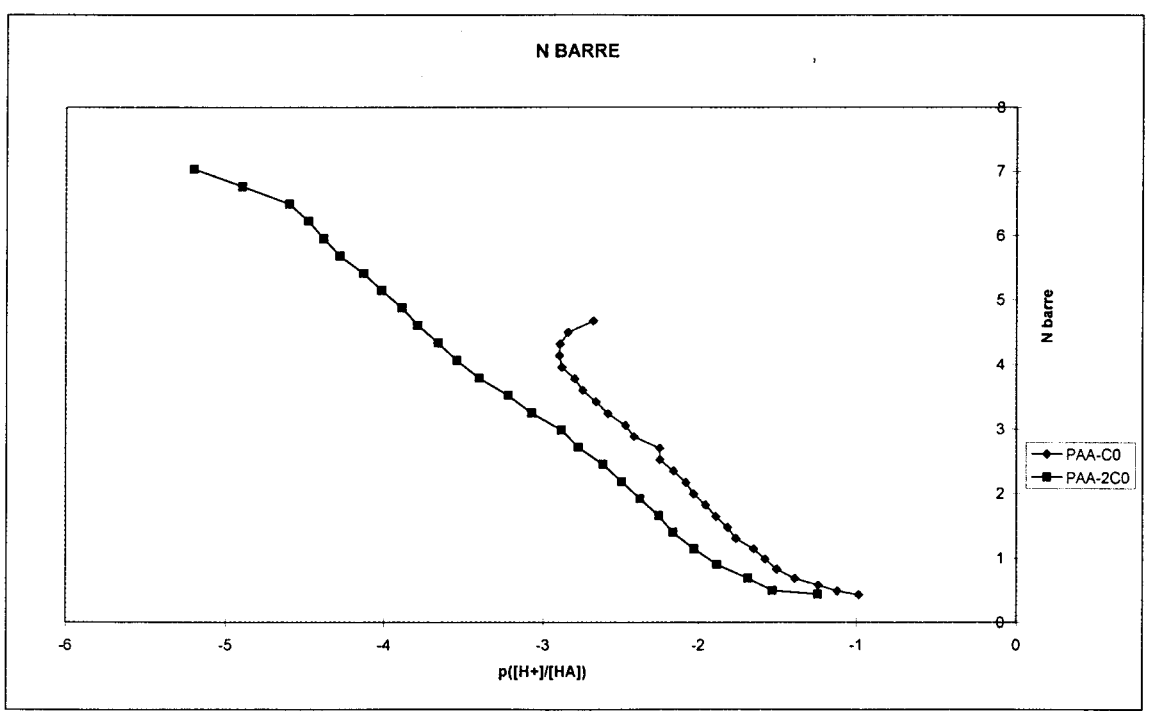



**Figure 63 : N barre pour le cobalt.**

Cas du Nickel. (R=5)

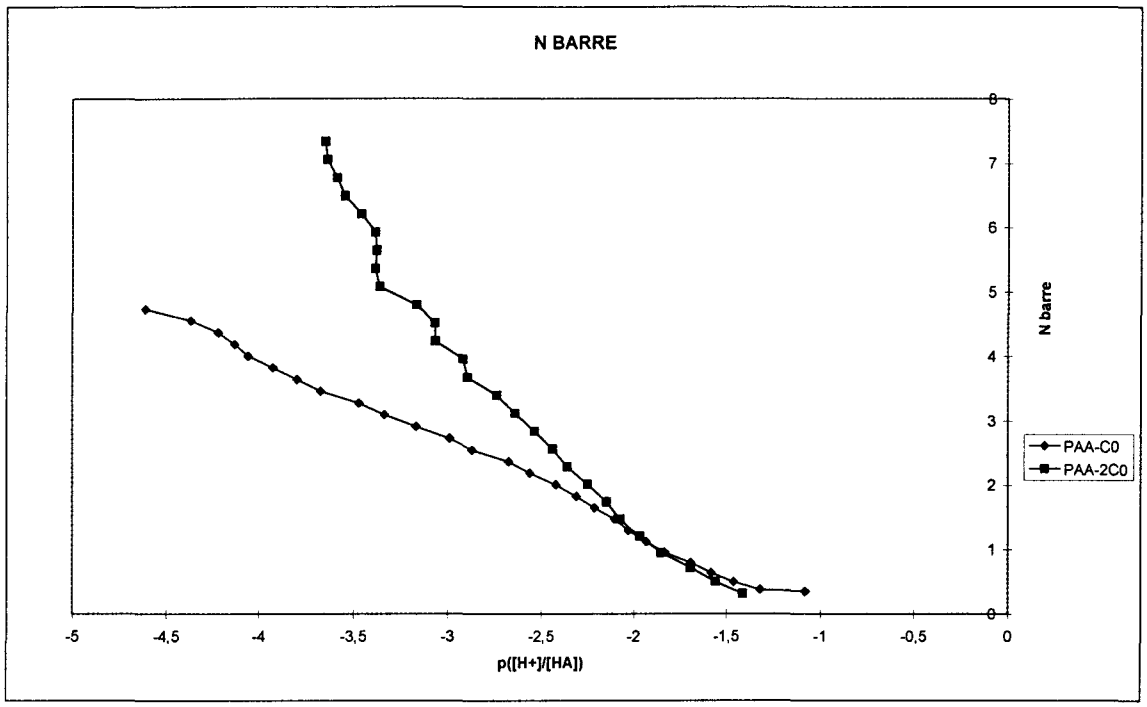



**Figure 64 : N barre pour le nickel.**

Cas du Bismuth. (R=5)

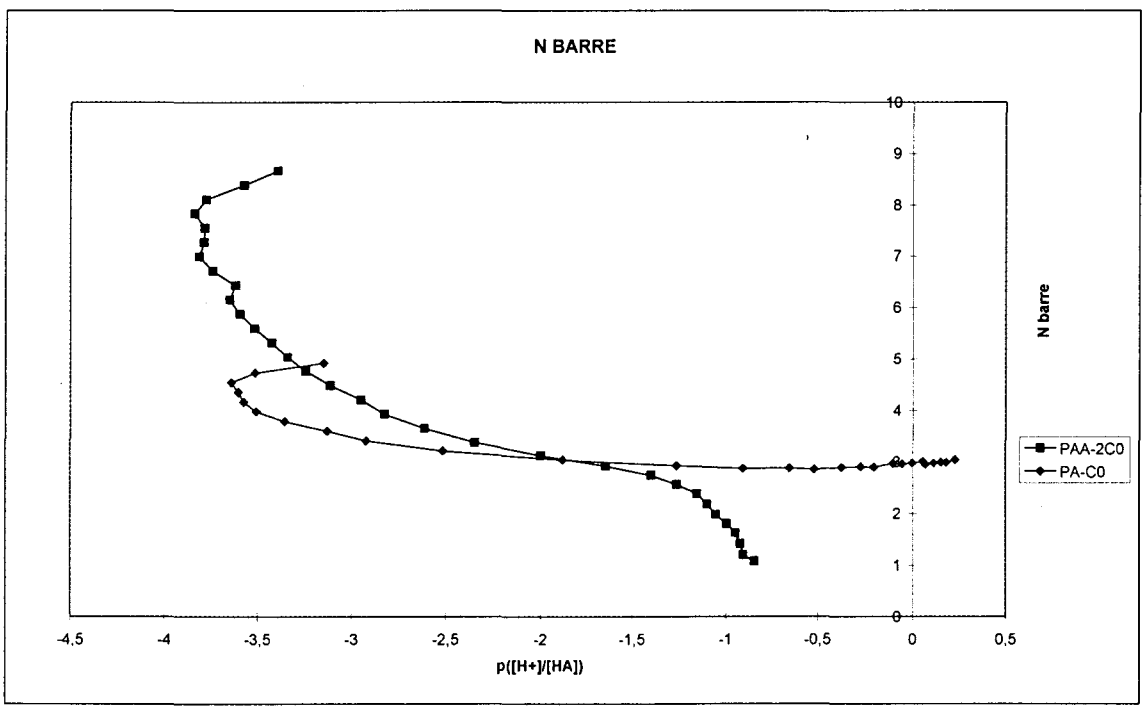



**Figure 65 : N barre pour le bismuth.**

Cas du Vanadium. (R=5)

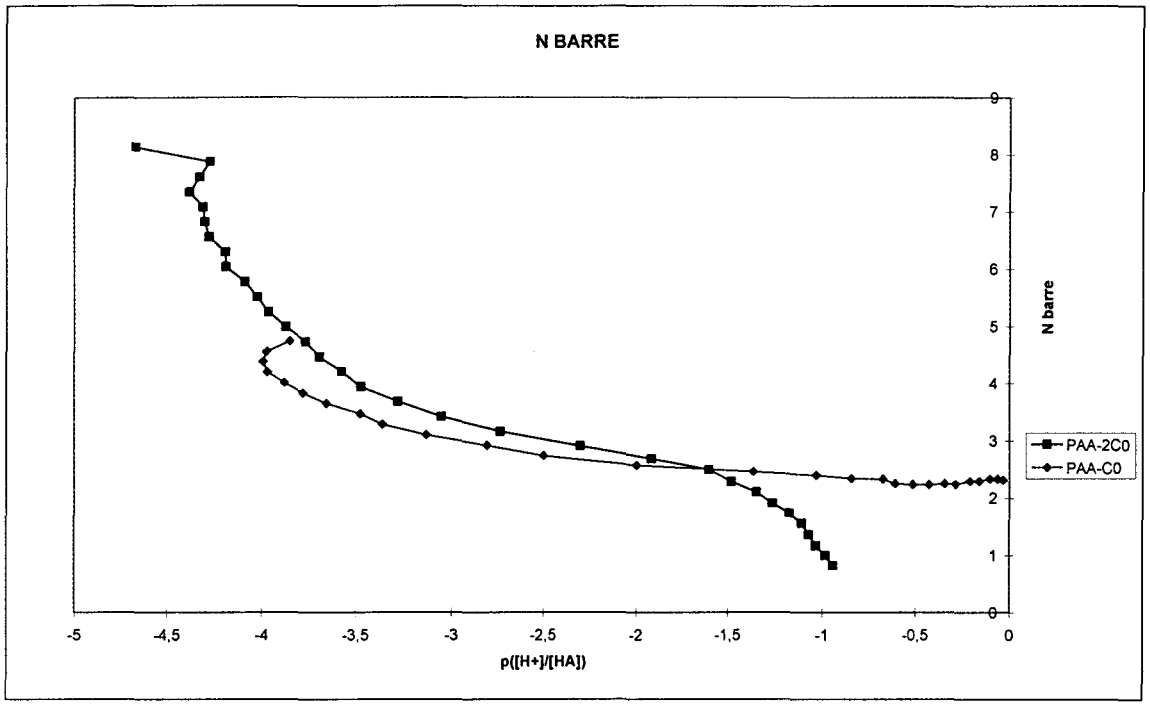



**Figure 66 : N barre pour le vanadium.**

On peut constater que, lors de l'augmentation de concentration du PAA, le plateau de $\bar{n}$ disparaît progressivement. On obtient plus vite des complexes avec un nombre de liaisons polymère – métal plus important. Ceci s'explique par le fait tout d'abord que l'acide est plus fort et que par conséquent, il complexe plus rapidement le métal (plus rapidement ne sous-entend pas ici que le complexe soit plus stable).
Ensuite, le réseau polymère est beaucoup plus enchevêtré. Il en découle qu'un même métal a dans son voisinage proche plus de fonctions acides, donc le nombre de liaisons polymère – métal peut être plus important. Sur nos courbes cela se voit dans la mesure où le plateau de $\bar{n}$ disparaît : le complexe au nombre de liaisons polymère – métal égal au degré d'oxydation du métal n'est plus le plus stable. Les complexes d'ordres supérieurs se forment plus vite.

Il est maintenant intéressant de savoir si ces complexes sont plus stables. Pour les métaux divalents la théorie nous permet d'accéder au calcul des constantes de formation et de stabilité des complexes à partir des courbes de dosages.

On présente dans le tableau 6 les résultats obtenus.

| | | PAA - C0 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| METAL | R | Log B2 | B2 | pK 1/2 | Ka | Log K2 | K2 |
| CUIVRE | 5 | -1,9 | 1,26E-02 | 6,55 | 2,82E-07 | 11,2000 | 1,58E+11 |
| NICKEL | 5 | -3,73 | 1,86E-04 | 6,55 | 2,82E-07 | 9,3700 | 2,34E+09 |
| COBALT | 5 | -3,298 | 5,04E-04 | 6,55 | 2,82E-07 | 9,8020 | 6,34E+09 |
| ZINC | 5 | -3,75 | 1,78E-04 | 6,55 | 2,82E-07 | 9,3500 | 2,24E+09 |
| CUIVRE | | | *1 | | | | 1 |
| NICKEL | | | 1 | | | | 1 |
| COBALT | | | 1 | | | | 1 |
| ZINC | | | 1 | | | | 1 |

| | | PAA - 2C0 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| METAL | R | Log B2 | B2 | pK 1/2 | Ka | Log K2 | K2 |
| CUIVRE | 5 | -2,2 | 6,31E-03 | 6,47 | 3,388E-07 | 10,74 | 5,50E+10 |
| NICKEL | 5 | -4,05 | 8,91E-05 | 6,47 | 3,388E-07 | 8,89 | 7,76E+08 |
| COBALT | 5 | -3,67 | 2,14E-04 | 6,47 | 3,388E-07 | 9,27 | 1,86E+09 |
| ZINC | 5 | -4,19 | 6,46E-05 | 6,47 | 3,388E-07 | 8,75 | 5,62E+08 |
| CUIVRE | | | 2,00 | | | | 2,88 |
| NICKEL | | | 1,49 | | | | 3,02 |
| COBALT | | | 1,68 | | | | 3,40 |
| ZINC | | | 1,97 | | | | 3,98 |

| | | PAA - 5C0 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| METAL | R | Log B2 | B2 | pK 1/2 | Ka | Log K2 | K2 |
| CUIVRE | 5 | -3,24 | 5,75E-04 | 6,08 | 8,32E-07 | 8,92 | 8,32E+08 |
| NICKEL | 5 | | | | | | |
| COBALT | 5 | | | | | | |
| ZINC | 5 | | | | | | |
| CUIVRE | | | 21,88 | | | | 190,55 |
| NICKEL | | | | | | | |
| COBALT | | | | | | | |
| ZINC | | | | | | | |

| | | PAA - 10C0 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| METAL | R | Log B2 | B2 | pK 1/2 | Ka | Log K2 | K2 |
| CUIVRE | 5 | -3,9 | 1,26E-04 | 6,07 | 1,17E+06 | 8,24 | 1,74E+08 |
| NICKEL | 5 | | | | | | |
| COBALT | 5 | | | | | | |
| ZINC | 5 | | | | | | |
| CUIVRE | | | 100,00 | | | | 912,01 |
| NICKEL | | | | | | | |
| COBALT | | | | | | | |
| ZINC | | | | | | | |

* Facteur de division des constantes : Egal à 1 pour C0, par exemple pour le cuivre à 5C0 B2 est divisée par 21,88.

**Tableau 6 : Constantes de formation et de stabilité pour différents métaux, évolution en fonction de la concentration en PAA.**

On constate, au regard de ce tableau, que les métaux restent rangés dans le même ordre (pour les constantes) quelque soient les concentrations du PAA.

Le résultat le plus important est la diminution de la valeur de ces constantes de formation et de stabilité, à un point tel que le calcul de ces constantes devient impossible à partir du PAA-5C0 pour le nickel, cobalt et zinc.
Cette diminution traduit le fait que les complexes sont beaucoup moins stables et qu'ils doivent changer de structure. Il est possible de préciser cette analyse.

Le complexe de PAA-Cuivre R=5 $\alpha$=0,4 pour PAA-C0 et PAA-5C0 a été synthétisé. Il a été ensuite lavé. Une analyse élémentaire et une ATG ont alors été réalisées.

| | PAA-C0-Cu | PAA-5C0-Cu |
|---|---|---|
| % Cu massique | 32% | 56% |
| R réel | 4.98 | 2.30 |

**Tableau 7 : Résultat de l'analyse élémentaire et de l'ATG pour PAA-Cu.**

Elle montre que le comportement du complexe se modifie. Une analyse plus fine de ce résultat sera débattue lors de l'étude des complexes de cérium plus. Il montre cependant que l'augmentation de la concentration du PAA conduit à des complexes plus riches en métal et plus pauvres en polymère (ce qui induit plus de liaisons entre un métal et le polymère, conforme avec $\overline{n}$).

Enfin, nous allons regarder comment évoluent les abaissements de pH en fonction de la concentration de l'acide.

La courbe présentée figure 67 et 68 montre les variations de $\Delta$pH pour PAA-2C0 et PAA-C0 pour les différents métaux (PAA-5CO pour le cuivre).

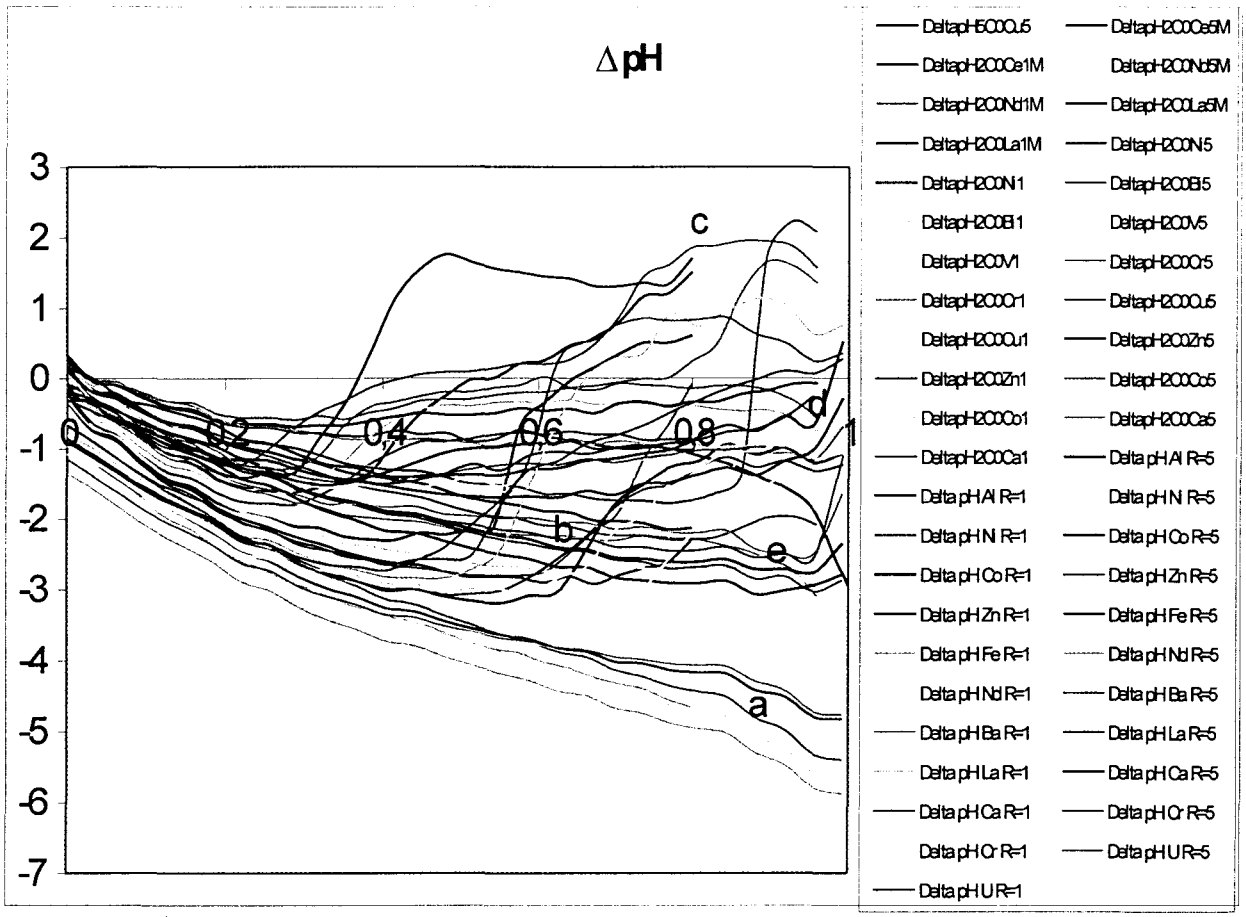



**Figure 67 : ΔpH.**

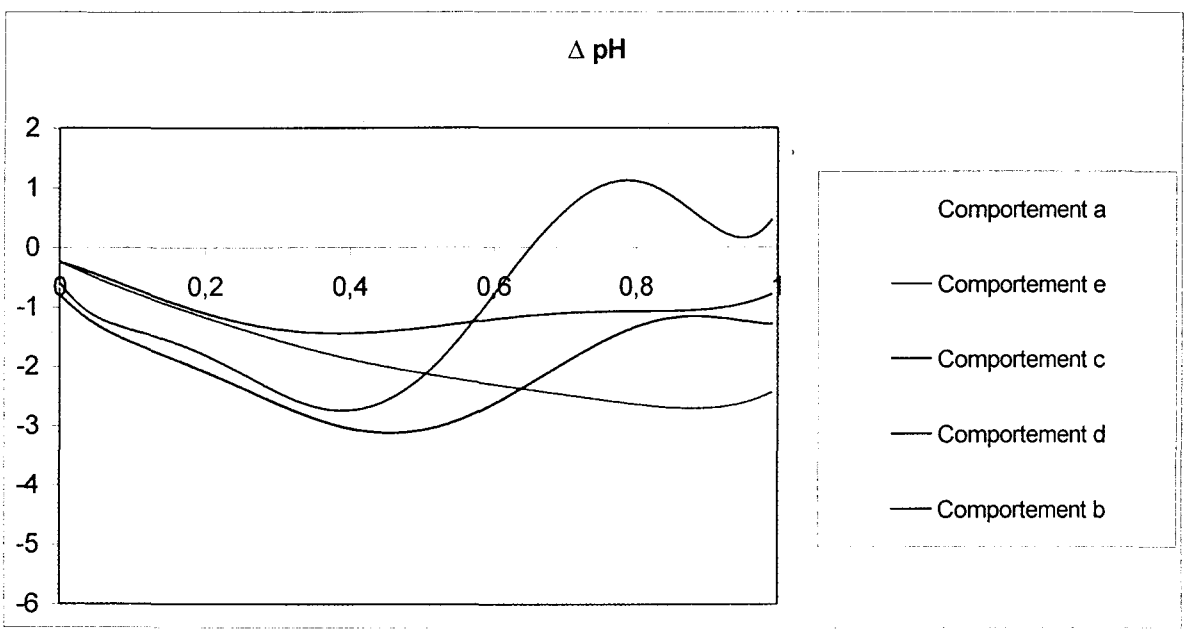



**Figure 68 : Famille de courbes ΔpH.**

La figure 68 présente les différents comportements de manière simplifiée.

L'étude de ces courbes nous permet de définir l'évolution du comportement des métaux en fonction de la concentration du PAA. Les couleurs reprises sont celles de la page 94.

Chrome CLASSE 1

| | R=5 | R=1 |
|---|---|---|
| PAA-C0 | a | a |
| PAA-2C0 | d- | e |
| PAA-5C0 | | |

Bismuth, Vanadium, Fer, Aluminium, Uranium CLASSE 2

| | R=5 | R=1 |
|---|---|---|
| PAA-C0 | b | a |
| PAA-2C0 | b-/d | a |
| PAA-5C0 | | |

Cuivre, Nickel, Baryum, Calcium, Zinc, Cobalt CLASSE 3

| | R=5 | R=1 |
|---|---|---|
| PAA-C0 | d | e |
| PAA-2C0 | c/d | e |
| PAA-5C0 | c | Impossible |

Cérium, Lanthane, Néodyme
CLASSE 4

| | R=5 | R=1 |
|---|---|---|
| PAA-C0 | c | b |
| PAA-2CO | c | b |
| PAA-5CO | impossible | impossible |

**Tableau 8 : Evolution du comportement des métaux vis à vis du PAA en fonction de la concentration en PAA.**

Le comportement de tous les métaux tend vers celui des lanthanides avec une déstabilisation des complexes à partir de $\alpha$=0.5.

*Etude de cas particuliers : (PAA-C0)*

*a) Le Cérium.*

Le cérium est un élément important puisque son oxyde stable $CeO_2$ constitue un catalyseur de choix pour la chimie organique. Il importe dans ce cas d'obtenir l'oxyde à la granulométrie la plus fine possible afin d'avoir la surface spécifique de l'oxyde la plus importante qui soit.

Le cérium représente également le modèle chimique du plutonium. Son étude et la compréhension des mécanismes de complexation, ainsi que sa structure doit permettre la réalisation de complexes mixtes Uranium-Cérium. La réalisation de tels complexes pourra éventuellement être transposée au cas de complexes Uranium-Plutonium permettant d'obtenir de nouvelles céramiques utilisables comme combustibles nucléaires.

L'étude du complexe simple PAA-Cérium va nous permettre d'optimiser le processus de synthèse afin d'aborder dans les meilleures conditions la synthèse de complexes mixtes. Nous ferons ainsi varier, dans notre étude, à la fois le coefficient de dissociation de l'acide, le rapport polymère sur métal, la masse molaire moyenne du polymère.
Nous tenterons également de montrer que le complexe de cérium se présente sous deux formes structurales, pour cela nous modéliserons ces deux formes et montrerons que ces modèles s'appliquent bien à nos résultats.
Enfin de cette étude nous dégagerons des résultats concernant l'oxyde de cérium, à savoir sa température d'obtention, sa granulométrie, … .

- Le Protocole de synthèse.

La mise en œuvre de ce complexe est très simple.

L'étude débutera par la synthèse d'un complexe entre le PAA de masse moyenne 450000 g/mole, de concentration 20g/litre et le trichlorure de cérium heptahydraté dans le rapport théorique R=5 (soit 1,86g de $CeCl_3$ pour 100ml).
Plusieurs échantillons seront préparés. Il sera ajouté à chacun une quantité de soude différente, telle que le coefficient de dissociation de l'acide $\alpha$ soit égal à 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0. (volume de soude 0,5M correspondant : 10ml, 20ml, 30ml, 40ml, 50ml)

La solution ainsi obtenue est agitée grâce à un agitateur magnétique, elle est filtrée puis lavée. Elle est ensuite congelée à –35°C pendant 24 heures et enfin lyophilisée.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche qui sera analysée.

Les résultats potentiométriques ont été donnés dans le début de cette partie, nous n'y reviendrons donc pas. Néanmoins rappelons quelques résultats essentiels :

- Courbe de dosage

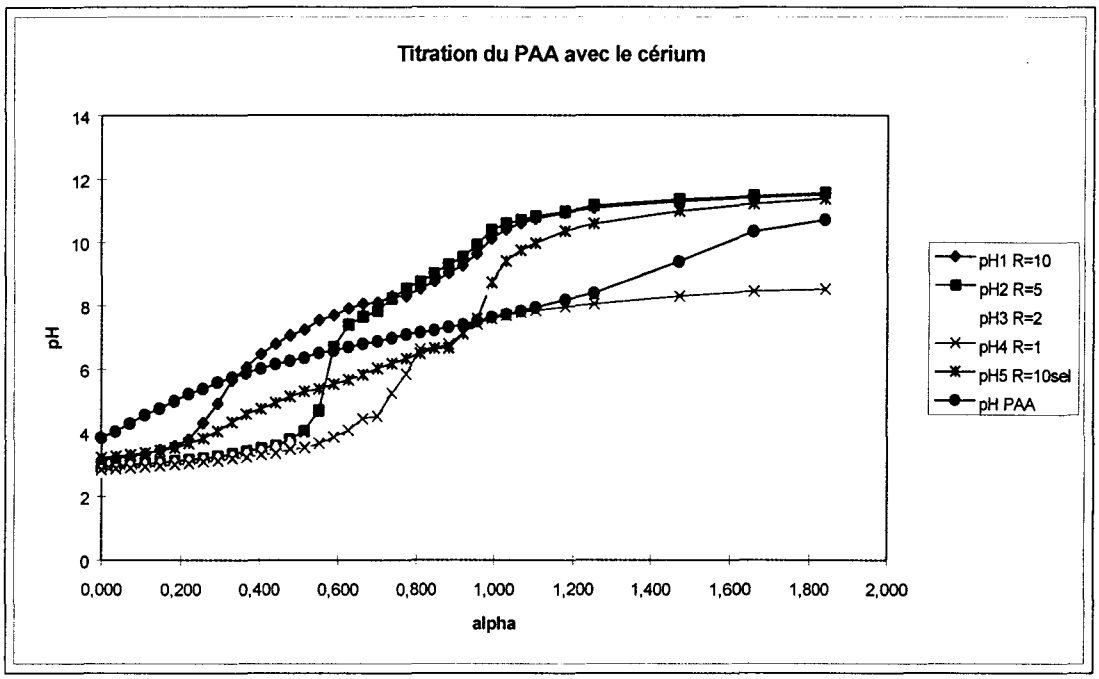



**Figure 69 : Titration PAA-Cérium par la soude.**

- Existence d'un plateau de $\overline{n}$ pour la valeur de 3.

- Pour $\alpha>0,5$ on observe une rupture de la pente du $\Delta$pH. Celle-ci semble indiquer une déstabilisation du complexe existant pour $\alpha<0,5$. Plusieurs théories sont en compétition pour expliquer le mécanisme : solubilisation du complexe, rupture des liens polymère-métal, changement de configuration et de composition du complexe. Nous tenterons par la suite de valider cette dernière assertion.

Différentes études ont été effectuées sur les complexes de cérium préparés par la méthode précédente. Nous présentons les résultats globaux sous forme de tableaux en page suivante.
Les expériences réalisées ont été : l'analyse thermique différentielle, l'analyse de diffraction RX en température, l'analyse infrarouge, l'analyse élémentaire.

La colonne $\alpha=0,4$ dial constitue une expérience supplémentaire, il s'agit, après avoir préparé le complexe PAA-Cérium, R=5, $\alpha=0,4$, de dialyser ce dernier contre l'eau et enfin d'analyser la poudre obtenue.

L'analyse des résultats obtenus nous permettra de montrer l'existence de deux types de complexe et de dégager un premier modèle qui sera affiné par la suite et confirmé par d'autres expériences. Elle nous permettra aussi de définir un optimum en $\alpha$ pour obtenir le complexe le plus proche des prescriptions de concentration théorique.

La masse totale des échantillons avant réaction (PAA+$CeCl_3$) est dans tous les cas de 3,86g.

Note sur les expériences :

- ATG liquide : ATG du résidu à sec de la solution restante après récupération du complexe précipité.
- Perte H IR, pourcentage de H qui ont quitté les fonctions acides du PAA.
- Résistance ohmique des poudres complexes obtenues.
- Masse : masse de produit récupéré.

Le tableau 9 regroupe les différents résultats des analyses réalisées sur les complexes de cérium.

Ratg est calculé grâce aux courbes d'ATG. C'est le rapport réel existant dans le complexe.

$\alpha$ réel est déterminé à partir de Ratg et des courbes, il indique le $\alpha$ effectif du complexe.

La résistance ohmique a été calculée en appliquant une tension électrique de 15 volts à une pastille de complexe de cérium.

L'excès de charge est calculé en considérant la quantité exacte de PAA restant dans le complexe (par ATG) et la quantité de cérium restant également dans le complexe (par ATG). L'excès de charge est calculé comme suit :

3 × nombre de mole de cérium restant – nombre de mole d'acide restant.

Les températures sont directement lues sur la courbe ATG.

| Résultats PAA (450000) - Cérium (III) | | | | | | | | | | Température en °C pour l'ATG | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| α | Ratg | Rir | Ranalyse | Ratg liquide | Perte H IR | Résis(Ω) | Excès charge | α réel | Masse (g) | dérivée eau | palier eau | 2ème dérivée | 3ème dérivée | fin perte PAA | Appa $CeO_2$ |
| 0.2 | 4.10 | 4.92 | | 6.80 | 61% | 0 | équilibre | 0.73 | 1.1873 | 155.97 | 237.20 | 377.47 | 475.56 | 650 | 310 |
| 0.4 | 5.87 | 5.36 | 6.83 | 5.15 | 56% | 0 | équilibre | 0.508 | 2.5440 | 133.76 | 217.75 | 375.97 | 472.92 | 700 | 310 |
| 0.6 | 3.8 | 4.61 | | 1231 | 65% | 2000000 | équilibre | 0.788 | 3.4795 | 147.96 | 256.52 | 376.73 | 473.36 | 650 | 310 |
| 0.8 | 2.45 | 3.53 | 3.45 | 29.31 | 85% | 700000 | 18,03% + | 1+ | 2.2400 | 84.67 | 248.60 | 383 | 420 | 425 | 310 |
| 1.0 | 2.58 | 3.22 | | 14.72 | 93% | 0 | 13,79% + | 1+ | 1.6538 | 99.64 | 228.78 | 341 | 401 | 425 | 310 |
| 0.4 Dia | 9.23 | | | | | 0 | | | 1.2520 | 96.78 | 210.28 | 354.14 | 415.00 trace | 450 | |

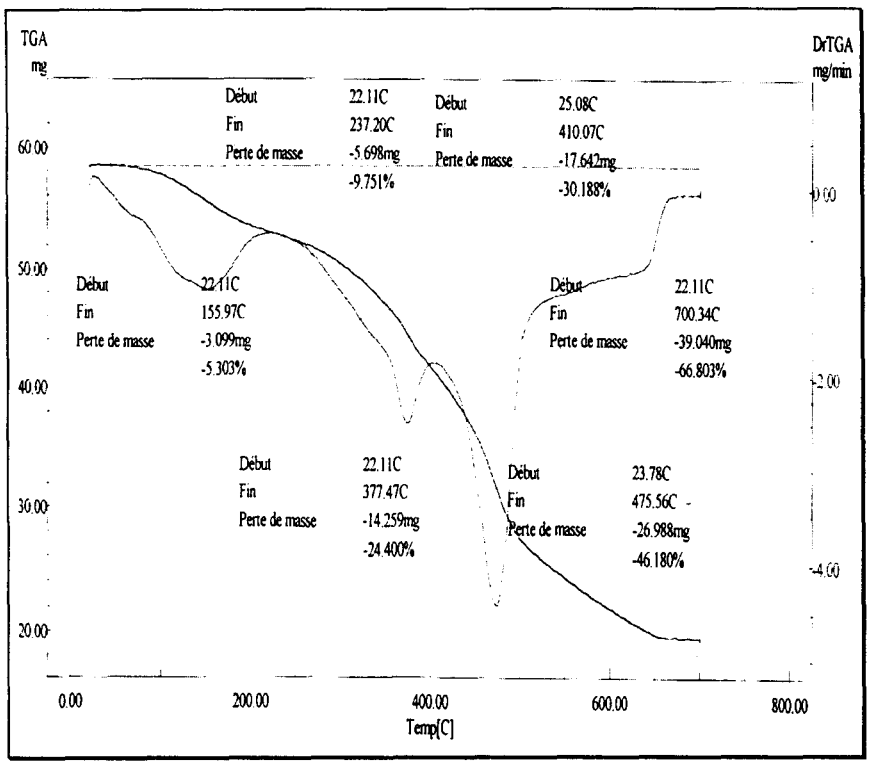
Résultats complémentaires :

- Analyse élémentaire :

| Analyse % en masse | Carbone | Hydrogène | Chlore | Cérium | Sodium | R analyse |
|---|---|---|---|---|---|---|
| α = 0.4 | 33.30 | 4.78 | 1.22 | 18.96 | 0.33 | 6.83 |
| α = 0.8 | 21.53 | 3.62 | 2.50 | 24.25 | 1.00 | 3.45 |

**Tableau 9 : Résultats des analyses réalisées sur le complexe de cérium pour R=5 et en fonction de α.**

ATG : R=5 Alpha = 0.2




ATG : R=5 Alpha = 0.8

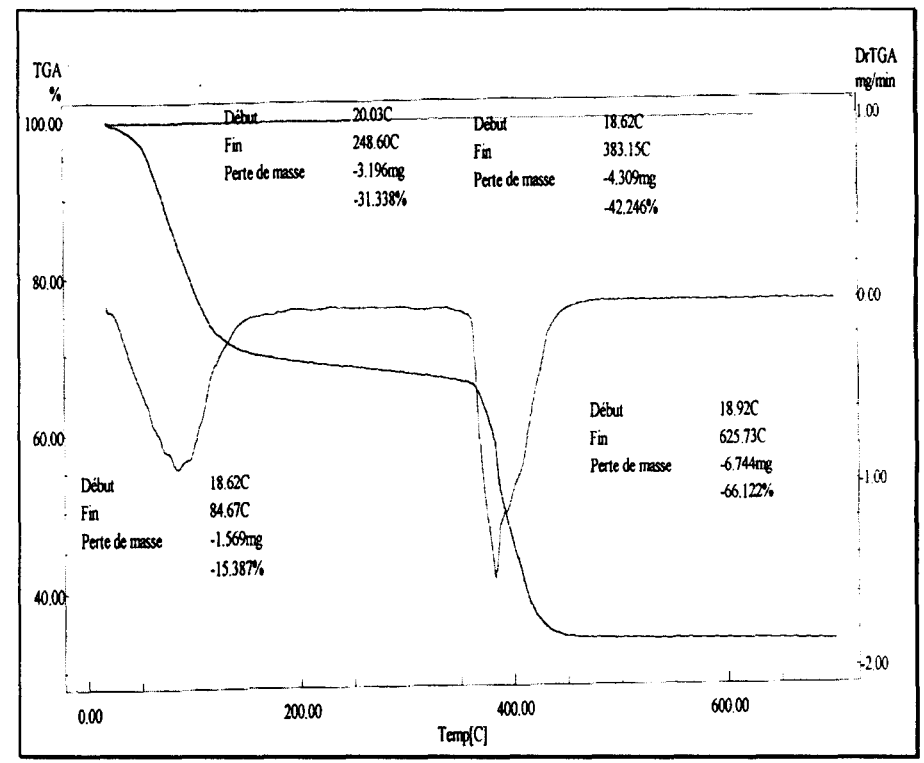



**Figure 70 : Courbes ATG pour le complexe PAA-Cérium**

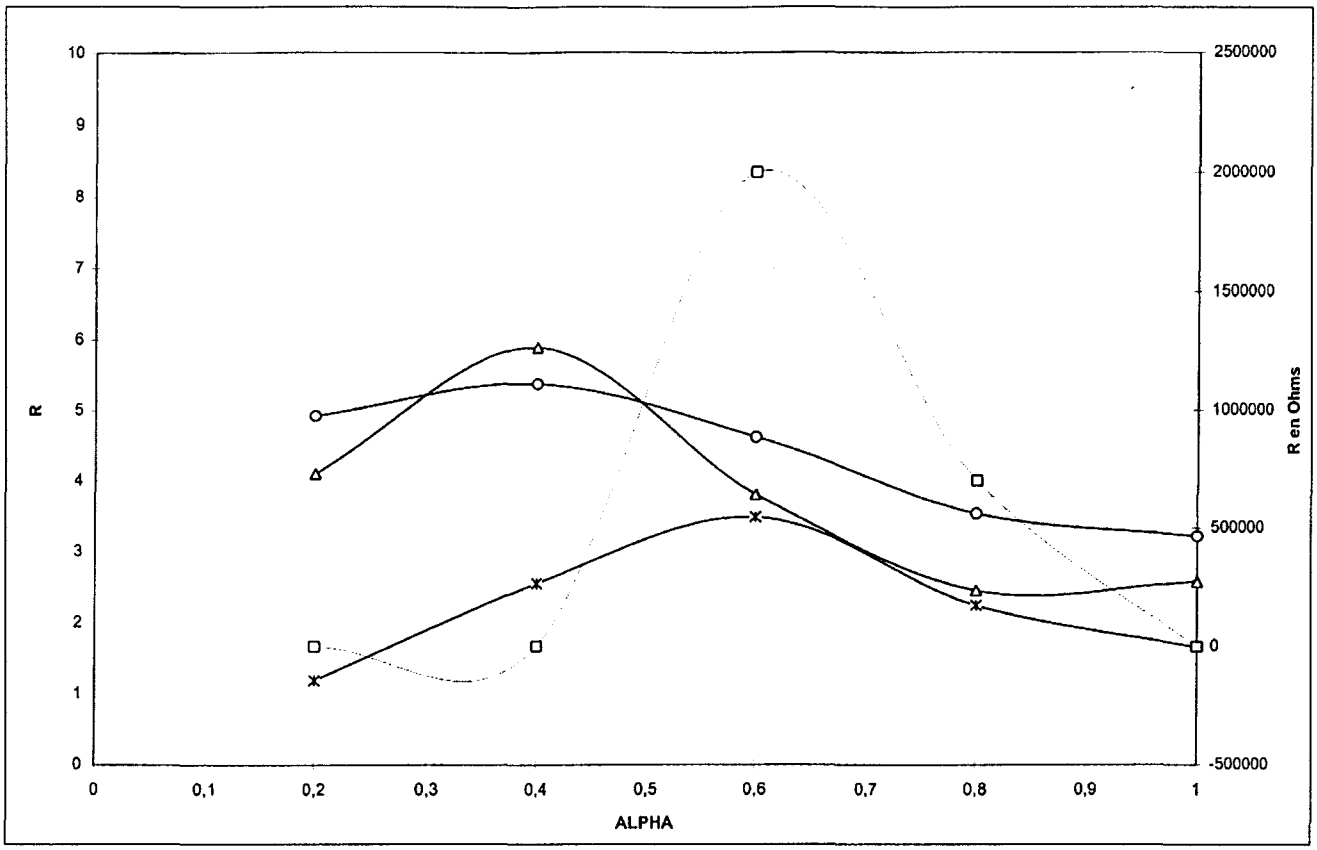



**Figure 71: (Δ)Ratg, (o)Rir, (×)Masse, (□)R(Ω) pour le PAA-cérium R=5 en fonction de α.**

Au regard des résultats présentés ci-dessus, il apparaît qu'il existe deux types de complexes; un au fort alpha (0.8-1) et un au faible alpha (0.2-0.6). Ces deux types se caractérisent par des comportements forts différents, à savoir : forte tenue de l'eau en température (eau fortement liée) et du PAA pour les faibles alpha, le contraire aux forts alpha. Alpha = 0.4 apparaît comme l'optimum, R est le plus proche de R théorique et le alpha réel est voisin du alpha imposé, enfin la masse de complexe récupérée est proche de la masse de produit introduit au départ. Alpha = 0.4 est pour le cérium avec le PAA 450000 et dans le rapport R=5 théorique, le meilleur compromis permettant d'obtenir un complexe contrôlé en composition.

L'analyse de la résistance ohmique des complexes PAA-cérium pour R=5 a été poursuivie afin de tracer la caractéristique courant - tension des complexes.
Le complexe PAA-Cérium est pastillé sous 10 bars, une tension variable continue (0-500V) est appliquée sur les faces de la pastille, le courant est lu à l'aide d'un ampèremètre.
Les résultats sont donnés dans le tableau 10.

| U (Volts) | I (α = 0,2) | I (α = 0,4) | I (α = 0,6) | I (α = 0,8) | I (α = 1,0) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| 20 | 2,00E-08 | 0,00E+00 | 2,00E-04 | 1,25E-06 | 1,00E-08 |
| 50 | 5,00E-08 | 0,00E+00 | 5,00E-04 | 3,40E-06 | 3,00E-08 |
| 70 | 6,00E-08 | 0,00E+00 | 7,00E-04 | 4,60E-06 | 4,00E-08 |
| 100 | 9,00E-08 | 0,00E+00 | 9,00E-04 | 6,20E-06 | 6,00E-08 |
| 120 | 1,00E-07 | 0,00E+00 | 1,10E-03 | 7,20E-06 | 7,00E-08 |
| 150 | 1,20E-07 | 0,00E+00 | 1,30E-03 | 8,10E-06 | 9,00E-08 |
| 170 | 1,30E-07 | 0,00E+00 | 1,50E-03 | 9,10E-06 | 1,00E-07 |
| 200 | 1,60E-07 | 0,00E+00 | 1,70E-03 | 1,04E-05 | 1,20E-07 |
| 220 | 1,70E-07 | 0,00E+00 | 1,90E-03 | 1,14E-05 | 1,40E-07 |
| 250 | 1,90E-07 | 0,00E+00 | 2,20E-03 | | 1,60E-07 |
| 270 | 2,00E-07 | 0,00E+00 | 2,60E-03 | | 1,90E-07 |
| 300 | 2,30E-07 | 0,00E+00 | 2,90E-03 | | 2,20E-07 |
| 320 | 2,40E-07 | 0,00E+00 | 3,10E-03 | | 2,40E-07 |
| 350 | 2,70E-07 | 0,00E+00 | 3,50E-03 | | 2,70E-07 |
| 370 | 2,80E-07 | 0,00E+00 | 3,90E-03 | | 3,00E-07 |
| 400 | 3,10E-07 | 0,00E+00 | | | 3,30E-07 |
| 420 | 3,20E-07 | 0,00E+00 | | | 3,60E-07 |
| 450 | 3,40E-07 | 0,00E+00 | | | 4,00E-07 |
| 470 | 3,60E-07 | 0,00E+00 | | | 4,30E-07 |
| 500 | 3,80E-07 | 0,00E+00 | | | 4,60E-07 |
| R en Ohms | 1,34E+09 | Isolant | 9,90E+04 | 1,96E+07 | 1,06E+09 |
| Epaisseur (m) | 3,27E-03 | 6,61E-03 | 5,59E-03 | 1,04E-03 | 3,59E-03 |
| Diamètre (m) | 1,30E-02 | 1,30E-03 | 1,31E-02 | 1,30E-02 | 1,30E-02 |
| Résistivité (Ωm) | 5,45E+07 | Isolant | 2,39E+03 | 2,50E+06 | 3,91E+07 |

**Tableau 10 : Caractéristique courant - tension pour le PAA-cérium R=5 en fonction de α.**

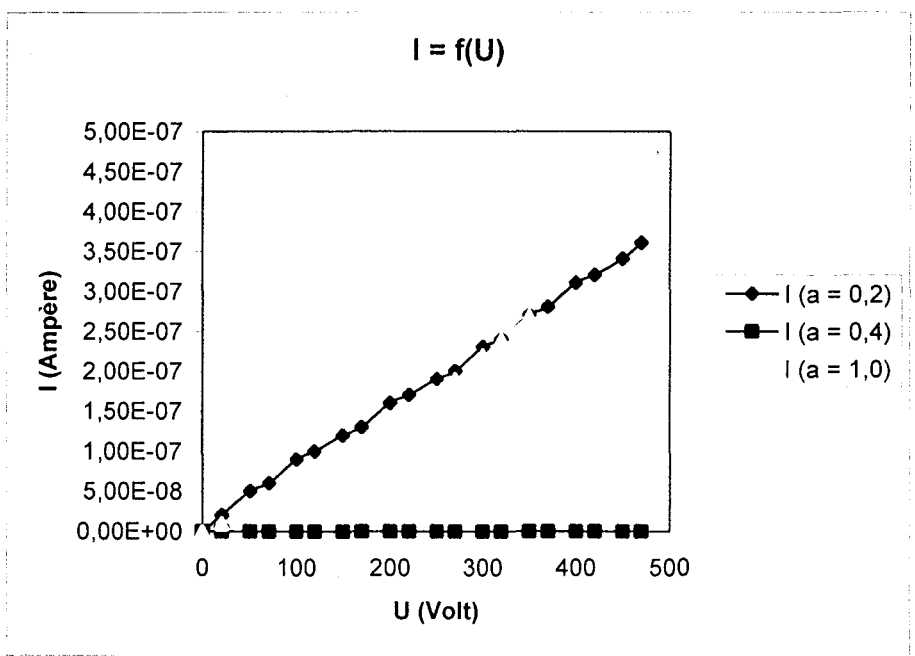



**Figure 72 : Caractéristique courant - tension pour le PAA-cérium R=5 en fonction de α (0,2 ; 0,4 ; 1,0).**

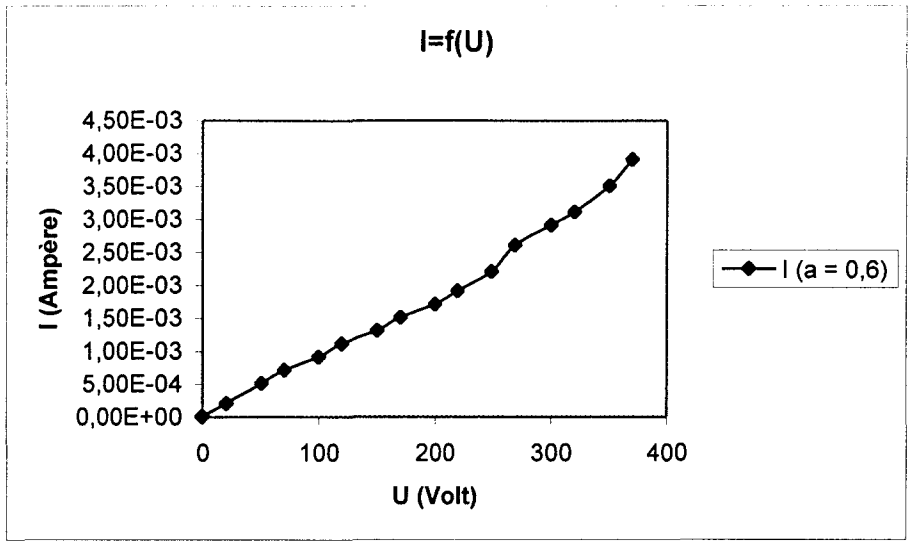



**Figure 73 : Caractéristique courant - tension pour le PAA-cérium R=5 en fonction de α (0,6).**

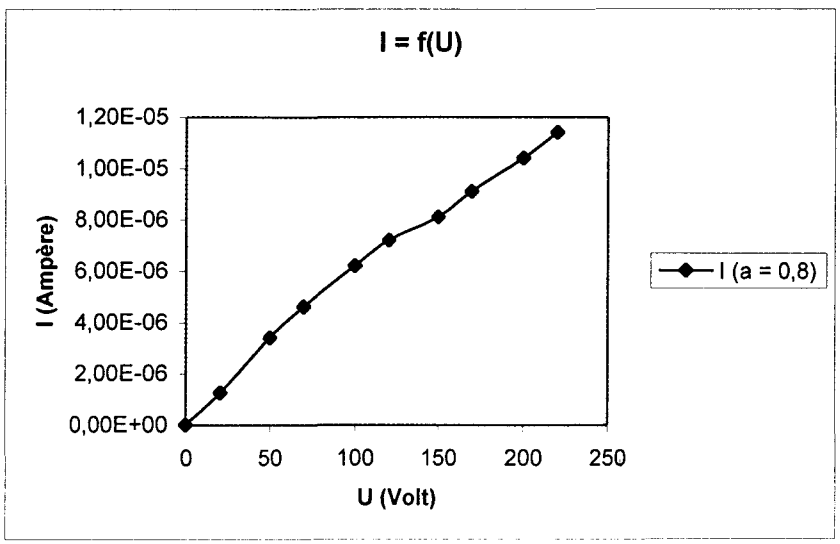



**Figure 74 : Caractéristique courant - tension pour le PAA-cérium R=5 en fonction de α (0,8).**

Nous constatons que les caractéristiques courant - tension sont linéaires de la forme U=RI. Les pastilles se comportent comme une résistance ohmique.
La pastille $\alpha$=0,4 se comporte comme un isolant électrique. $\alpha$=0,4 constitue bien l'équilibre électrique, aucune charge n'est mobile. C'est bien l'optimum. $\alpha$=0,6 représente la résistance maximale. Ce complexe constitue la charnière entre les deux types de complexes. Des charges mobiles existent.

Il est à noter dans tous les cas, l'apparition de $CeO_2$ dés 310°C.

- Diagramme de diffraction X :

Décomposition à 350°C pendant 1 heure.

Décomposition à 750°C pendant 30 minutes.

D'autres facteurs semblent confirmer l'existence de deux types de complexes.

Les différentes courbes ATG des complexes de cérium présentées figure 75 montrent en effet que l'évolution se fait en sens inverse pour les faibles et forts α.

$$0{,}2 \rightarrow 0{,}4 \rightarrow 0{,}6 \rightarrow \text{PAA} \leftarrow 0{,}8 \leftarrow 1{,}0 \leftarrow 0{,}4 \text{ dia}$$

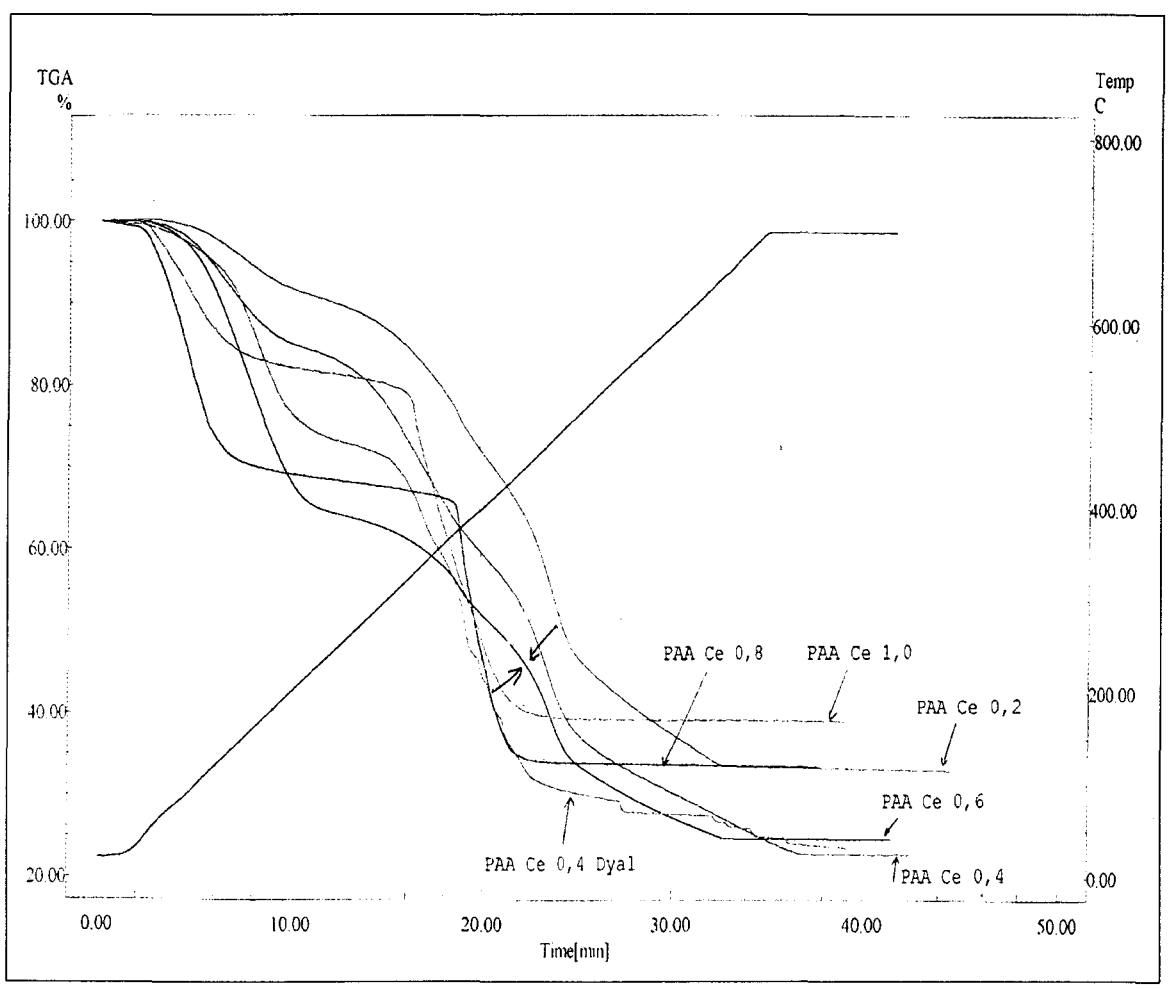



**Figure 75 : ATG, PAA-Cérium R=5, α de 0,2 à 1.**

Nous confirmons ainsi l'existence de deux types de complexes.

Faisons un premier bilan :

L'étude du complexe simple PAA(450000)-Cérium(III) met en évidence l'existence de deux types de complexes : l'un pour les faibles alpha, l'autre pour les forts alpha. Dans les deux cas la géométrie de la macromolécule doit être différente.
L'optimal pour le PAA(450000) au rapport R=5 est $\alpha = 0.4$. Il conduit au complexe le plus proche des prescriptions théoriques.

L'expérience de dialyse sur la PAA-Cérium R=5 $\alpha$=0,4 montre que ce processus permet de passer d'un type de complexe (faible $\alpha$) à un autre type de complexe (fort $\alpha$). En effet les résultats de l'analyse du complexe $\alpha$=0,4 dialysé sont identiques à ceux du complexe de fort $\alpha$.

Afin de préciser l'étude des complexes simples, des modèles ont été synthétisés pour le rapport R=5. Il s'agit du PAA-2000 Ce, PAA-4000000 Ce, Acide oxalique (126g/mol) Ce, et Acide citrique (210g/mol) Ce.
L'étude de ces modèles doit nous permettre de préciser la conformation du polymère mais également de définir la masse optimale que doit avoir le PAA pour obtenir les complexes de composition la plus voisine possible des compositions théoriques.

Nous présentons maintenant ces résultats.

- Les modèles :

On présente dans le tableau 11 les principaux résultats.

| Acide | α | Ratg | Ratg liquide | Excès charge | α réel | Masse (g) | dérivée eau | palier eau | 2ème dérivée | 3ème dérivée | Fin perte acide | Apparition $CeO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| oxalique | 0.4 | 1.64 | | 45% | 1+ | 2.90 | 160 | 248 | 292 | 334 | 350 | 330 |
| oxalique | 0.8 | 1.63 | | 45% | 1+ | 2.85 | 155 | 293 | 293 | 335 | 350 | 330 |
| citrique | 0.4 | 2.10 | | | | 2.72 | 102 | 209 | 259 | 332 | 390 | - |
| citrique | 0.8 | 2.75 | | | | 0.035 | 147 | 232 | 345 | - | 420 | 350 |
| PAA-2000 | 0.4 | 4.86 | 6.98 | équilibre | 0.62 | 1.88 | 126 | 210 | 349 | - | 550 | **230** |
| PAA-2000 | 0.8 | 2.75 | 5.66 | 7.41 | 1+ | 0.66 | 148 | 246 | 334 | 454 | 550 | **230** |
| PAA-450000 | 0.4 | 5.87 | 5.36 | équilibre | 0.508 | 2.544 | 133.76 | 217.75 | 375.97 | 472.92 | 700 | 310 |
| PAA-450000 | 0.8 | 2.45 | 3.53 | 18.03 | 1+ | 2.240 | 84.67 | 248.60 | 383 - 420 | | 425 | 310 |
| PAA-4000000 | 0.4 | 6.12 | 4.13 | équilibre | 0.49 | 2.33 | 124 | 201 | 343 | - | 490 | 350 |
| PAA-4000000 | 0.8 | 2.23 | 5.14 | 25.48 | 1+ | 1.54 | 125 | 250 | 395 | - | 490 | 350 |

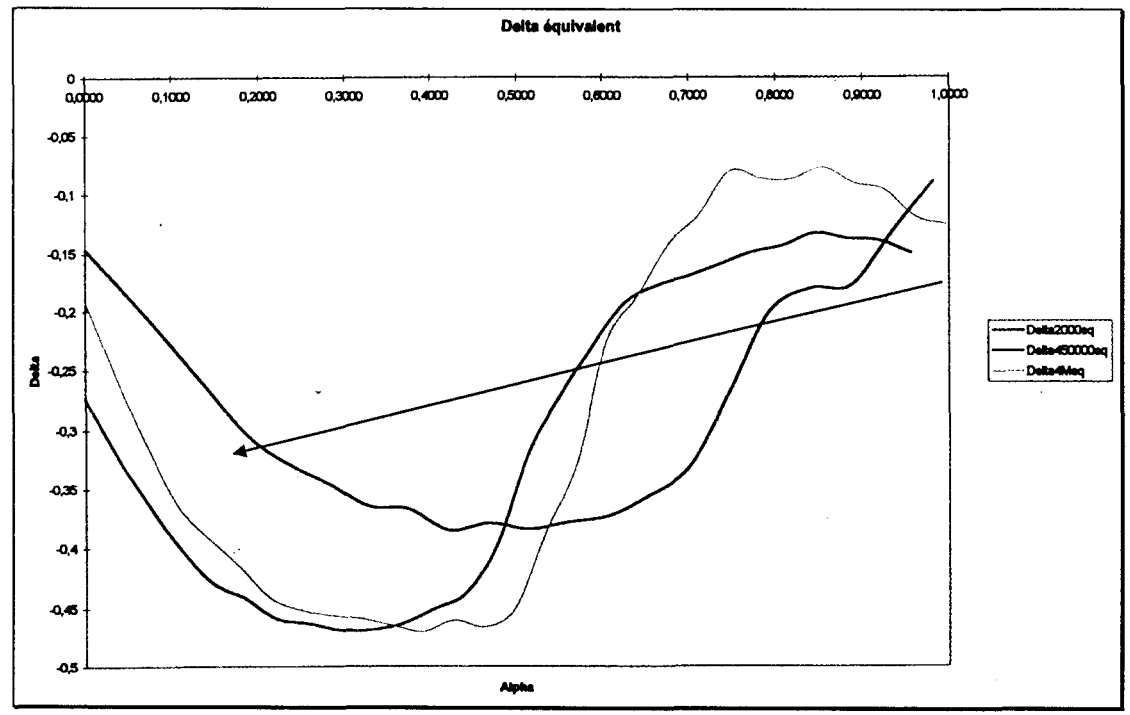



**Tableau 11 : Modèle des complexes de cérium**

Le comportement des acides de faible masse (citrique-oxalique), quelque soit la valeur de $\alpha$, est semblable au comportement du PAA au fort alpha. En effet un acide simple ne peut être que non ionisé ou totalement ionisé, il lui correspond donc le PAA totalement ionisé.
En comparant les PAA entre eux on constate, que la température d'apparition du $CeO_2$ est la plus basse dans le cas du PAA-2000. Néanmoins pour l'obtention de complexes contrôlés (dans l'optique de réaliser des complexes mixtes, il faut pouvoir contrôler R), le PAA (450000) est nettement meilleur. Il a d'ailleurs le plus fort abaissement de pH avec le cérium.

Cliché de diffraction PAA-2000 Ce (210°C).

- Bilan général du Cérium :

Le PAA-450000 présente un double comportement :
- faible $\alpha$ : ($<0.6$)
- fort $\alpha$ : ($>0.6$)

On distingue un certain nombre de propriétés :

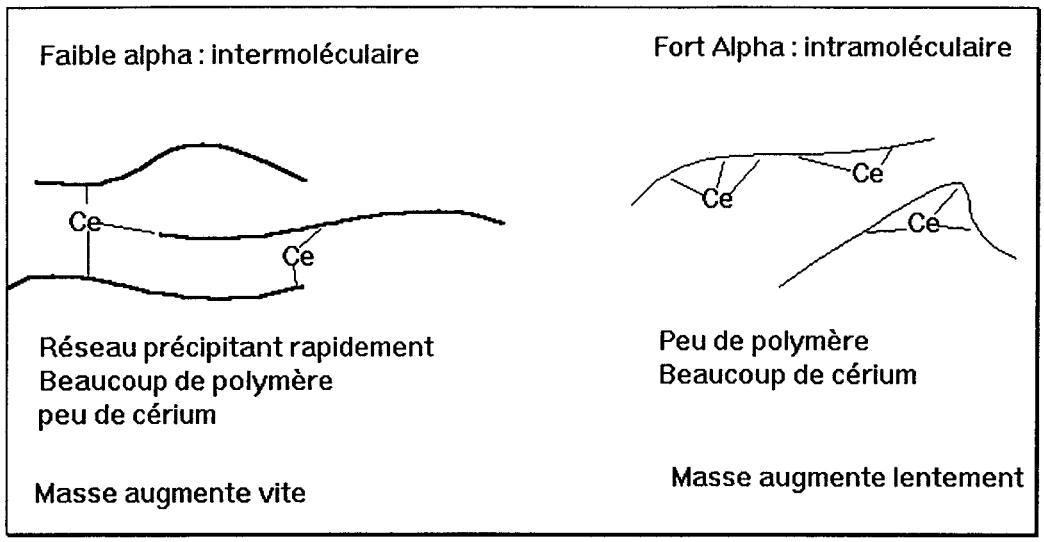
| | | |
|---|---|---|
| Faible $\alpha$ | Forte tenue thermique du PAA | optimum $\alpha = 0.4$ |
| | R proche de R théorique | |
| | Masse forte | |
| | forte tenue de l'eau en température | |
| Fort $\alpha$ | Faible tenue thermique du PAA | |
| | R faible | |
| | Masse faible | |
| | Faible tenue de l'eau en température | |
| $\alpha \in [0.6,0.8]$ | Phase de transition | Résistance ohmique existante |

**Tableau 12 : Bilan : les deux types de complexes PAA-Cérium.**

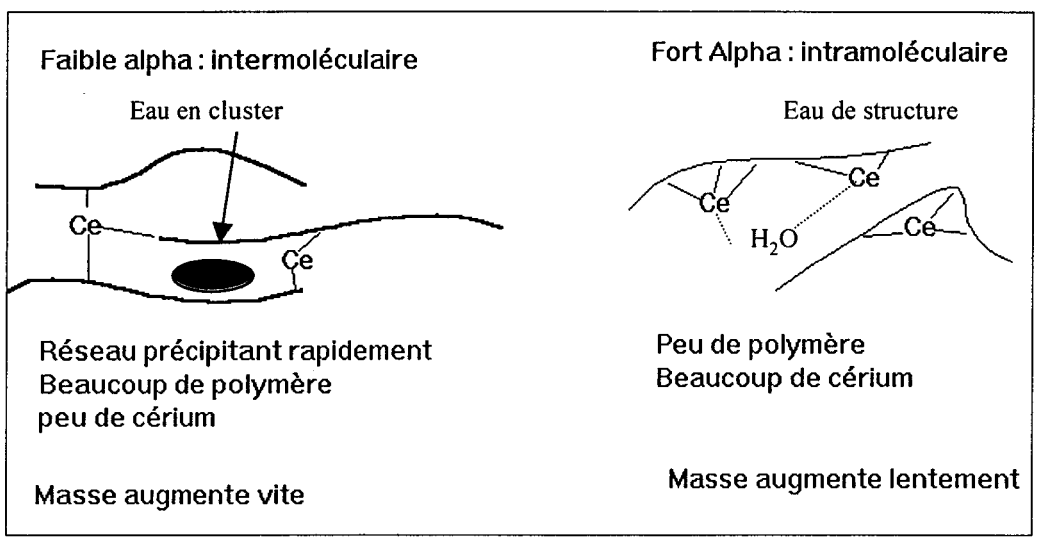
Le PAA-450000 présente deux complexes de nature différente.
- Au faible $\alpha$, on récupère beaucoup de complexe, peu chargé en cérium (précipite très vite)
- Au fort $\alpha$, on récupère peu de complexe fortement chargé en cérium.

Ces deux comportements semblent liés aux taux de liaisons intermoléculaires et intramoléculaires entre le métal et le polymère.

On peut ainsi proposer un premier modèle :



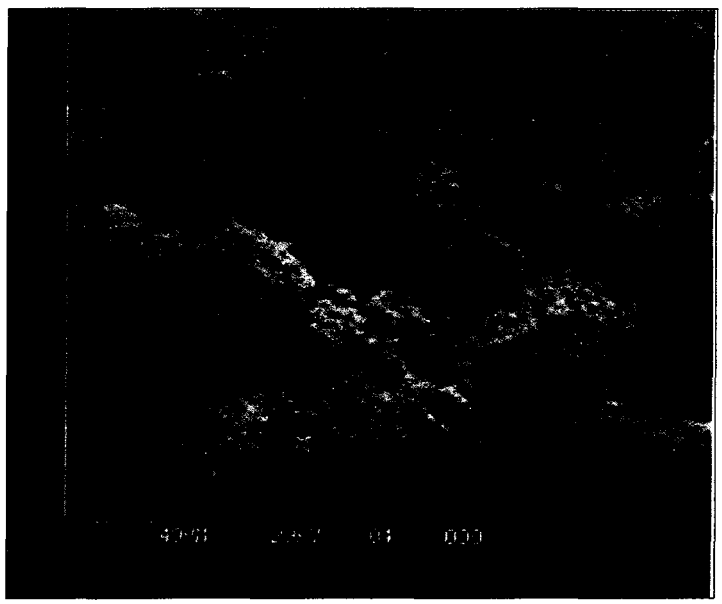

Cependant l'expérience sur la dialyse montre que l'eau joue un rôle important, il est possible de modifier le modèle de la façon suivante :



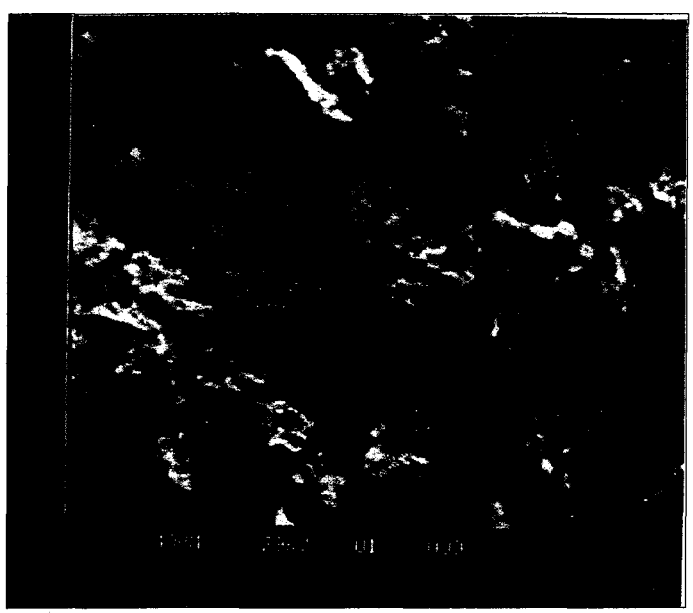

Ce modèle souligne bien l'importance de l'eau. A faible α, l'eau se présente sous forme de clusters, fortement associée au cérium, emprisonnée dans l'enchevêtrement macromoléculaire et dans son réseau pseudo réticulé grâce au cérium. Le départ de cette eau se fera à haute température sans dégât majeur pour la structure du complexe. Au fort α, l'eau apparaît comme une eau structurale, entrant en jeu dans la stabilisation du complexe. Son départ à basse température (l'eau est moins retenue que dans un cluster) entraînera la désagrégation rapide du complexe.
L'expérience de dialyse effectuée précédemment confirme ce modèle. En effet il souligne dans son résultat qu'une dialyse d'un complexe de cérium faible α contre l'eau conduit à un complexe fort α.

Il est clair, en effet, que si l'on dialyse le modèle faible α contre l'eau, on va entraîner la destruction des clusters. La thermodynamique nous rappelle que le potentiel de l'eau dans un cluster est supérieur au potentiel de l'eau libre. Par conséquent si on dialyse ce système de cluster dans l'eau, la mise en équilibre du potentiel chimique va entraîner la migration d'eau extérieure dans le cluster, jusqu'à ce que ce dernier soit d'une taille telle qu'il provoque la rupture des liaisons cérium-PAA. Il détruit ainsi le réseau pseudo-réticulé et transforme un système de type faible α en un système de type fort α.

Des photographies en microscopie électronique à balayage confirment ce modèle. La figure 76 montre deux complexes, l'un α=0,4, l'autre α=0,8.



α = 0,4.



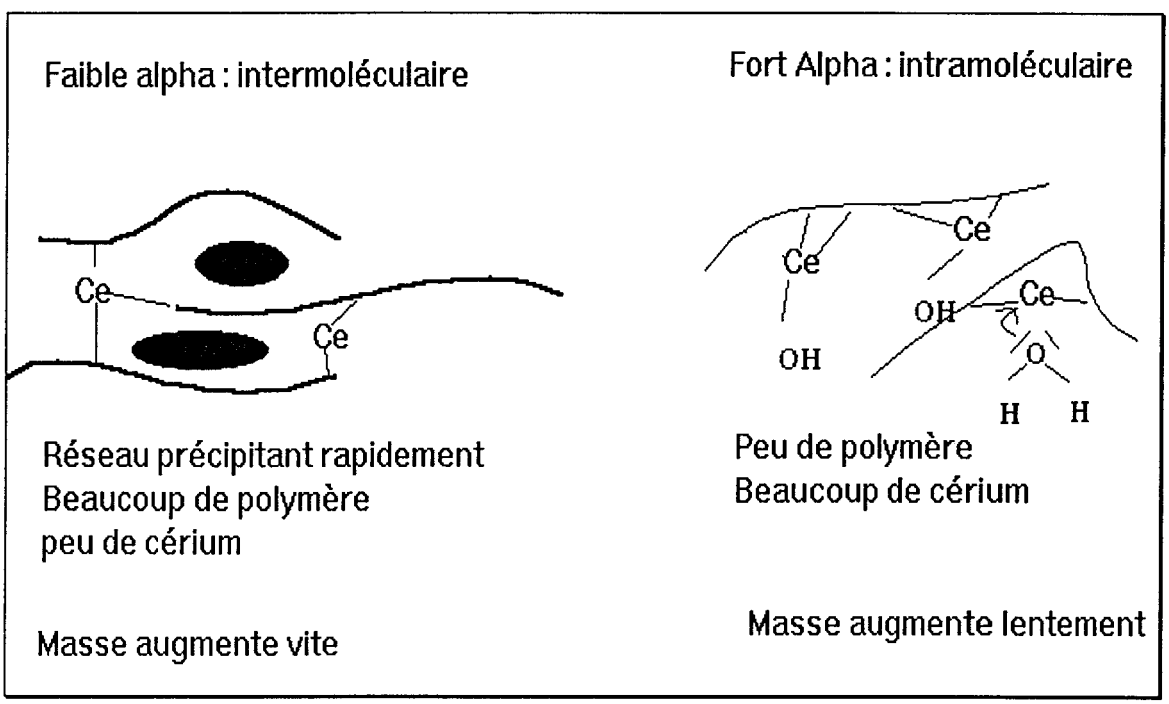
α = 0,8.

**Figure 76 : Complexe PAA-Cérium vu par MEB.**

On observe sur la première photographie la forme globulaire du complexe, indiquant ainsi un système réticulé enfermant des clusters. Sur la seconde photographie, on observe un système en plaquettes correspondant à un réseau linéaire. On vérifie également au regard de ces photographies qu'il existe bien une modification structurale.

Néanmoins notre modèle ainsi présenté répond encore mal à un résultat important. Il s'agit de l'excès de charges (+) existant au fort α. Cet excès de charges positives théoriques (il est calculé en décomptant le nombre total de fonctions acides présente (par ATG), comparé au nombre de charges (+) portées par le cérium) ne peut s'expliquer que par la présence de fonctions $OH^-$ (provenant de l'hydrolyse de l'eau) ou $OH_2$ fixées sur le cérium. En effet le taux d'impuretés mesurées par analyse élémentaires (type $Cl^-$) ne permet pas de rétablir l'équilibre de charges. La présence des groupes $OH^-$ d'un point de vue théorique peut s'expliquer par la diminution du pKa de l'eau. Le pKa de l'eau libre est de 14. L'influence du métal sur l'eau peut entraîner une diminution de ce pKa. La liaison OH est alors affaiblie. L'eau s'ionise donc à plus bas pH.

Nous allons donc présenter un modèle amélioré des complexes.




Ce type de modèle permet d'expliquer les résultats obtenus. Il nous reste alors à justifier la présence des groupements $OH^-$. Pour cela l'expérience suivante à été réalisée.

Elle consiste à dialyser un complexe de fort α (0,8) contre l'eau pour le premier échantillon et contre NaF pour un second échantillon. Il faut rappeler que $F^-$ se fixe préférentiellement sur le cérium par rapport à $OH^-$ [28]. Nous nous sommes proposés de suivre la dialyse par potentiométrie (pH de la solution extérieure : eau pure ou eau NaF au départ). En fin d'expérience une analyse élémentaire des complexes obtenus sera réalisée.

- Résultat de l'analyse élémentaire : PAA-cérium dialyse contre …

| | Ce | F | C | O | Cl | H |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eau | 25,00% | 0,00% | 21,00% | 37,00% | 1,00% | 4,30% |
| NaF | 24,00% | 14,00% | 20,50% | 25,00% | 0,90% | 3,50% |

**Tableau 13 : Analyse élémentaire complexe PAA-cérium $\alpha$=0,4.**

Les résultats du tableau 13 montrent clairement que $F^-$ vient remplacer $OH^-$ sur le cérium, toutes les autres espèces restant inchangées.
Notre modèle se confirme bien.
L'étude potentiométrique dans le temps va permettre d'en préciser le mécanisme (figure 77).

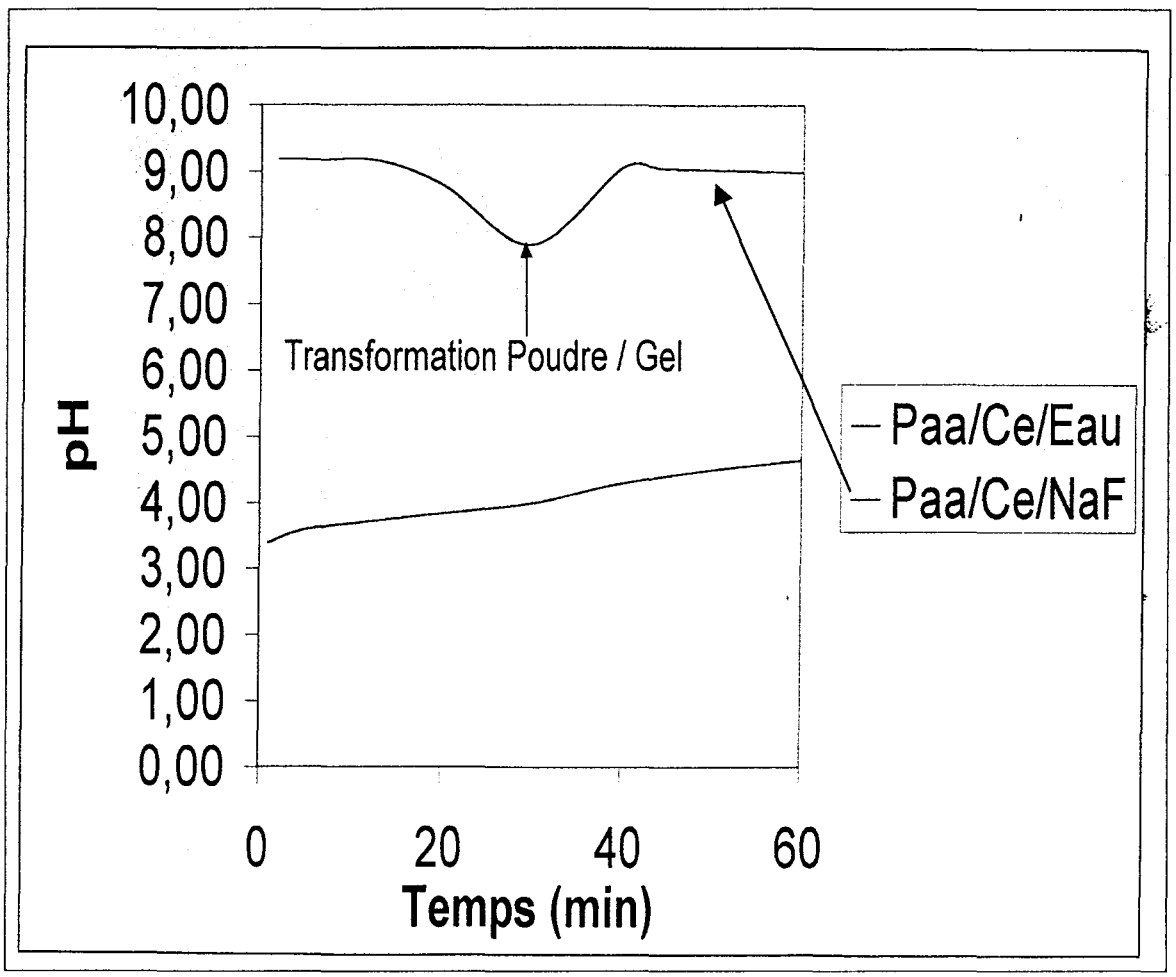



**Figure 77 : Etude potentiométrique de la dialyse.**

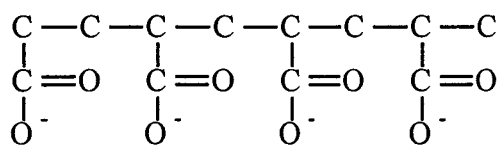
Le mécanisme peut s'interpréter de la façon suivante :
Dans un premier temps le pH diminue, cela correspond à l'entrée de $F^-$ à l'intérieur de la membrane de dialyse ($F^-$ est une base faible, son départ entraîne l'acidification du milieu) par phénomène osmotique. Ensuite, dans un deuxième temps, $F^-$ s'échange avec $OH^-$ sur le

complexe (pallier). Enfin le pH extérieur remonte, avec la sortie de $OH^-$ de la membrane par phénomène osmotique.

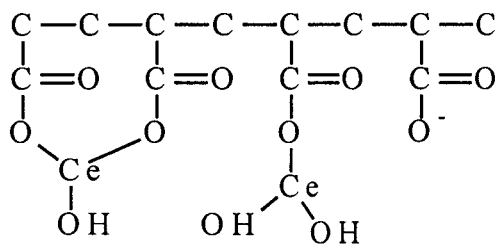
Les différentes expériences justifient notre modèle.
D'ailleurs il permet d'expliquer alors facilement le point que nous avions remarqué dans l'étude des ΔpH, à savoir que pour les complexes des lanthanides à fort α, le pH du complexe devenait plus basique que le pH du PAA seul. En effet, au regard du modèle du complexe, on voit que l'on transforme, en passant du faible α au fort α, un polyacide en une pseudo polybase plus basique que la base conjuguée du PAA car pouvant contenir plus de fonctions basiques ($OH^-$).
En considérant le cas fort α, tous les groupements $COO^-$ sont liés à un cérium qui lui peut contenir jusqu'à 2 groupements $OH^-$ et au minimum un (vu l'excès de charge (+)). Par conséquent il est clair que le pH sera au minimum au moins aussi basique que pour le PAA seul.

Modèle :

Les hydrogènes ne sont pas représentés



PAA seul pH basique



PAA-cérium pH basique

Avant d'en finir avec cette partie théorique concernant le cérium, il est intéressant, afin de mieux comprendre les mécanismes de décomposition thermique du complexe, d'étudier le processus de dégradation du PAA.

Gurkaynac et al. [9] propose plusieurs mécanismes en fonction du pH. Ces mécanismes correspondent bien à nos courbes d'ATG.

Mécanisme

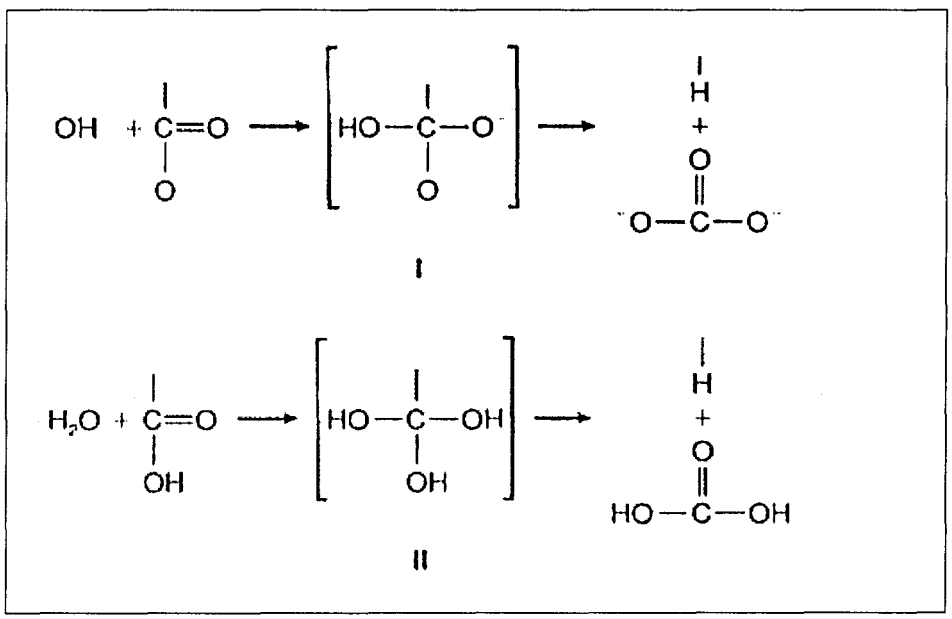



**Figure 78 : Mécanisme de dégradation thermique du PAA, I milieu basique, II milieu acide.**

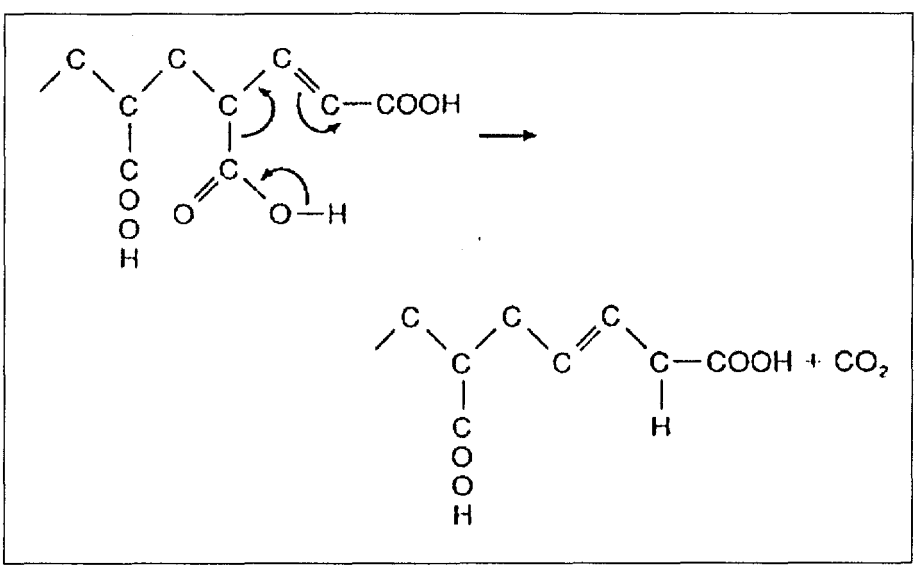



**Figure 79 : Autre mécanisme possible, milieu acide (I et II sont majoritaires).**

Analyse des résultats :

Les complexes de cérium obtenus par cette voie de synthèse ont été dégradés thermiquement en température.

Pour le PAA-450000, la température d'apparition de $CeO_2$ est de 310°C. Ce PAA constitue le meilleur compromis en ce qui concerne la composition des produits finaux (ils sont identiques aux prescriptions théoriques).
Un PAA de masse plus faible reste idéal pour les complexes simples (sans besoin d'autocontrôle chimique), il permet d'obtenir l'oxyde de cérium dés 230°C.

Les clichés de diffraction ont été présentés plus haut.

Une analyse granulométrique a été réalisée sur le composé R=5 : $\alpha$=0,4 : T=350°C.

Figure 80 (temps court – 10 minutes)
Figure 81 (temps long – 1 heure)

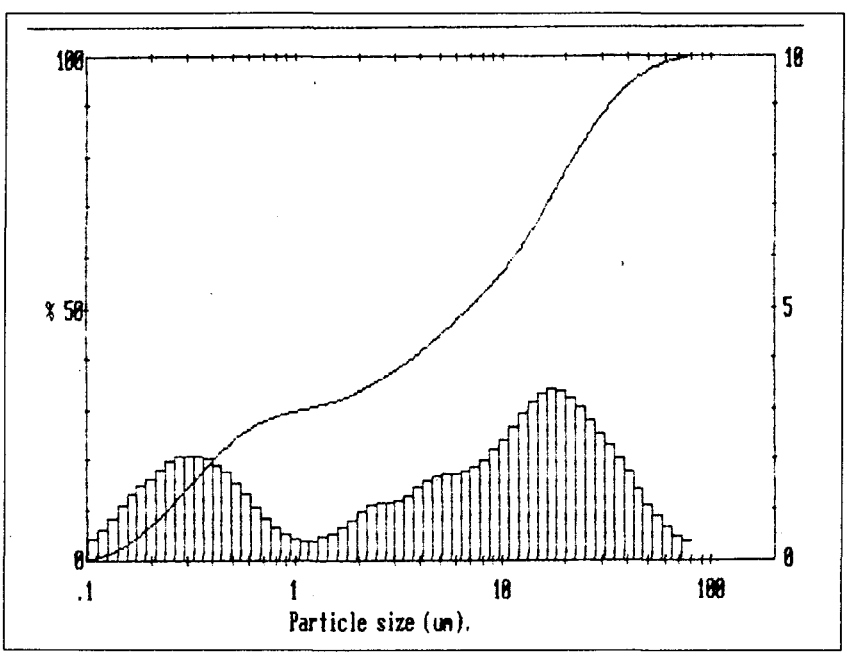



**Figure 80 : Granulométrie, temps de repos court.**

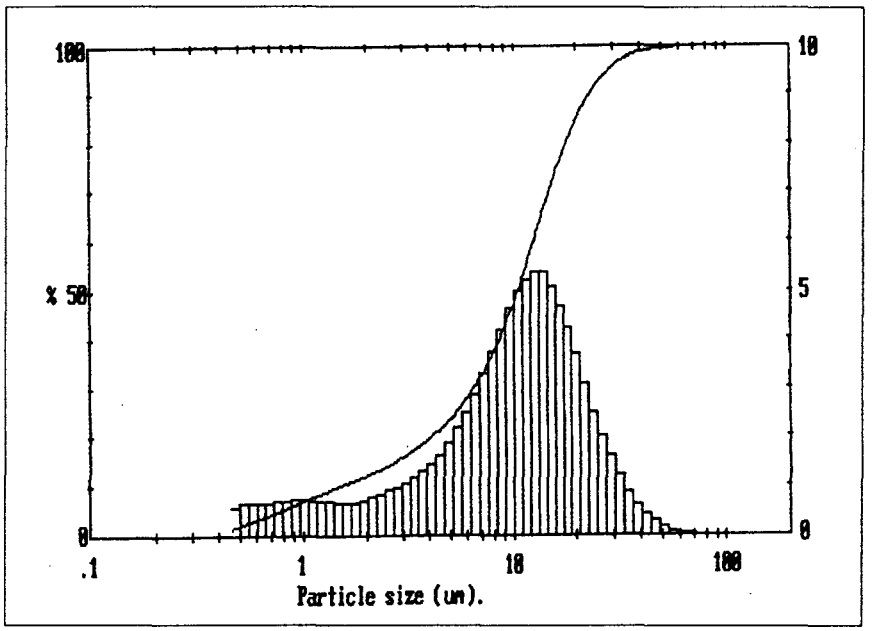



**Figure 81: Granulométrie, temps de repos long.**

L'analyse granulométrique montre une taille moyenne de grains de l'ordre de 0,5 microns. Il faut constater que ces grains s'agrègent très rapidement dans le temps. Néanmoins cette granulométrie n'est que la granulométrie apparente qui correspond déjà à une agglomération importante des grains plus fins. Le BET indique plutôt une granulométrie de l'ordre de 2nm (en cours de confirmation par MET).

La surface spécifique mesurée à 66,8m²/g par méthode d'absorption de gaz sur un Sorptomatic 1990, confirme la faible taille des grains (figure 82).

Dans ses travaux, Dong *et col.* obtiennent à 350°C une surface spécifique de 60m²/g [8].

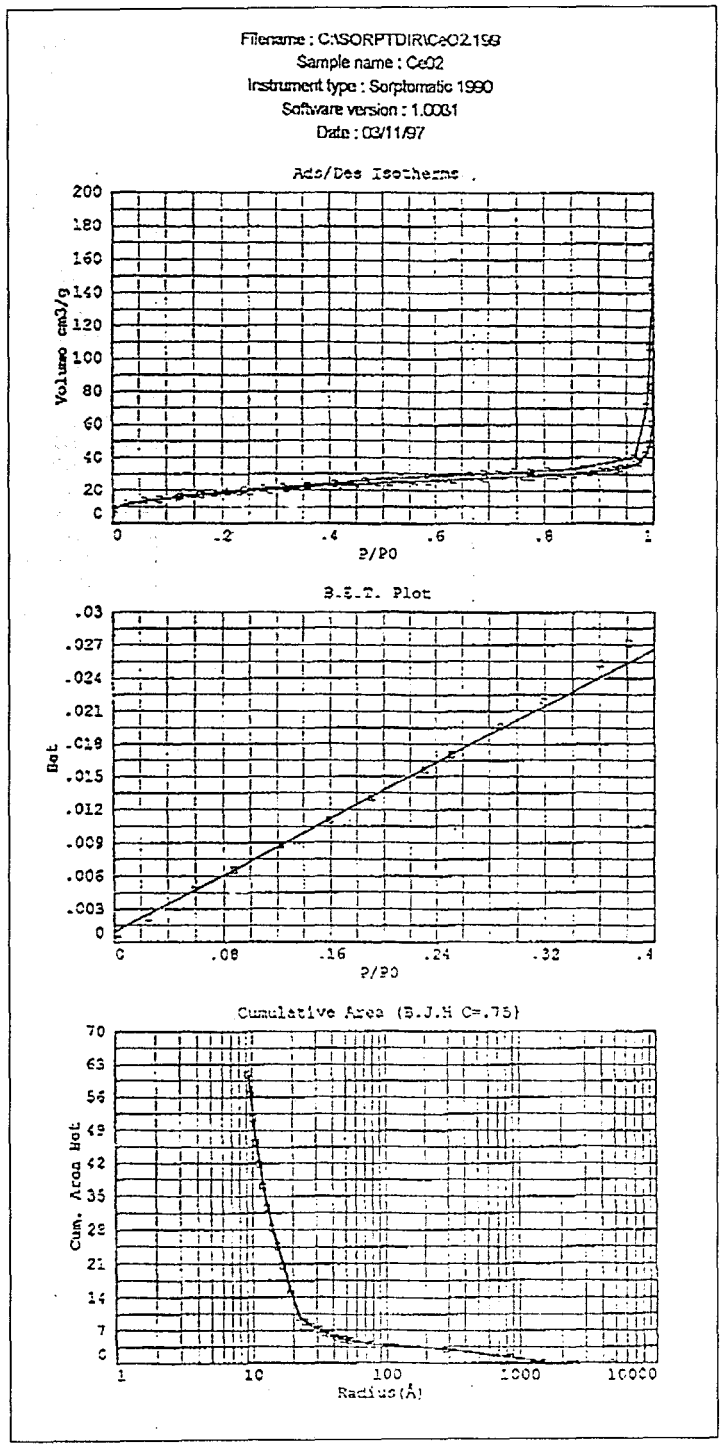



**Figure 82 : Mesure de la surface spécifique.**

Pour conclure cette partie consacrée au cérium revenons sur les résultats de la page 109 au sujet du cuivre.

Ces résultats montraient que l'augmentation de la concentration du PAA avait pour effet d'augmenter la quantité de cuivre dans le complexe et de diminuer la quantité de polymère.

Il apparaît ici clairement que le cuivre complexé à un PAA-5C0 se comporte comme le cérium complexé au PAA-C0.

L'augmentation de concentration du PAA a en fait le même effet que la modification du rapport R mais beaucoup plus rapidement.

Cette augmentation de concentration favorise les complexes à deux structures (fort et faible $\alpha$).

Le comportement des différents métaux est progressivement déplacé vers celui des lanthanides.

*b) Le Bismuth.*

Le bismuth est un élément important puisqu'il entre dans la composition de nombreuses céramiques supraconductrices et des composés BiMEVOX (Bismuth, métal, Vanadium oxyde) dévelopés au LCPS comme membranes séparatrices de l'oxygène.
Sa préparation est identique à celle du complexe de cérium.

Son étude en tant que complexe simple nous a permis de conforter notre théorie sur le lien entre les abaissements de pH et les constantes de formation et de stabilité des complexes. Concernant la modélisation de la structure, il est clair que le bismuth est plus complexe que le cérium.
En effet, pour le cérium, quelque soit le rapport R, il existe toujours deux types de complexes. Pour le bismuth, en fonction du rapport R, il va exister un ou deux types de complexes.

Les courbes de dosage montrent cette différence.

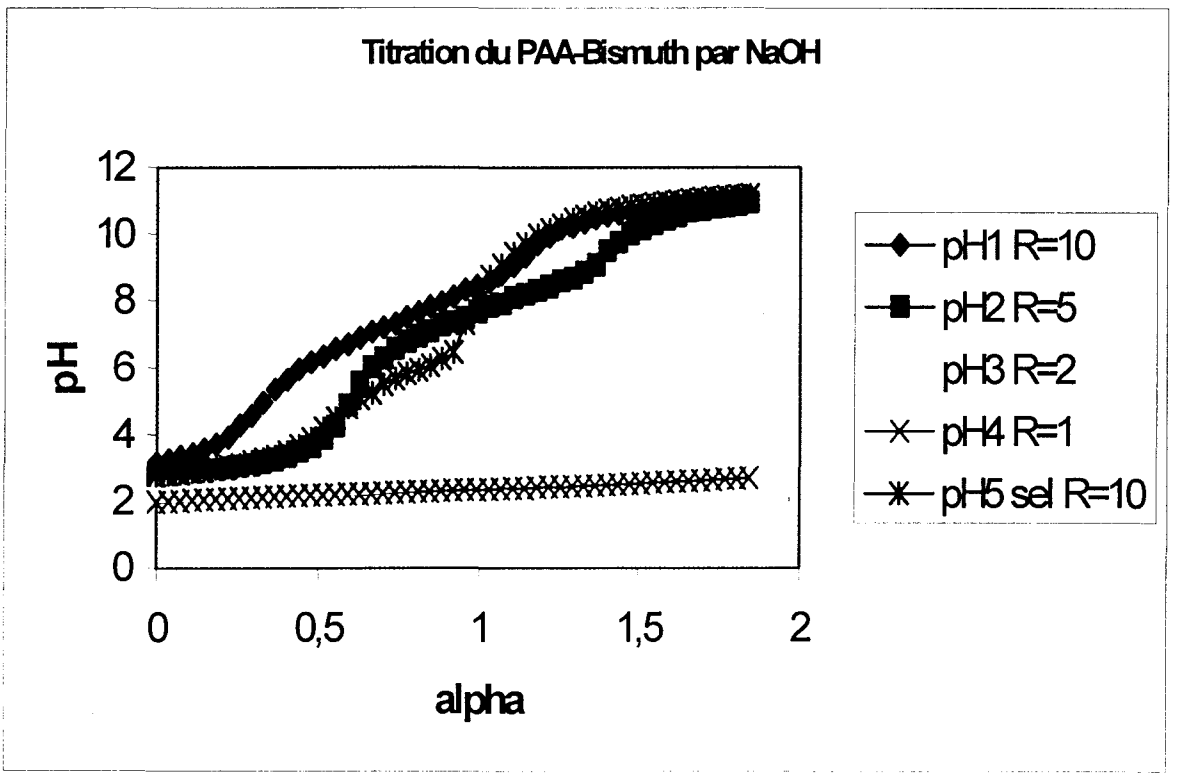



**Figure 83 : Dosage PAA-Bismuth par NaOH.**

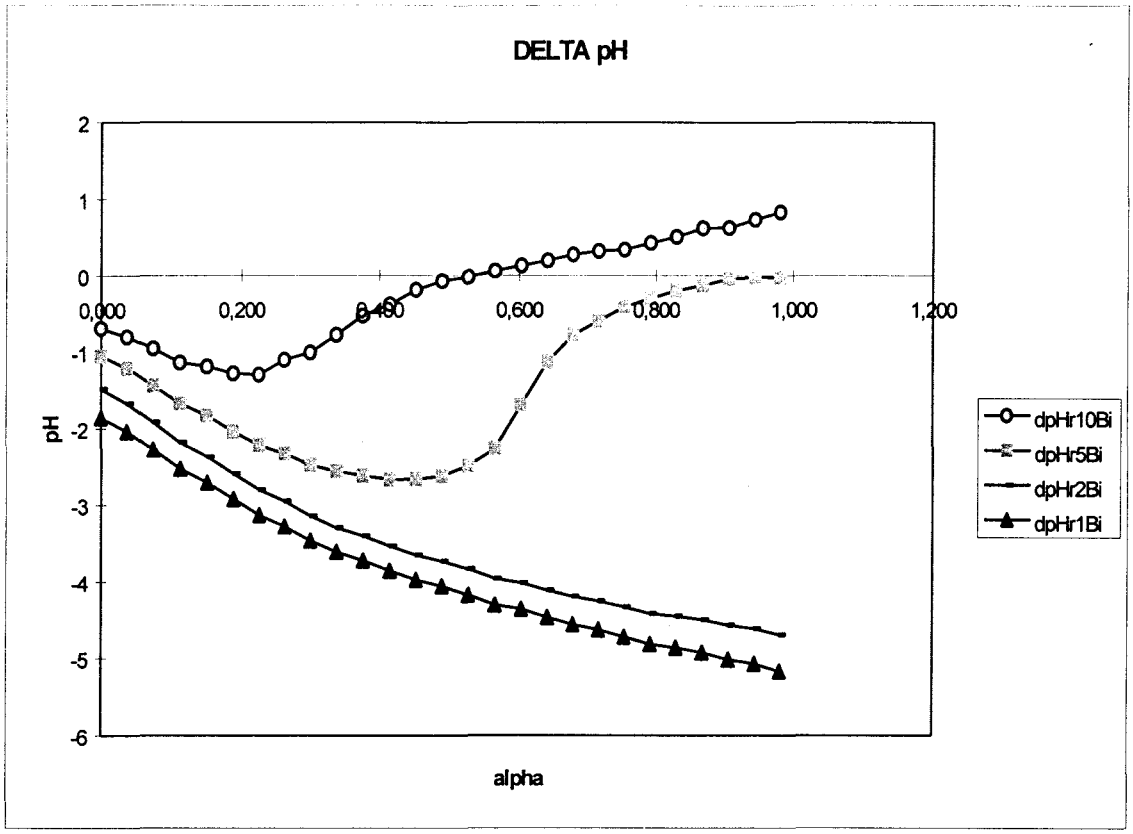



**Figure 84 : Abaissement de pH pour le bismuth.**

Les figures 79 et 80 montrent que dans le cas R=1 et R=2 il existe un seul type de complexe quelque soit la valeur de α (α<1, α=1 : équivalence). Pour R=5 ou R=10 il existe deux types de complexes.
Il est facile de supposer que le complexe de faible α pour R=5 et R=10 est de la structure du complexe du cérium de faible α. Le complexe de fort α pour R=5 et R=10 est de structure fort α du complexe de cérium.
En ce qui concerne le complexe unique pour R=1 et R=2 sa structure paraît plus complexe.

L'interprétation de l'ATG et les résultats de l'analyse élémentaire confirment cette supposition, surtout si l'on compare la tenue de l'eau en température (élément qui nous a permis de différencier les complexes de cérium), qui se calque selon les cas à ceux du cérium.

R=5

| α | Masse R=5 | Ratg | T° eau | Ranalyse | %C | %Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 3.31 | 4.36 | 85.6 | | | |
| 0,4 | 3.24 | 4.21 | 94.3 | 3.21 | 19.86 | 35.90 |
| 0,6 | 2.99 | 3.30 | 92.0 | | | |
| 0,8 | 2.86 | 2.88 | 124.0 | 1.36 | 12.18 | 51.80 |
| 1,0 | 2.70 | 1.34 | 165.0 | | | |

**Tableau 14 : Résultats de l'analyse ATG et de l'analyse élémentaire pour les complexes de bismuth R=5.**

Masse varie, R varie, T°C varie, composition varie : 2 types de complexe

R=1

| α | Masse R=1 | Ratg | T° eau | Ranalyse | %C | %Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 6.87 | 1.36 | 205.0 | | | |
| 0,4 | 7.65 | 1.33 | 212.0 | 0.51 | 5.45 | 62.00 |
| 0,6 | 7.90 | 1.25 | 192.0 | | | |
| 0,8 | 8.08 | 1.37 | 210.0 | 0.59 | 5.91 | 58.00 |
| 1,0 | 8.16 | 1.55 | 213.0 | | | |

**Tableau 15 : Résultats de l'analyse ATG et de l'analyse élémentaire pour les complexes de bismuth R=1.**

R reste constant, T°C eau aussi, la composition aussi quelque soit α : par conséquent il existe un seul type de complexe.
Dans tous les cas la température d'apparition de $Bi_2O_3$ est de l'ordre de 300°C.
L'optimum pour R=1 et le PAA-450000 est atteint pour $\alpha \in [0,5 ; 0,6]$ (le plus proche des prescriptions théoriques).
Les photographies en microscopie éléctronique à balayage confirment ces résultats concernant la structure du complexe (figure 85 (a, b, c), figure 86 (a, b, c), figure 87 (a, b), figure 88 (a, b, c)).

Photographies MEB

R=1

PAA-Bismuth $\alpha = 0.4$

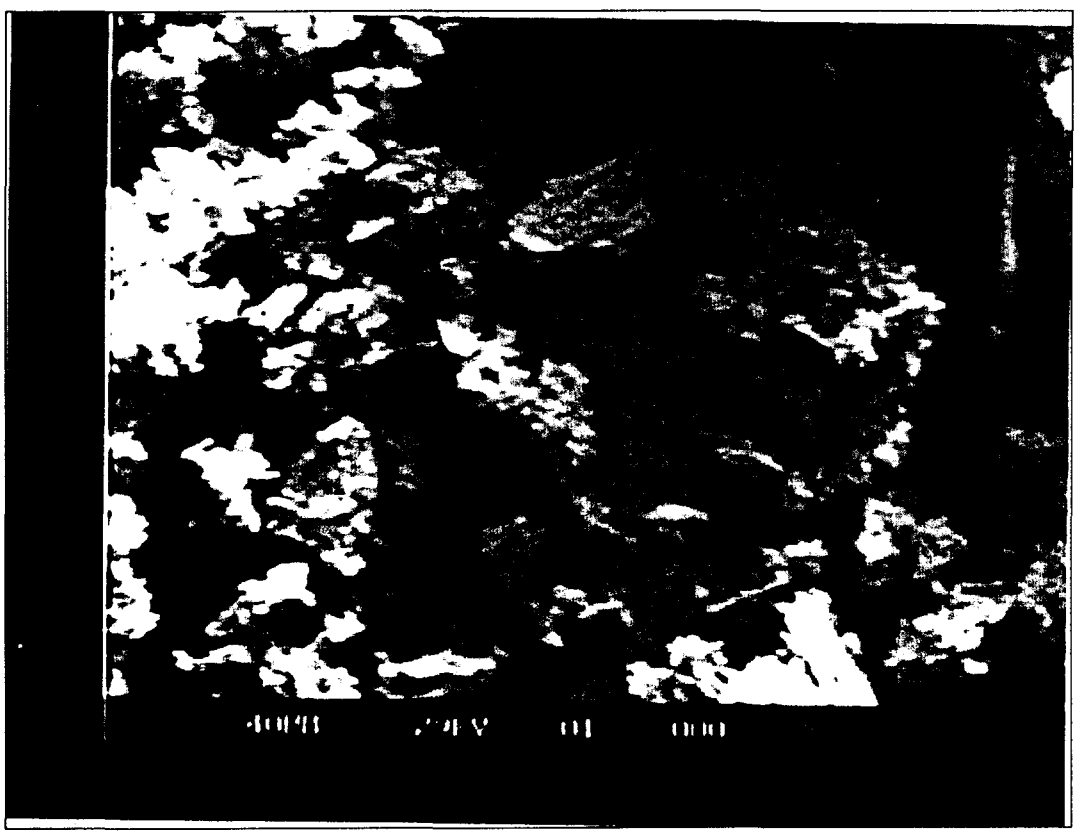


**Figure 85a : Photographie MEB PAA-Bismuth α=0,4 R=1 Ech : 40 microns.**

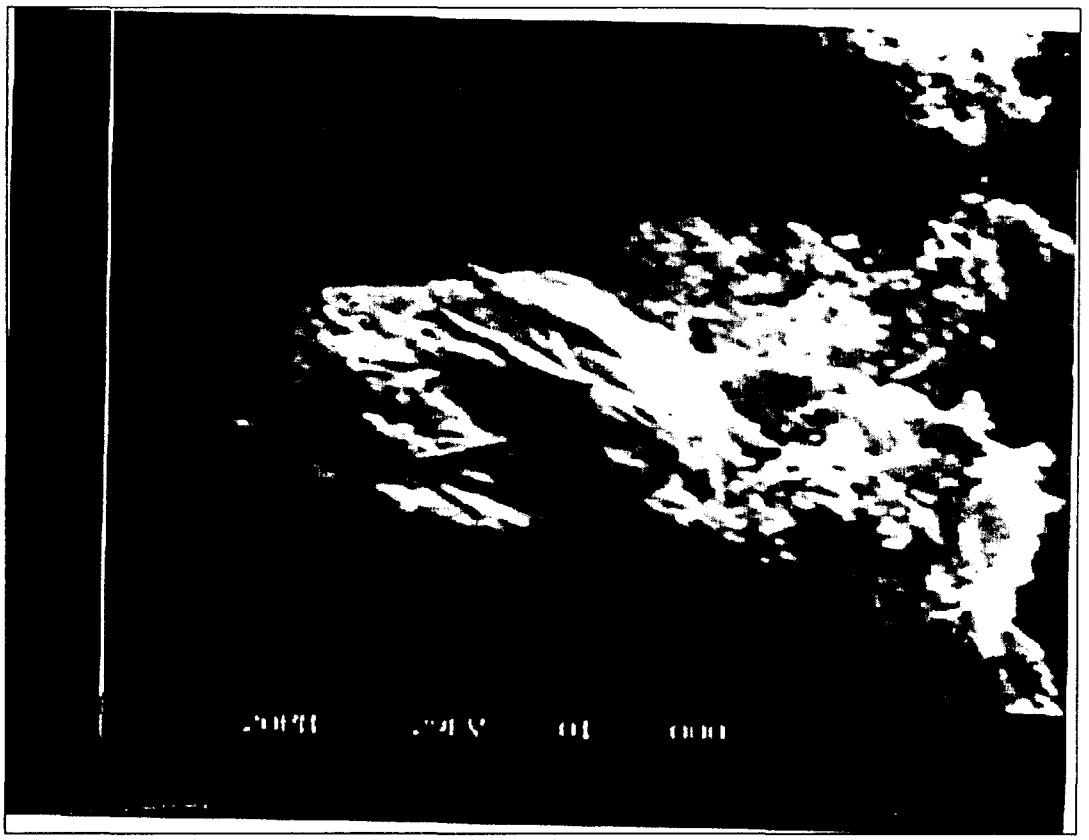


**Figure 85b : Photographie MEB PAA-Bismuth α=0,4 R=1 Ech : 20 microns.**

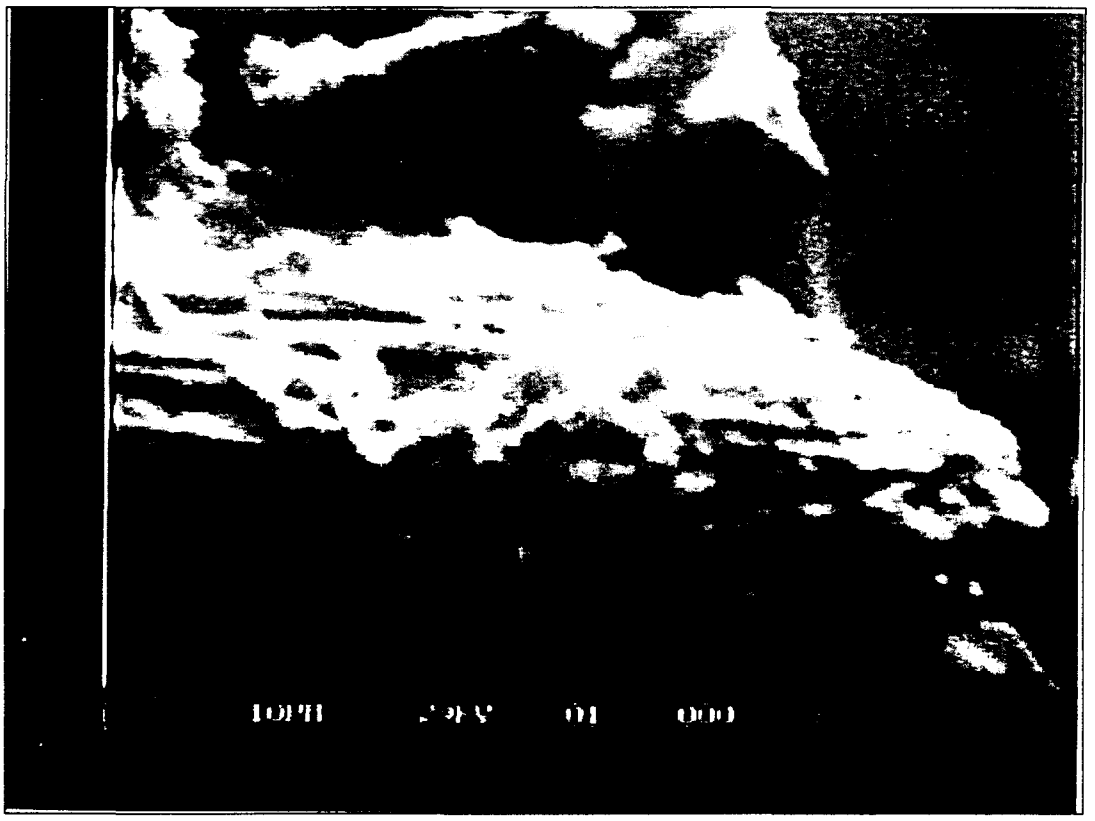


**Figure 85c : Photographie MEB PAA-Bismuth α=0,4 R=1 Ech : 10 microns.**

PAA-Bismuth $\alpha = 0.8$

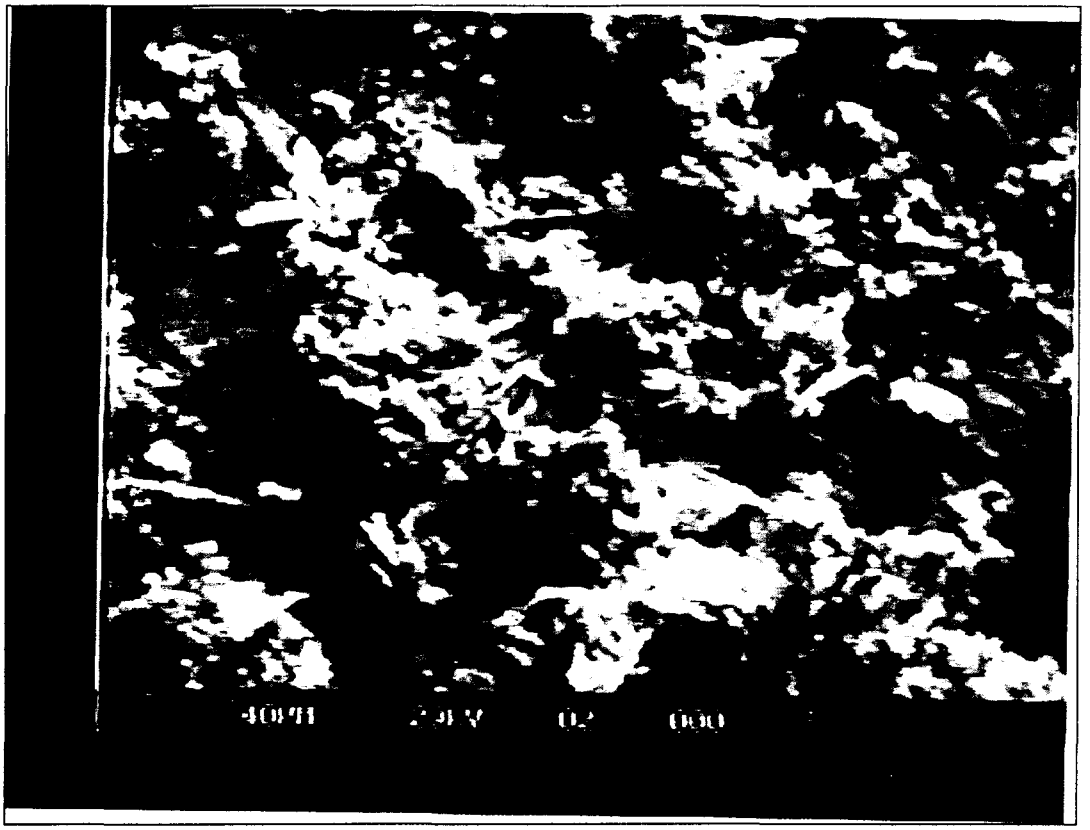


**Figure 86a : Photographie MEB PAA-Bismuth α=0,8 R=1 Ech : 40 microns.**

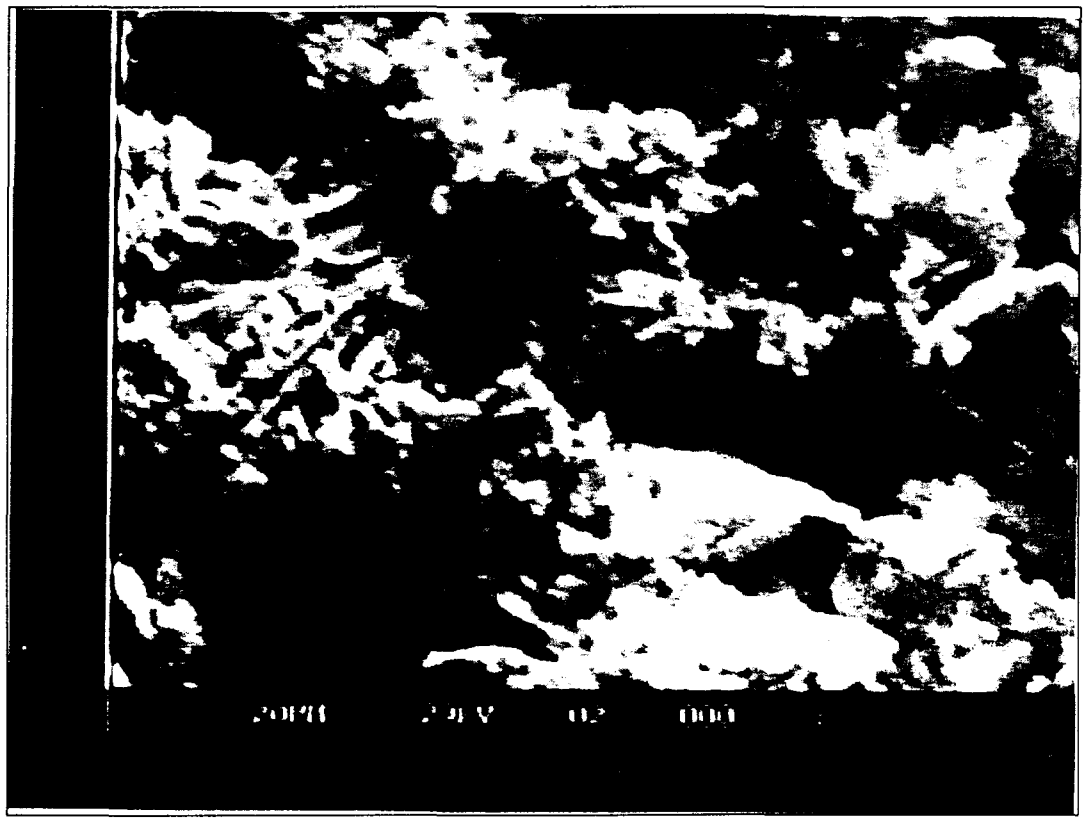


**Figure 86b : Photographie MEB PAA-Bismuth α=0,8 R=1 Ech : 20 microns.**

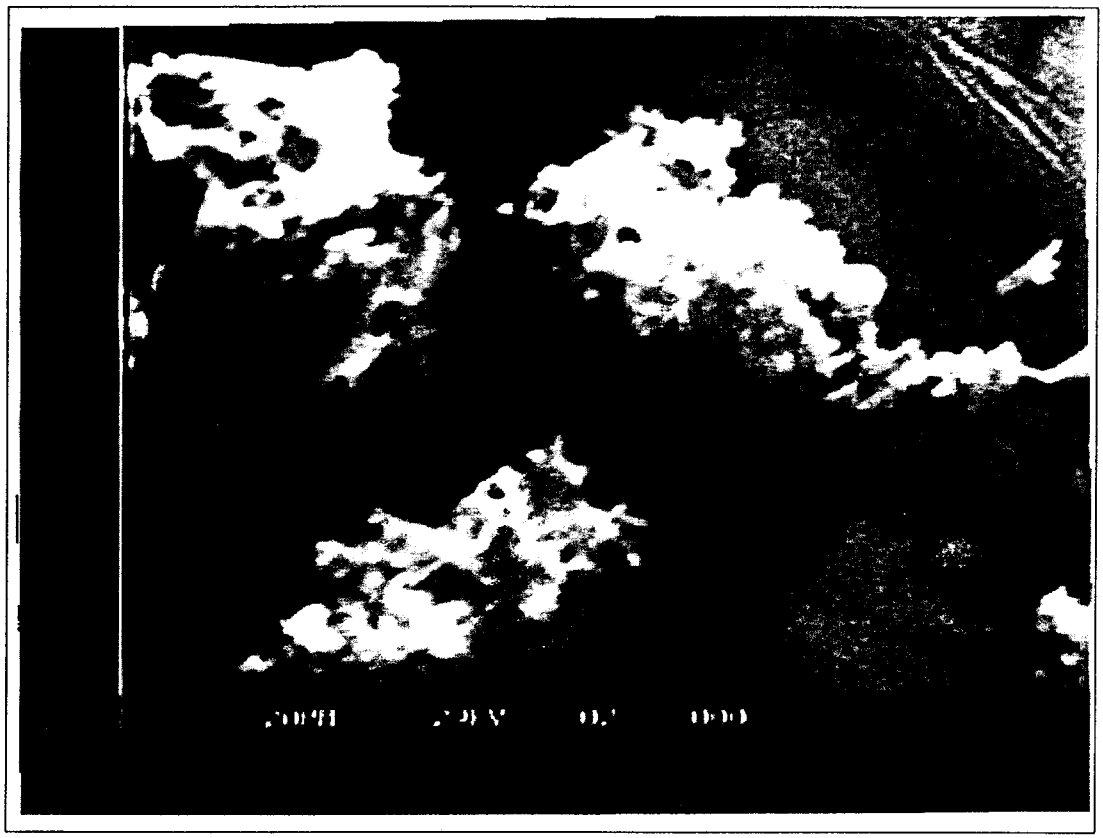


**Figure 86c : Photographie MEB PAA-Bismuth α=0,8 R=1 Ech : 20 microns.**

La structure apparaît à la fois en globules et en plaquettes.

Plus précisément, il semble que des globules soient fixés sur des plaquettes. Le modèle pourrait être une coexistence des deux types de complexe.

R=5

PAA-Bismuth $\alpha = 0.4$

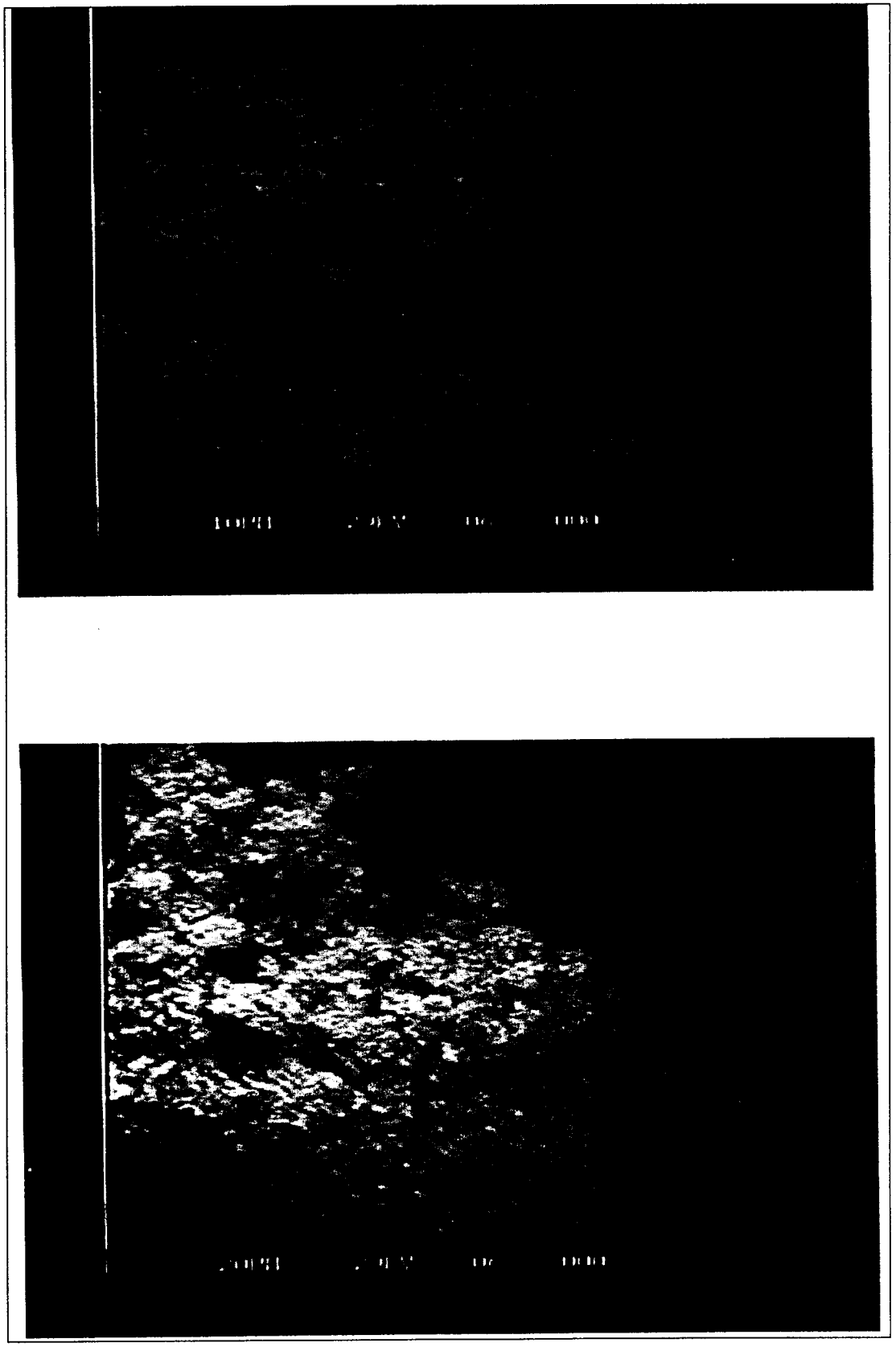


**Figure 87a et 87b : Photographie MEB PAA-Bismuth $\alpha$=0,4 R=5 Ech : 10 microns et 20 microns.**

PAA-Bismuth $\alpha = 0.8$

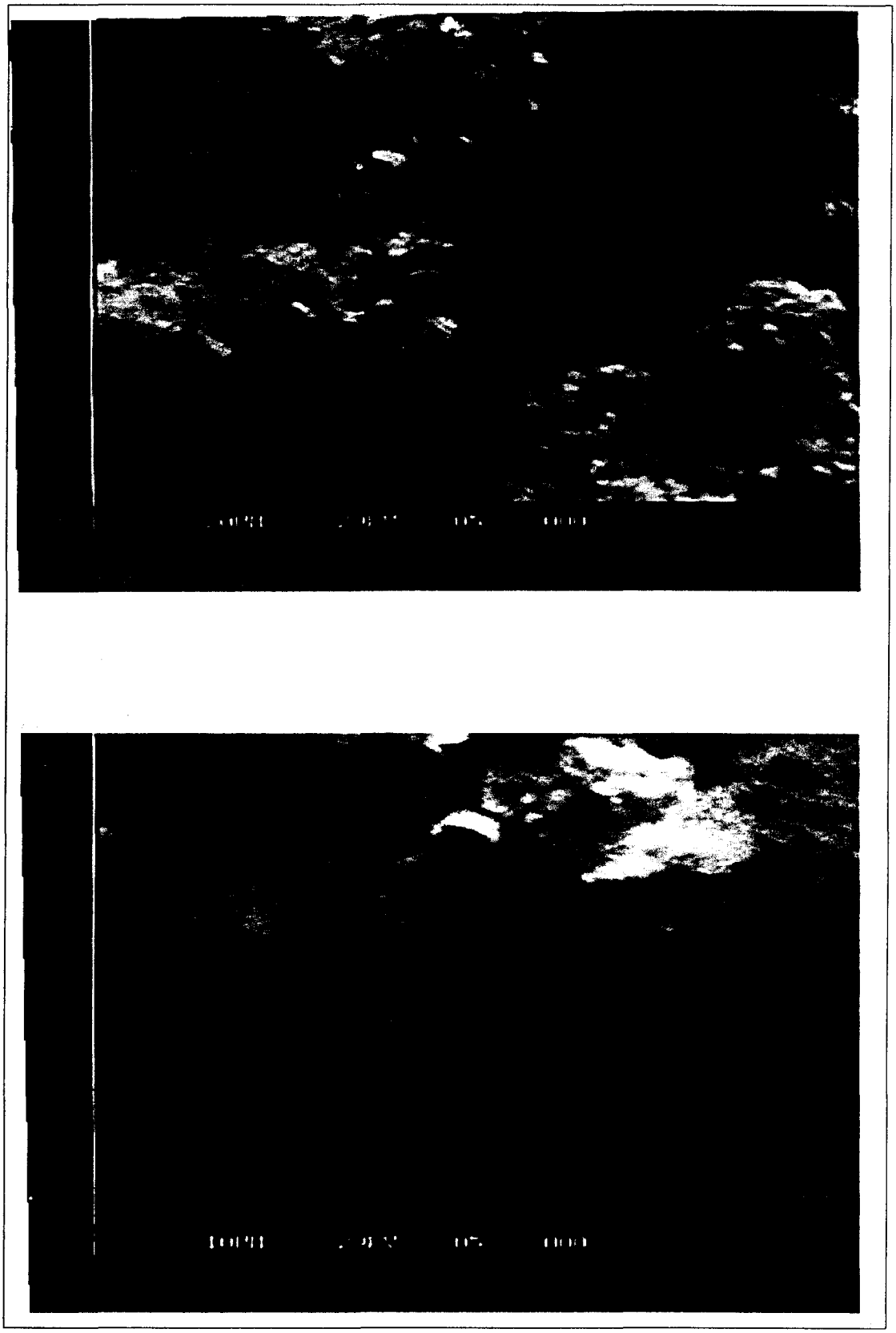


**Figure 88a et 88b : Photographie MEB PAA-Bismuth $\alpha$=0,8 R=5 Ech : 20 microns et 10 microns.**

**Figure 88c : Photographie MEB PAA-Bismuth α=0,8 R=5 Ech : 20 microns.**

Pour le composé α = 0,4 on retrouve bien la forme en globules tandis que pour le composé α = 0,8 on observe bien la forme en plaquettes.

Dégradation thermique :

Nous présentons ci-dessous le cliché de diffraction en fonction de la température du complexe PAA-Bismuth.

On obtient $Bi_2O_3$ dés 307°C.

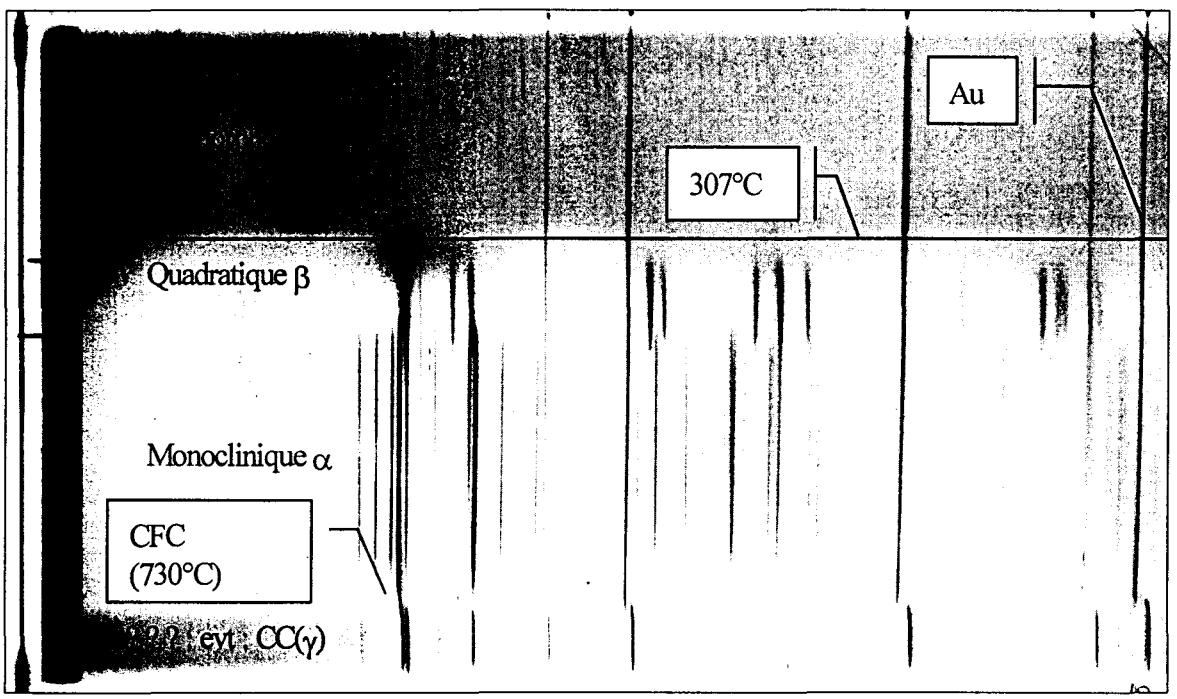



**Figure 89 : Cliché de diffraction pour le bismuth - PAA.**

*c) Le Vanadium.*

Le vanadium est lui aussi un élément particulièrement étudié au LCPS, en effet il entre dans la composition des composés BiMEVOX (Bismuth, métal, Vanadium oxyde) mais aussi dans de nombreux oxydes à valence mixte étudiés au LCPS (hollandite, phases de type $PbV_6O_{11}$, ...). Sa préparation est identique à celle du complexe de cérium.

L'étude des courbes de dosage et d'abaissement de pH se calquent sur celle du bismuth.

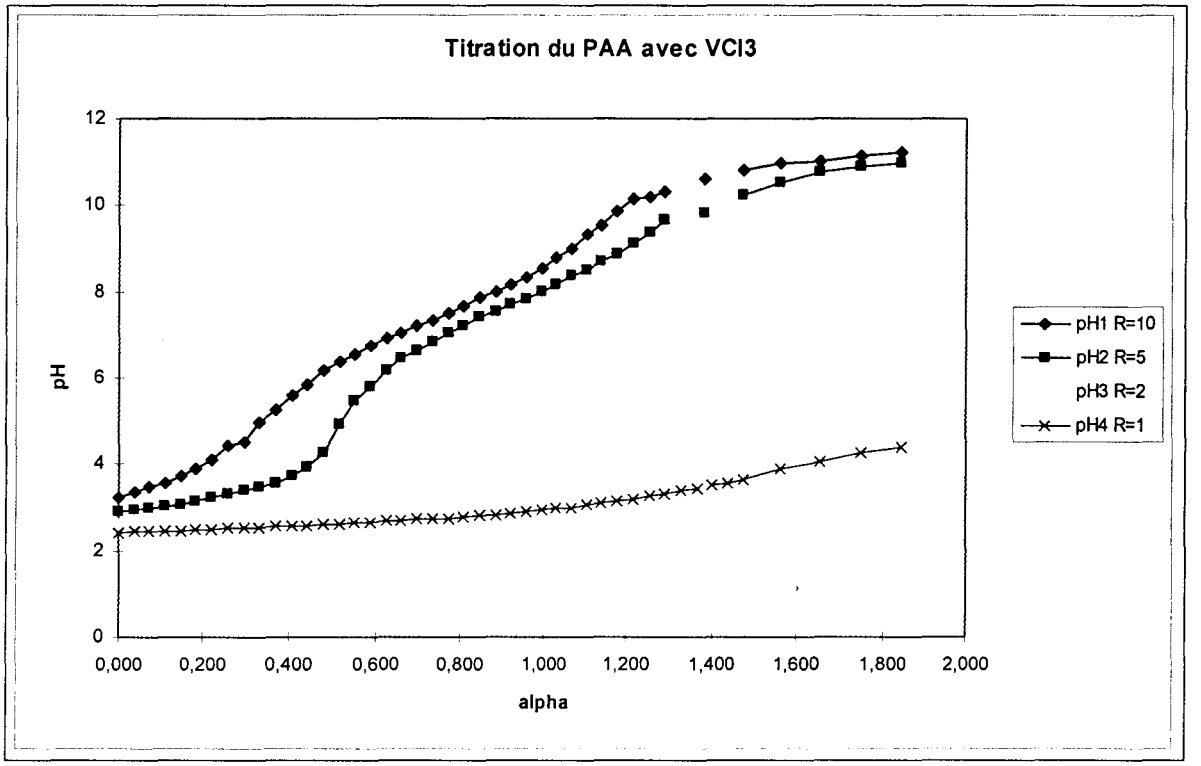



**Figure 90 : Dosage pour le vanadium ($\alpha$<1).**

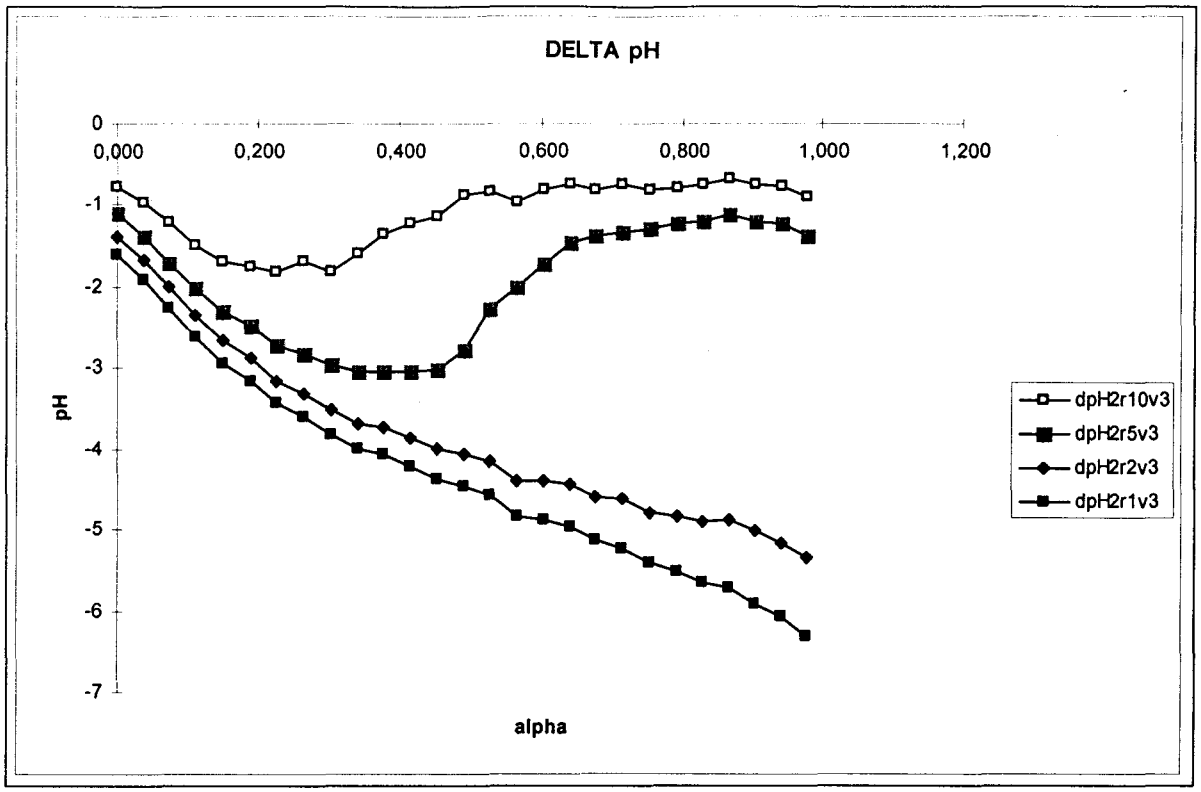



**Figure 91 : Abaissement de pH pour le vanadium.**

Bilan :

Pour R=1 et R=2 un seul type de complexe.
Pour R=5 et R=10 deux types de complexe.

On notera pour le vanadium, comme pour le bismuth, que si l'on continue le dosage après l'équivalence, on observe une possible transformation du complexe à l'approche du double volume équivalent.

| Vanadium | | Rthéorique = 2 | |
|---|---|---|---|
| (α) | Masse | R ATG | T°C fin perte PAA |
| 0.2 | 0.9986 | 2.74 | 530 |
| 0.4 | 0.7096 | 3.58 | 530 |
| 0.6 | 1.7172 | 2.09 | 700 |
| 0.8 | 1.7915 | 1.40 | 700 |
| 1.0 | 1.9302 | 1.20 | 700 |

**Tableau 16 : Résultats de l'analyse ATG pour le complexe de vanadium - PAA.**

L'optimum pour R=2 et le PAA-450000 pour le vanadium est réalisé pour $\alpha \in [0,5 ; 0,6]$ (le plus proche des prévisions théoriques).

*d) Conclusion.*

L'étude des complexes simples nous a permis de dégager une théorie reliant les constantes de formation et de stabilité des complexes aux abaissements de pH. Nous avons également établi différents modèles structuraux des complexes qui répondent aux résultats de nos expériences. Pour en terminer, il est important de constater, en représentant les courbes des masses récupérées en fonction de α et les courbes des R en fonction de α, que ces courbes ont la même allure et sens de variation que les courbes de ΔpH.

Les courbes ΔpH semblent bien traduire les constantes de réaction des complexes synthétisés. Elles permettent également la mise en évidence d'un ou de deux types de complexes.
Par exemple, en regardant la courbe des masses ou des R réels (figure 92 et figure 93), on notera pour le bismuth R=1 que ces courbes ne présentent pas de rupture majeure de pente, il existe bien un seul type de complexe.

En ce qui concerne le bismuth R=5, on constate l'existence de deux domaines sur les courbes, il existe donc deux types de complexes.

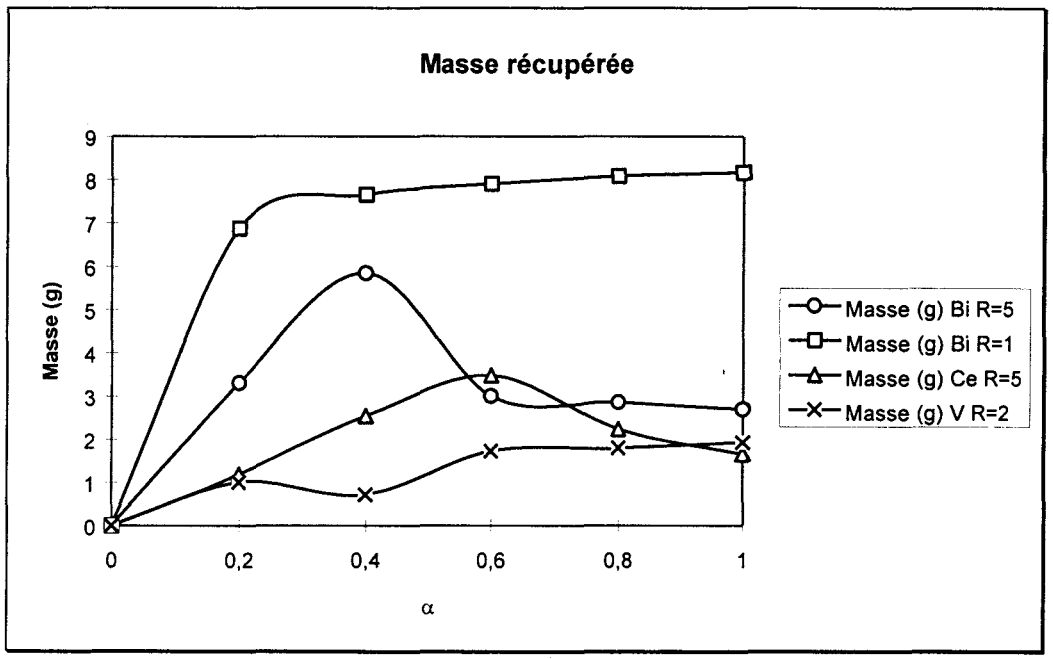



**Figure 92 : Evolution de la masse de complexe récupérée en fonction de α.**

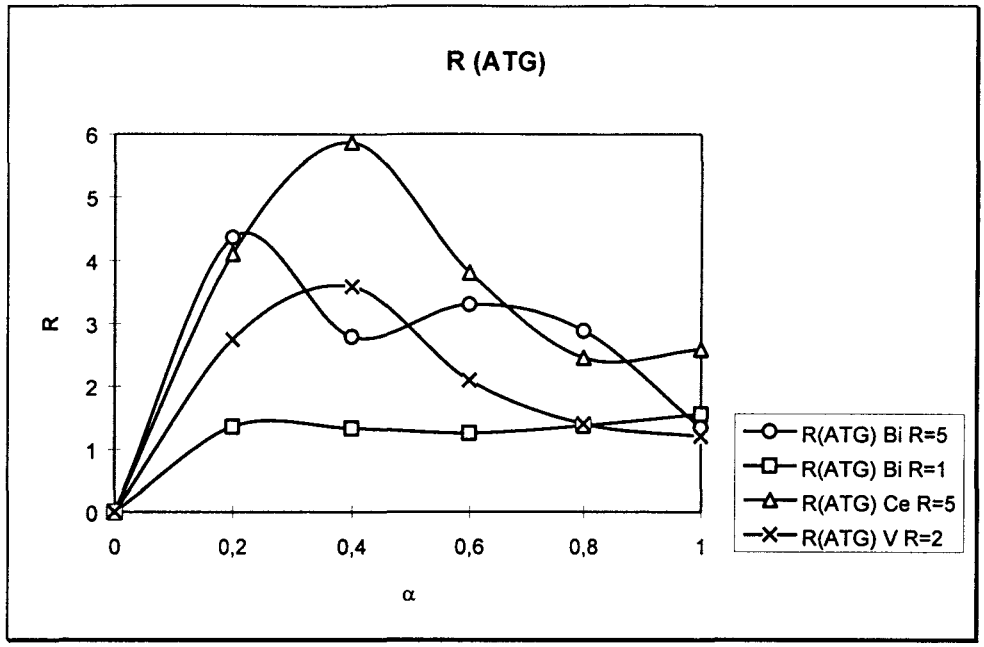



**Figure 93 : Evolution de R réel (Ratg) en fonction de α.**

Après avoir dégagé les principales propriétés des complexes simples, nous allons aborder l'étude des complexes mixtes. Nous allons ainsi verifier notre théorie des abaissements de pH en la mettant en pratique.

# Bibliographie
## Partie II


[1] J.C. Leyte and M. Mandel ; (1964) Journal of Polymer Science A 2 [1879-1891].

[2] J.C. Leyte and M. Mandel ; (1964) Journal of Polymer Science A 2 [2883-2899].

[3] M. Mandel and M.G. Stadhouder ; Makromol. Chem. 80 [141] (1964).

[4] H. P. Greggor, L.B. Luttinger and E.M. Loebl ; J. Phys. Chem., 59 [366] (1955).

[5] J.A. Marinsky, N. Imai and M.C. Lim ; (1973) Israel Journal of Chemistry 11 : 5 [601-622].

[6] G. Barone, V. Crescenzi and F. Quadrifoglio ; (1963) La Ricerca Scientifica Anno 35 Série 2 Rendicontia 8 : 5.

[7] M. Ravi and J. Hopfinger ; (1994) Journal of Polymer Science B 32 [1033-1047].

[8] X. Dong, X.Qu, G. Hong, D. Yu, T. Lu, J. Ni ; (1996) Chinese Science Bulletin 41 : 16.

[9] A. Gurkaynak, F. Tubert, J. Yang, J.L. Spencer and C.C. Gryte ; (1996) Journal of Polymer Science A 34 [349.355].

[10] F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle ; (1989) Macromolecule-Metal Complexes. ; Springer [122 - 147].

[11] EG. Kolawole, SM. Mathieson ; (1977) J. Polym. Chem. Ed. 15 :2291 ; (1979) J. Polym. Sci. Lett. Ed. 17 :573.

[12] JA. Marinsky, WM. Anspach ; (1975) J. Phys. Chem. 79 :439.

[13] CP. Nicolaides, NJ. Coville ; (1984) J. Mol. Catal. 24 :375 ; (1981) J Organometal Chem. 222 :285.

[14] G. Sbrana, G. Braca et al. ; (1976) J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1847 ; (1977) J. Mol. Catal. 3 :111.

[15] VF. Zolin, LG. Koreneva ; (1980) Redkozemel'nya zond v khimii i biologii. Nauka, Moscow.

[16] Y. Okamoto, Y. Ueba, NF. Dzhanibekov, E. Banks ; (1981) Macromolecules 14 :17.

[17] CE Jr. Carraher, JA. Schroeder ; (1975) Polym. Prepr. 16 :659 ; J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 13 :215.

[18] EC. Kolawole, MA. Bello ; (1980) Eur. Polym. J. 16 :325.

[19] C. David, A. Depauw, G. Geuskens (1968) J. Polym. Sci. C-1,319.

[20] M. Morcellet ; (1985) J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 23 :99.

[21] AD. Pomogailo, ND. Golubeva ; (1985) Kinet. Katal. 26 :947.

[22] NM. Bravaya, AD. Pomogailo, EF. Vainshtein ; (1984) Kinet. Katal. 25 :1140.

[23] C. Travers, JA. Marinsky ; (1974) J. Polym. Sci. Polym. Symp. 285.

[24] Fung Ti Shi, AN. Astanina, GV. Bystrov et al. ; (1984) Zh Fiz Khim 58 :1818.

[25] RL. Gustafson, IA. Sirio ; (1968) J. Phys. Chem. 72 :1502.

[26] VD. Kopylova, KM. Saldadze ; (1972) Zh Fiz Khim 46:990 ; (1985) Koord Khim 11:41.

[27] MP. Noskova, BK. Radionov, NS Vasenina, IN Lipunov, EI. Kazantsev ; (1983) Zh Fiz Khim 57:707.

[28] Huheey, Keiter & Keiter ; (1996) Chimie inorganique, De Boeck Université.

# Fiche Partie II

Dans cette première partie, nous abordons les complexes simples PAA - Métal.

Nous montrons dans cette étude qu'il existe un lien entre les abaissements de pH et les constantes de formation et de stabilité des complexes.

Nous expliquons ensuite le comportement des métaux vis à vis du PAA et mettons en évidence que ces derniers se rangent en quatre familles. Ces familles différent essentiellement par la vitesse d'échange de l'eau autour du métal et par la vitesse d'échange du ligand.

Nous soulignons également que les constantes de formation et de stabilité des complexes diminuent avec l'augmentation de la concentration en PAA.

De plus, il a également été montré que le comportement de tous les métaux avec le PAA tend vers le comportement de la famille des lanthanides lorsque la concentration en PAA augmente.

Nous avons dans la suite de cette partie tenté de modéliser le complexe de cérium et ainsi de définir les deux types de complexe qui existent pour ce sel. Le résultat a été repris pour tenter de définir les différents types de complexe de la famille PAA-Bismuth et PAA-Vanadium.

L'ensemble de ces résultats nous permet d'envisager la synthèse des complexes mixtes. Nous allons tenter d'appliquer les modèles que nous avons construits à cette synthèse.

Notons encore que cette seconde partie doit être regardée comme l'énoncé d'une théorie que nous allons mettre en oeuvre dans la troisième partie.

Rappelons enfin que notre étude doit toujours être regardée comme une recherche exploratoire qui doit ouvrir des portes pour des recherches futures plus détaillées.

# Les Complexes Mixtes

# Troisième Partie

# Partie III : Les Complexes Mixtes.

## 1) Introduction.

Il a été supposé que deux métaux, quelque soit leur degré d'oxydation, placés dans des conditions de pH et de concentration données, possèdant le même abaissement de pH, ont la même probabilité de se lier au polymère et ainsi d'être utilisables pour la synthèse de complexes mixtes.

Par conséquent, deux métaux possédant le même abaissement de pH ont des constantes globales de stabilité de complexes identiques. Les deux complexes simples synthétisés séparément seront donc stables l'un envers l'autre lors d'un mélange de ces deux espèces (dans un temps de contact en milieu aqueux raisonnable).

C'est à dire que nous supposerons que deux complexes simples, qui possèdent le même abaissement de pH, ont en fait les mêmes constantes de stabilité séparément.

Lors du mélange des deux complexes simples, l'égalité de ces constantes doit permettre la non détérioration d'un des deux complexes au profit de l'autre. Ils doivent rester stables pendant un temps raisonnable (celui de la synthèse).

Les résultats des travaux que nous allons présenter vont tenter de confirmer cette supposition.

Pour cela, nous étudierons la synthèse de quatre types d'oxydes doubles qui font l'objet de recherches au LCPS :

- Les matériaux BiMEVOX, conducteurs anioniques les plus performants nés au LCPS voici une dizaine d'années et qui font l'objet de nombreuses recherches non seulement à Lille mais à travers le monde,
- L'oxyde $Bi_2CuO_4$ également isolé la première fois au LCPS et qui fait depuis l'objet de nombreuses études pour ses propriétés.,
- Les oxydes mixtes uranium - cérium qui sont étudiés actuellement dans le cadre d'une thèse au LCPS,
- Les PZT (oxydes $Pb(Zr,Ti)O_3$ ), sa structure pérovskite largement étudiée pour ses propriétés piézo-électriques et ferroélectriques.

2) Bismuth – Vanadium.

L'étude systématique de plusieurs métaux a montré que le couple Bi(III)(R=1) et V(III)(R=2) (quelque soit α) présentait le même abaissement de pH. (R= [Polymère/Métal]).

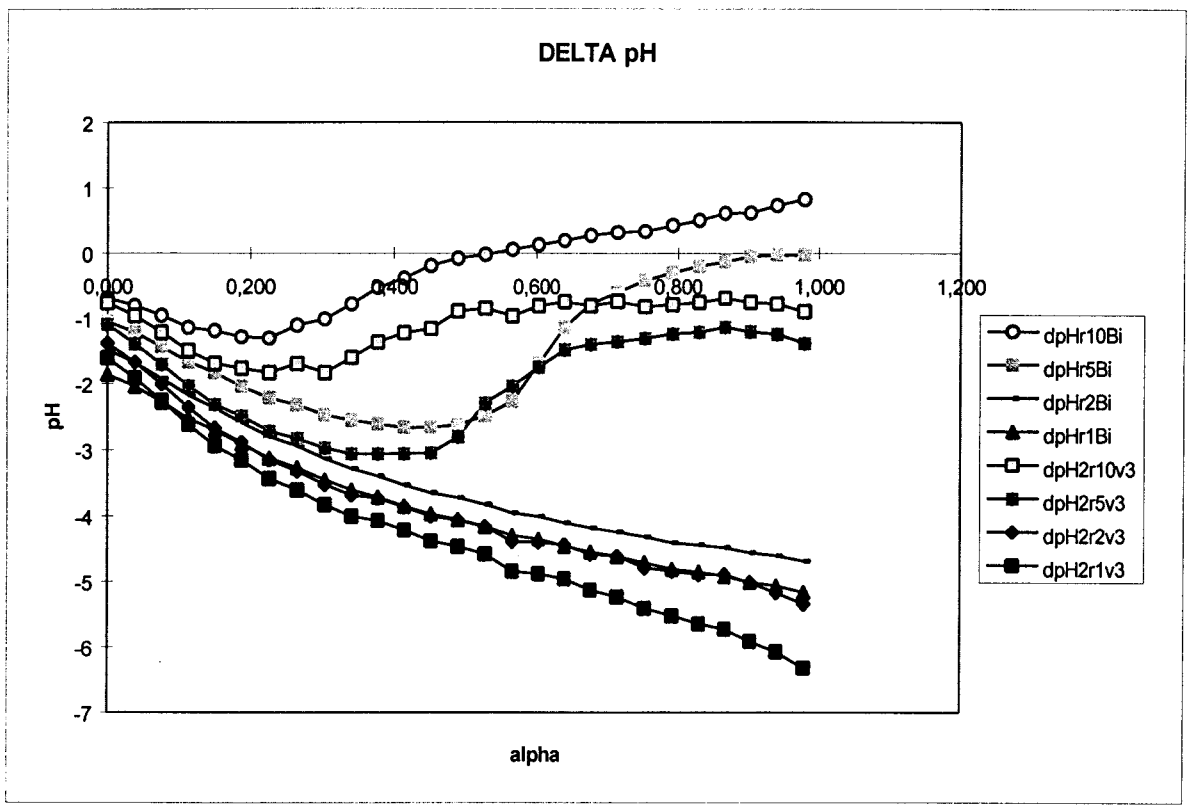



**Figure 1 : Abaissement de pH, Bismuth - Vanadium.**

*a) Intérêt du Rapport 2/1 : Synthèse des BiVOX et BiMEVOX.*
*(type $Bi_4V_2O_{11}$ et $Bi_4V_{2-x}Cu_xO_{11}$) [1,2,3 &4]*

Les BiMEVOX constituent une nouvelle famille de composés aux propriétés de conduction anionique exceptionnelles.
Les électrolytes solides représentent une alternative fort intéressante aux électrolytes liquides classiques. En effet, les avantages qu'ils apportent sont appréciables, à savoir : la diminution des problèmes liés à la corrosion acido-basique, une plus grande stabilité dimensionnelle, la possibilité d'entrevoir de nouvelles techniques d'élaboration. Parmi les nombreux travaux réalisés, une grande partie concerne les conducteurs cationiques qui impliquent des ions de faible taille. Dans le domaine anionique, c'est l'ion $F^-$ qui a permis de mettre en évidence l'intérêt de ces matériaux. Aujourd'hui, la synthèse de nouveaux matériaux conducteurs par ions $O^{2-}$ dans laquelle la mobilité anionique est structurellement favorisée est à l'étude.

Les problèmes majeurs de ces conducteurs anioniques ont dû être résolus, en particulier, la nécessité de les faire fonctionner à haute température (1300K) et l'absence de matériaux performants pour réaliser les structures associées à l'électrolyte solide (électrodes, interconnexions).

Les BiMEVOX ont permis de résoudre ces problèmes.
Les principaux domaines d'application des conducteurs anioniques oxydes sont les piles à combustibles pour la production de l'électricité, les capteurs pour l'analyse et le contrôle des processus d'oxydation, les membranes pour la séparation électrochimique de l'oxygène gazeux et l'électrocatalyse.
Le point de départ de l'étude des BiMEVOX a été celle de $Bi_2O_3$. En effet ce dernier présente au dessus de 1000K une conductivité anionique très importante (100 fois plus élevée que la zircone stabilisée), associée à une énergie d'activation très faible (0,3 eV).
Ces propriétés importantes sont liées à la structure même du matériau, à savoir le caractère intrinsèquement lacunaire du réseau anionique de la forme $Bi_2O_3$ stable à 1000K, forme cubique faces centrées de type fluorine déficitaire $BiO_{1.5}\square_{0.5}$ ($\square$ = lacune) (25% de sites vides en permanence pour accueillir les anions mobiles au cours du processus de diffusion). De plus la capacité particulière de l'ion $Bi^{3+}$ à accepter des polyèdres de coordination très déformés et variés, permet au matériau d'accommoder sans difficulté les réorganisations dynamiques accompagnant le déplacement des anions. En outre il faut noter, que la forte polarisabilité de l'ion $Bi^{3+}$, due à la présence du doublet électronique $6s^2$ non liant, lui donne une aptitude exceptionnelle à se déformer pour faciliter par exemple le passage d'un anion à proximité. Enfin, il faut rappeler que l'étape initiale du processus de conduction est la dissociation par absorption du dioxygène gazeux. L'ion $Bi^{3+}$ présente encore ici un intérêt majeur, puisqu'il présente d'importantes propriétés catalytiques favorisant cette dissociation. Par conséquent une électrode composite alliant un oxyde mixte de bismuth et un oxyde catalytique peut constituer une solution valable.

Néanmoins l'utilisation directe de l'oxyde de bismuth $Bi_2O_3$ est impossible. En effet le domaine de haute conductivité n'est accessible qu'après une importante transition de phase à l'état solide qui va modifier fortement le système cristallin en induisant de fortes contraintes mécaniques incompatibles avec la stabilité requise pour une céramique devant nécessairement supporter des cycles de température répétés. De plus la réductibilité de l'oxyde de bismuth ne permet pas d'envisager de le soumettre à de très faibles pressions partielles d'oxygène (surtout à la température d'emploi).

De multiples études ont alors été menées afin de définir un matériau convenable : « Trouver un matériau à base de $Bi_2O_3$, manifestant une conductivité équivalente à sa forme $\delta$ mais à plus basse température afin d'alléger les contraintes technologiques, d'améliorer le bilan énergétique et d'élargir le domaine de stabilité redox ».
Les oxydes mixtes de bismuth et de vanadium sont apparus alors forts intéressants.
Le premier matériau synthétisé à été $Bi_4V_2O_{11}$. Il existe sous trois formes : $\alpha$, $\beta$, $\gamma$. Les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ se produisent respectivement à 720K et 840K. Chacune de ces transitions est associée au chauffage à un saut de conductivité conduisant, à l'entrée dans le domaine $\gamma$, à une valeur de $0,1 S.cm^{-1}$ et à une énergie d'activation très faible de 0,24 eV au chauffage et de 0,17 eV au refroidissement. La structure cristalline de la forme haute température présentant de nombreuses lacunes anioniques est représentée figure 2.

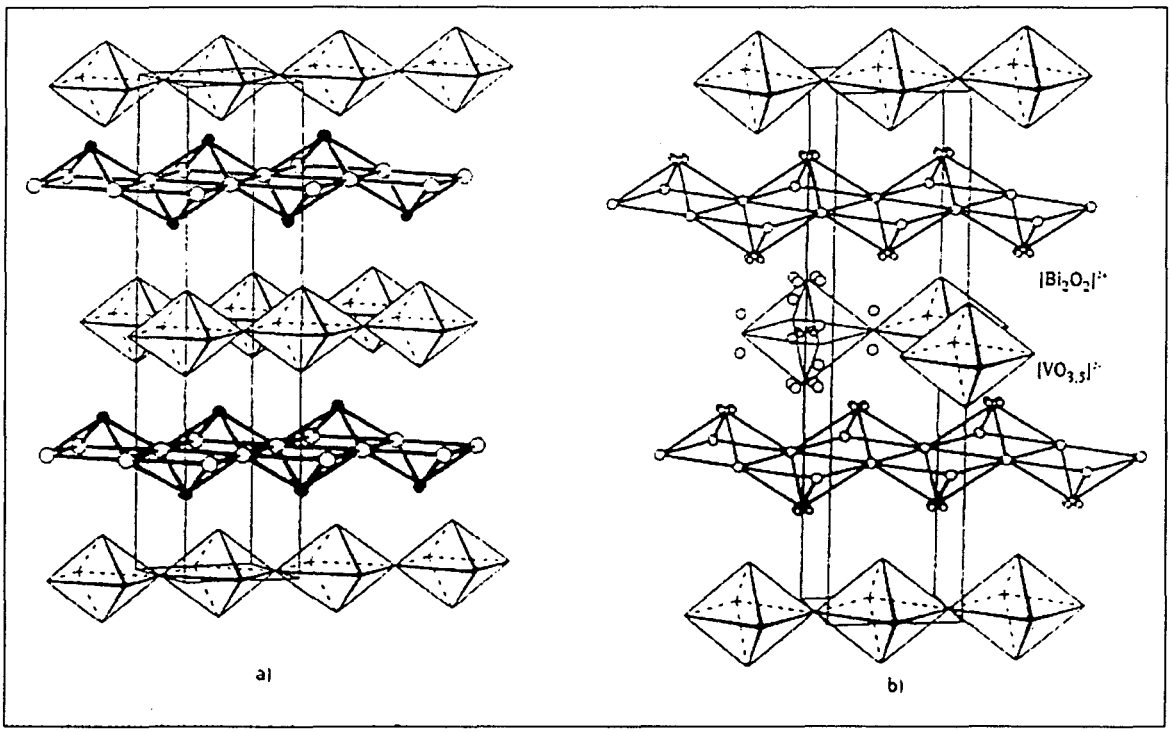



**Figure 2 : Structure cristalline de la forme γ de $Bi_4V_2O_{11}$ : a) idéalisée - b) avec positions atomiques réelles éclatées.**

L'intérêt de cette phase réside dans le fait que de nombreux cations peuvent substituer les ions $V^{5+}$ (et dans une moindre mesure les ions $Bi^{3+}$) avec, pour conséquence, si leur concentration se situe dans des limites dépendant de leur nature chimique, la stabilisation à température ambiante d'une phase de type γ $Bi_4V_2O_{11}$, et cette fois sans pénaliser la conductivité et l'énergie d'activation de manière significative.

Cette famille de composés a été baptisée BiMEVOX où ME représente le symbole chimique du substituant. Elle présente des propriétés tout à fait exceptionnelles. La figure 3 présente un exemple de courbe de conductivité d'un échantillon de formule $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ (BiCUVOX.10) comparée à celle des meilleurs électrolytes oxydes connus. La conductivité du BiCUVOX est de plusieurs ordres de grandeur supérieure avec un décalage qui s'accentue lorsque la température diminue, ceci grâce à une faible énergie d'activation.

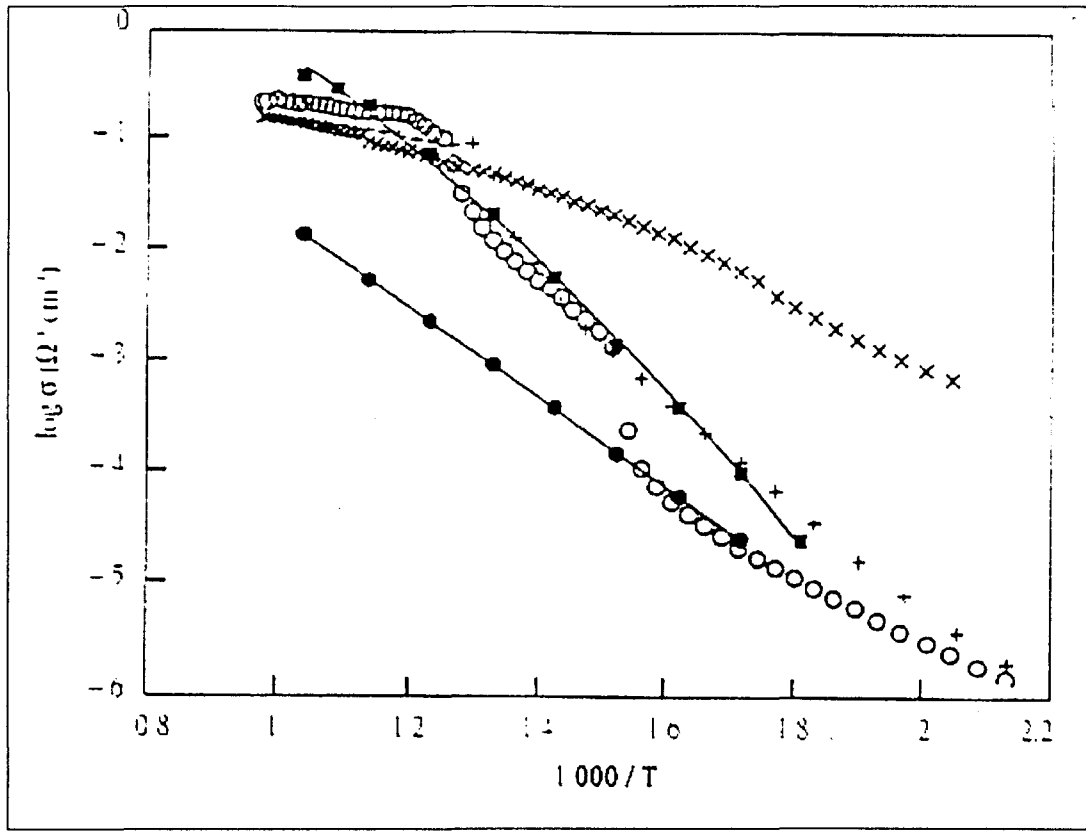



**Figure 3 : Comparaison des conductivités en fonction de la température.**

(×) γ BICUVOX.10 , (+) β BIMOVOX.075 , (o) $Bi_4V_2O_{11}$
(■) $(Bi_2O_3)_{0,75}$-$(Er_2O_3)_{0,25}$, (•)$(ZrO_2)_{0,90}$-$(Y_2O_3)_{0,10}$

Des études plus poussées confirment que les ions oxydes sont les porteurs de charge majoritaires. Les expériences de faisabilité dans le domaine du pompage électrochimique de l'oxygène démontrent la possibilité d'atteindre, à température modérée, des densités de courant ionique d'au moins 10000 $A.m^{-2}$ sur de longues périodes de temps sans dégradation de l'électrolyte.

La littérature propose quelques méthodes de synthèse de $Bi_4V_2O_{11}$ dites à basse température.

Pell *et col.* proposent la synthèse suivante [5] :

Ils travaillent tout d'abord sous atmosphère inerte et en milieu solvant anhydre.
La première étape de son mécanisme est de dissoudre de l'oxyde de bismuth dans de l'acide acétique glacial. Le mélange est porté à ébullition sous azote. A l'issue d'un premier chauffage la couleur jaune pâle de l'oxyde devient blanc lait. Après un second chauffage la solution devient incolore. La solution est séchée sous vide et il se forme des cristaux blancs.
Ces derniers sont dissous dans le 2-methoxyéthanol (2MOE). La solution résultante est chauffée à 55°C jusqu'à l'apparition d'une solution jaune claire (1.2g de d'oxyde de bismuth dans 25ml de 2MOE). Cette solution est refroidie à température ambiante. Au bout d'une à deux heures, un solide blanc apparaît (il se redissout en chauffant).

Des échantillons d'oxyde de bismuth ont été traités de la même façon sous air, mais dans ces conditions l'oxyde de bismuth n'est pas soluble dans le 2 MOE.

Le vanadium 2-méthoxyethoxyde (V-2MOE) est préparé par distillation azéotropique de $V_2O_5$ dans un excès de 2MOE et de benzène. Néanmoins le méthoxyethoxyde peut être préparé par double reflux du $V(OiPr)_3$ dans le 2MOE avec une distillation à 100°C.

Le V-2MOE est additionné au Bi-2MOE pour avoir un rapport 2 :1 entre le bismuth et le vanadium. La solution jaune claire résultante est diluée dans le 2MOE et agitée à la température de la pièce pendant 3 heures. La solution est stable sous azote à la température ambiante pendant plusieurs semaines, mais elle se détériore très rapidement à l'air.
Le chauffage à reflux de cette solution pendant une nuit conduit à la précipitation d'un solide brun qui, chauffé à 625°C pendant une heure, donne un mélange de $\alpha$ $Bi_2VO_{5,5}$ et de $BiVO_4$.

Pell *et col.* [5] préparent trois échantillons de 10ml de solution (le précurseur) en ajoutant respectivement, dans la première 1,0 ml d'eau déionisée, dans la deuxième 0,5ml d'eau déionisée et 0,5ml d'acide acétique glacial et dans la troisième 0,5ml d'eau déionisée et 0,5 ml d'hydroxyde d'ammonium. Les trois échantillons sont prémélangés avec 2,5 ml de 2MOE.

Les échantillons sont chauffés pendant 8 heures à 450°C, 550°C, 650°C et 725°C. Pell *et col.* constatent qu'il semble y avoir une corrélation entre la qualité du gel et la température à laquelle la phase souhaitée apparaît.
En fait la phase désirée se forme dés 450°C mais par cette méthode elle est loin d'être pure, ce qui limite son intérêt.

Bhattacharya et Mallick [6] proposent de synthétiser $\gamma$ $Bi_4V_2O_{11}$ à basse température. Pour cela ils sont partis du nitrate de bismuth hydraté et du métavanadate d'ammonium mélangé dans le rapport molaire 2 :1. Ces deux espèces sont dissoutes dans de l'acide nitrique concentré jusqu'à la formation d'une solution claire.

Une grande quantité d'eau déionisée est ajoutée à la solution concentrée. Les anions sont extraits par un solvant contenant un agent extractant.

Le précipité qui est alors formé est lavé à l'acétone, séché et enfin décomposé en température. Dès 593K il apparaît une phase isomorphe à $\gamma$ $Bi_4V_2O_{11}$ et qui, contrairement à cette dernière, est stable sous cette forme à température ambiante (figure 4).

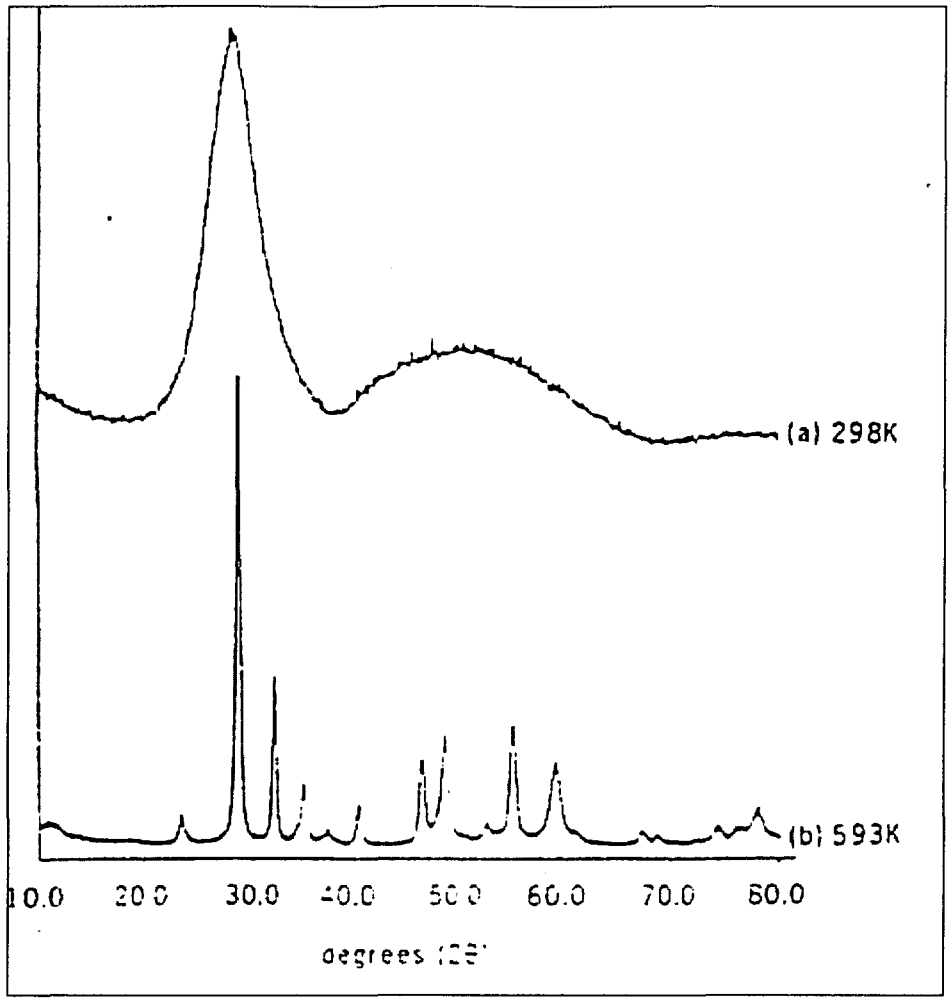
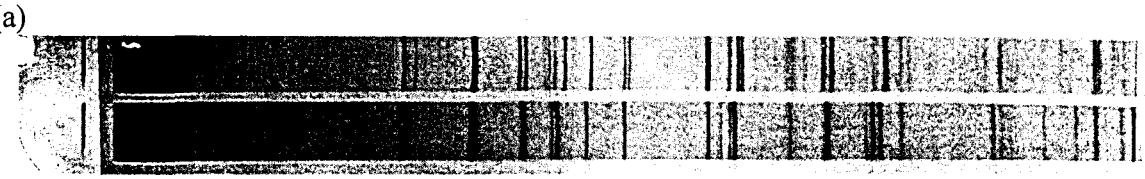



**Figure 4 : Cliché de diffraction X de γ $Bi_4V_2O_{11}$.**

Enfin, nous présentons ci dessous deux clichés de diffraction X, correspondant pour le premier à α $Bi_4V_2O_{11}$ (a) et pour le second à γ $Bi_4V_2O_{11}$ (b) obtenu par la voie de synthèse classique (mélange de poudres).

(a)



(b)

*b) Synthèse des BiVOX.*

- *Méthode 1 (sels classiques - base).*

| Préparation du complexe simple PAA-Vanadium (chlorure de vanadium) $VCl_3$ | Préparation du complexe simple PAA-Bismuth (nitrate de bismuth) $Bi(NO_3)_3$ |
|---|---|
| ↓ | ↓ |
| alpha = 0.5 ou 0.6 R = 2 (NaOH) | alpha = 0.5 ou 0.6 R = 1 (NaOH) |
| ↓ | ↓ |
| Dialyse contre l'eau | Dialyse contre l'eau |
| MELANGE DES DEUX COMPLEXES (rapport 2 bismuth pour 1 vanadium) | |
| Lyophilisation sans filtration | |
| ETUDE de la poudre ou de la poudre compactée en pastille sous 10 tonnes | |

L'optimum de alpha choisi sera de 0.5 et 0.6.

Les clichés de diffractions RX des espèces décomposées à 700°C montrent dans le cas des échantillons non pastillés pour alpha égal à 0.5 ou 0.6 la présence de $Bi_4V_2O_{11}$ α accompagné d'une impureté, dans le cas alpha 0.5 : $Bi_3O_4Cl$ (manque de vanadium), dans le cas 0.6 : 2 $Bi_2O_3$ / 0.5 $V_2O_5$ (encore un déficit en vanadium). On note la présence dans les 2 cas de traces de $BiVO_4$.

Cliché RX : alpha 0.5 : 700°C 1 heure non pastillé.

Cliché RX : alpha 0.6 : 700°C 1 heure non pastillé.

D'autres traitements thermiques ont été étudiés, mais ils n'améliorent pas considérablement les résultats.
Le pastillage dans ce cas n'améliore pas non plus les résultats.

Nous n'obtenons pas à ce niveau de l'étude $Bi_4V_2O_{11}$ pur. Ce phénomène s'explique par le fait que les ΔpH du bismuth et du vanadium ne sont pas rigoureusement identiques. Les études ont montré que le R optimum du bismuth était de 1.34 et celui du vanadium 2.09. On constate donc que bismuth et vanadium n'ont pas exactement la même affinité pour le PAA. Cet effet est renforcé par la présence de l'élément chlorure qui présente une très forte affinité pour le bismuth et qui s'élimine donc difficilement par dialyse. En conclusion il manque du vanadium et une partie du bismuth qui est consommée par le chlore. A forte concentration (de l'acide) l'affinité du vanadium pour le PAA est plus faible que celle du bismuth (cf : courbes de ΔpH pour PAA 2C0).

Constatons encore au regard de l'étude des sels simples que la liaison PAA-Bismuth est plus fragile en température que la liaison PAA-Vanadium, ce qui entraîne dans un premier temps lors de la décomposition la réaction en premier du bismuth avec les impuretés encore présentes et ensuite seulement la réaction du vanadium. Schématisons cette idée.

| | |
|---|---|
| Début de chauffe | Libération du bismuth, réaction avec les impuretés type chlore (synthèse de $Bi_3O_4Cl$ par exemple) |
| ↓ | |
| | Libération progressive du vanadium qui réagit avec le bismuth se libérant en même temps que lui (synthèse de $Bi_4V_2O_{11}$) |
| ↓ | |
| | Fin de libération du vanadium réagissant avec un milieu appauvri en bismuth (synthèse de $BiVO_4$) |
| Fin de chauffe | |

Ce résultat sera confirmé par la suite.

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées afin de résoudre ce problème. La première est de renforcer le pouvoir complexant du vanadium, la seconde est de travailler avec des sels exempts de chlore en présence de bismuth.

- *Méthode 1b (sels classiques – base – CMC) : Ajout de CMC (carboxyméthylcellulose).*

Une étude menée sur la CMC a montré qu'elle était meilleure complexant du vanadium que du bismuth. Une simple observation visuelle permet de le voir en comparant les complexes de CMC-Bismuth et CMC-Vanadium (le complexe de bismuth se désagrège rapidement). De plus la tenue de CMC-Vanadium en température est plus basse que CMC-Bismuth. L'utilisation de la CMC doit permettre de rétablir le rapport 2 :1 (2 bismuth pour un vanadium).
Une analyse élémentaire permet de le voir (pourcentage massique).
Théorie : Bi : 89 ,14% V : 10,86%
PAA-BI-V rapport 2 :1 lavé : Bi : 92,70% V : 7,30%
PAA-CMC-BI-V rapport 2 :1 lavé : Bi : 89,57% V : 10,43%

**Figure 5 : Complexe à base de CMC, en haut vanadium, en bas bismuth.**

Nous présentons dans le tableau ci-dessous le protocole expérimental.

| Préparation du complexe simple PAA + 1% CMC-Vanadium (chlorure de vanadium) | Préparation du complexe simple PAA + 1% CMC-Bismuth (nitrate de bismuth) |
|---|---|
| ↓ | ↓ |
| alpha = 0.5 ou 0.6 R = 2 (NaOH) | alpha = 0.5 ou 0.6 R = 1 (NaOH) |
| ↓ | ↓ |
| Dialyse contre l'eau | Dialyse contre l'eau |
| MELANGE DES DEUX COMPLEXES | |
| Lyophilisation sans filtration | |
| ETUDE de la poudre | |

L'optimum de alpha choisi sera de 0.5 et 0.6.

Les résultats obtenus sont surprenants. En effet à 550°C le composé mixte est fondu. Après refroidissement, le résidu est constitué de deux phases : $Bi_2O_3$ et $V_2O_5$.

Notons cependant que nous n'avons pas à ce jour d'explication du mécanisme entraînant cette fusion à basse température.

- *Méthode 2 (sels carbonés - base) (méthode 2a et 2b).*

*- Méthode 2a.*

| Préparation du complexe simple PAA-Vanadium (acétylacétonate de vanadium)* | Préparation du complexe simple PAA-Bismuth (acétate de bismuth) |
|---|---|
| ↓ | ↓ |
| pH = 7 R = 2 ($NH_4OH$) | pH = 7 R = 1 ($NH_4OH$) |
| ↓ | ↓ |
| Pas de dialyse contre l'eau | Pas de dialyse contre l'eau |
| MELANGE DES DEUX COMPLEXES | |
| Lyophilisation sans filtration | |
| ETUDE de la poudre ou de la poudre compactée en pastille sous 10 tonnes | |

* acétylacétonate de vanadium est un des rares sels carbonés, simple et stable du vanadium III

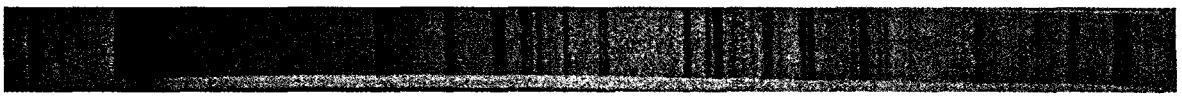
*- Méthode 2b.*

| Préparation du complexe simple PAA-Vanadium (acétylacétonate de vanadium) | Préparation du complexe simple PAA-Bismuth (acétate de bismuth) |
|---|---|
| ↓ | ↓ |
| alpha = 0.5 R = 2 ($NH_4OH$) | alpha = 0.5 R = 1 ($NH_4OH$) |
| ↓ | ↓ |
| Dialyse contre l'eau | Dialyse contre l'eau |
| MELANGE DES DEUX COMPLEXES | |
| Lyophilisation sans filtration | |
| ETUDE de la poudre ou de la poudre compactée en pastille sous 10 tonnes | |

Les deux méthodes conduisent au même résultat.
Dans les deux cas nous obtenons à 700°C $Bi_4V_2O_{11}$ de type $\alpha$ pur (chauffage 24 heures, 2 broyages et deux pastillages à 10 tonnes, chauffage 2 fois 12 heures) (montée lente en température).

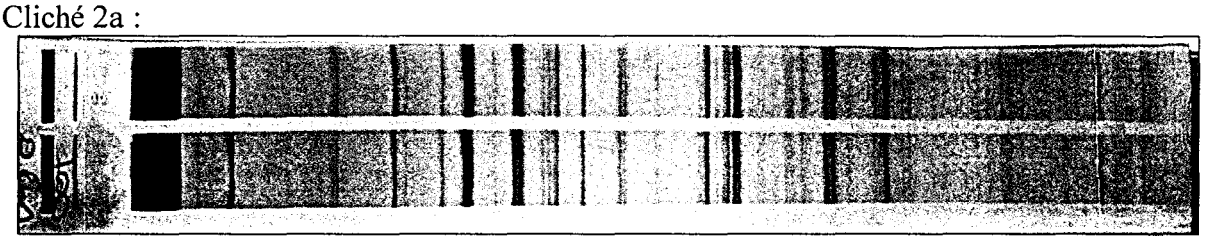
Cliché 2a :

Cliché 2b :



Après 1 seul broyage et un seul pastillage et un chauffage unique de 12 heures nous obtenions les clichés suivants : (le premier 2a, le second 2b). (trace de $BiVO_4$).

Cliché 2a :



Cliché 2b :

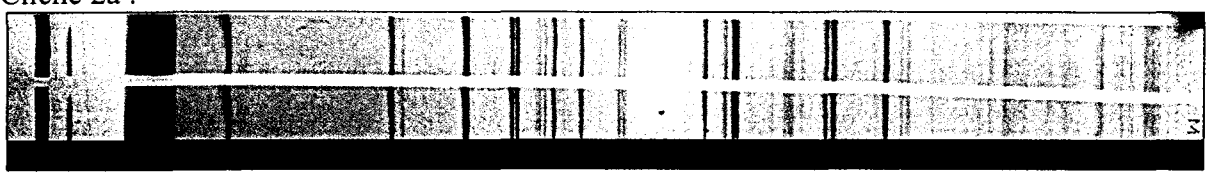
La méthode 2a permet de ne pas tenir compte de la compétition des métaux entre eux pour se fixer sur le polymère. Un métal, même défavorisé, restera dans le mélange car il n'existe pas dans cette méthode, ni de dialyse ni de filtration.

La méthode 2b respecte les abaissements de pH et suit donc les équilibres chimiques. On voit donc clairement que cette méthode fonctionne bien. L'effet néfaste du chlore dans la méthode 1a est confirmé.

Afin d'obtenir plus rapidement le produit fini, en se limitant à un seul pastillage et broyage sous 10 tonnes et à un seul chauffage 30 minutes à 700°C, le protocole suivant a été essayé.
Il s'agit de placer les échantillons directement dans un milieu à 700°C (choc thermique) et après les 30 minutes de chauffage, les sortir et les laisser refroidir à l'air libre.

Les résultats sont bons : ils conduisent au produit pur. (premier cliché : 2a, deuxième cliché : 2b).

Cliché 2a :



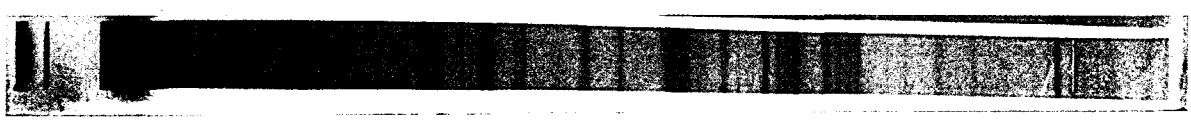
Cliché 2b :

Nous utiliserons dans la suite de ce chapitre le produit synthétisé par la méthode 2b.

Nous avons dans un premier temps cherché à savoir comment la céramique finale se formait. De l'étude de la partie 1a nous pouvons retenir que, lors de la décomposition thermique, une espèce riche en bismuth doit se former en premier et une espèce riche en vanadium ensuite. L'espèce mixte se forme à partir de ces deux extrêmes.

L'étude des clichés de diffraction justifie cette supposition.

Cliché à 350°C.

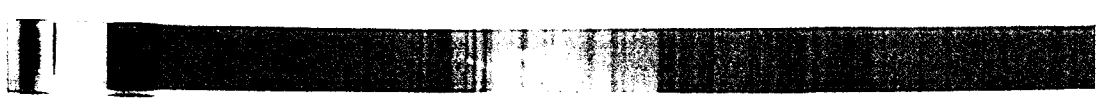


$Bi_2O_3$ + trace de $BiVO_4$.

Cliché à 400°C.

$Bi_2O_3$ + $BiVO_4$.

Cliché à 500°C.

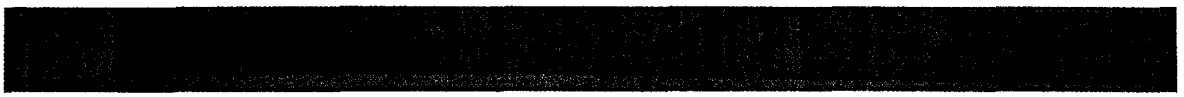


$Bi_4V_2O_{11}$ + $Bi_2O_3$ + $BiVO_4$.

Cliché à 600°C.

$Bi_4V_2O_{11} + Bi_2O_3 + BiVO_4$.

Cliché à 700°C.



$Bi_4V_2O_{11}$.

Bilan du mécanisme de décomposition :

| | |
|---|---|
| Température ambiante | |
| ↓ | Amorphe |
| 300°C | |
| ↓ | $Bi_2O_3$ |
| 400°C | |
| ↓ | $Bi_2O_3 + BiVO_4$ |
| 500°C | |
| ↓ | $Bi_2O_3 + 2\ BiVO_4 \rightarrow Bi_4V_2O_{11}$ |
| 700°C | |
| | $Bi_4V_2O_{11}$ |

Une analyse élémentaire a été réalisée sur le produit fini, les résultats sont donnés ci-dessous. (pourcentage massique)

Bismuth : 72,35%.
Vanadium : 8,73%.
Oxygène : 15,78%.
Total : 96,875%. (pour 100 grammes)

Soit :
(pour 100 grammes)
Bismuth : 0,358 mole.
Vanadium : 0,179 mole.
Oxygène : 1,018 mole.

On a bien Bismuth : Vanadium = 2 : 1.
Formule du composé : $Bi_{358}V_{179}O_{1018}$ soit : $Bi_2V_1O_{5.687}$ soit $Bi_4V_2O_{11,374}$.

Des photographies en microscopie électronique à balayage ont été réalisées. Les résultats sont forts surprenants.

Les photos (figure 6 et 7) présentent les échantillons de type 2b après un seul recuit à 700°C (mise à 700°C + 30 minutes recuit + trempe à l'air). On constate que l'oxyde mixte formé est de type plaquettes et que ces plaquettes présentent des trous de croissance ou de structure. L'explication de la présence de ces trous est complexe et encore mal comprise.

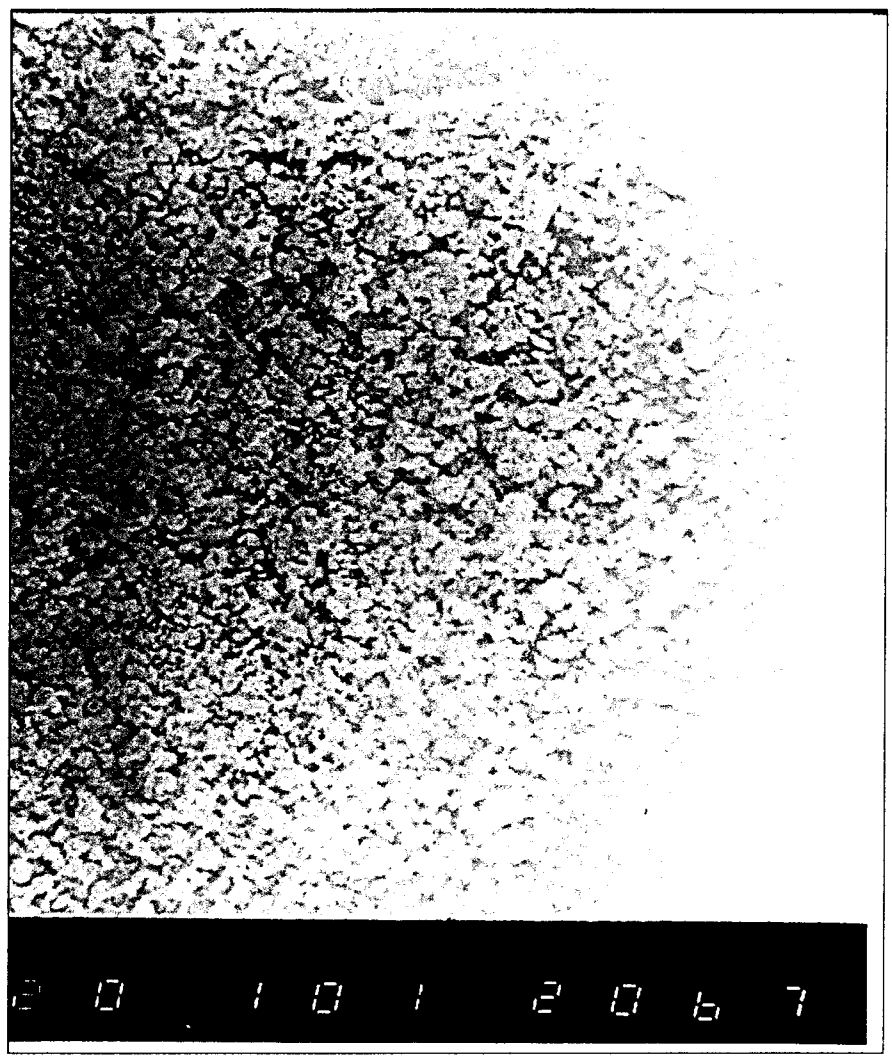


**Figure 6 : BiVOX : grandissement 100 (après un seul chauffage).**

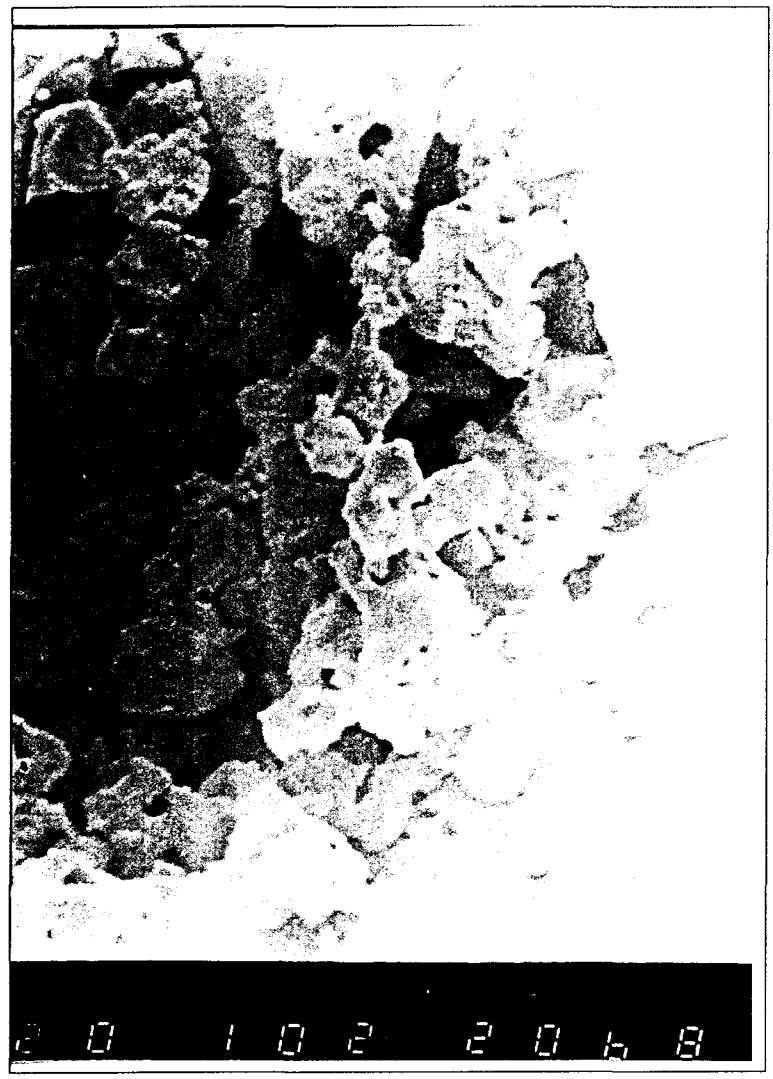


**Figure 7 : BiVOX : grandissement 1000 (après un seul chauffage).**

Les photos suivantes (figure 8, 9 et 10) présentent les mêmes échantillons après un deuxième traitement thermique similaire. Il apparaît une structure beaucoup plus granulaire, comme si les plaquettes précédentes avaient explosé. La granulométrie a également fortement diminué. La poudre résultante est difficile voire impossible à pastiller.

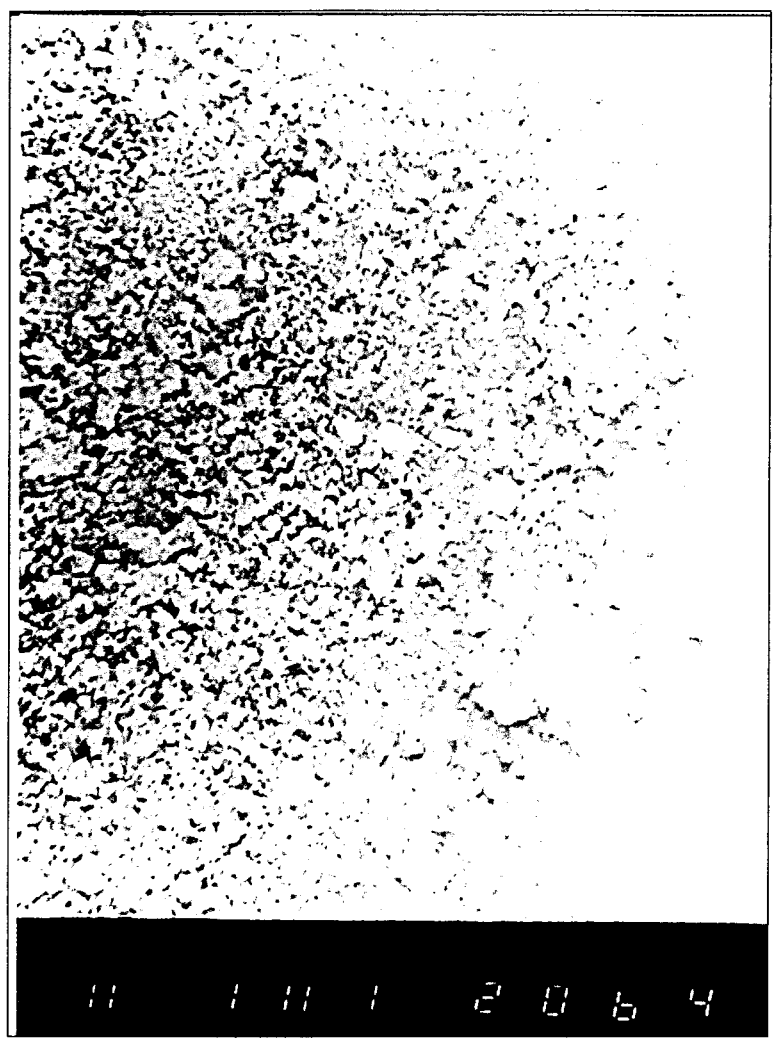


**Figure 8 : BIVOX : grandissement 100 (après un second traîtement thermique).**

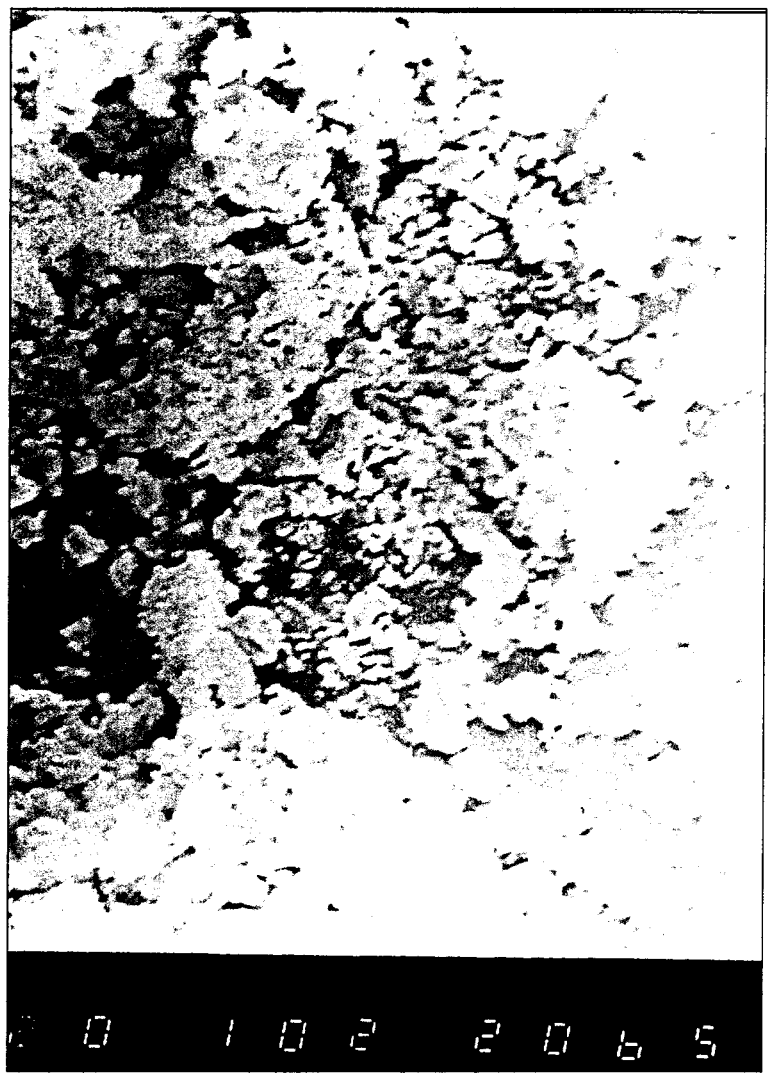


**Figure 9 : BiVOX : grandissement 1000 (après un second traîtement thermique).**

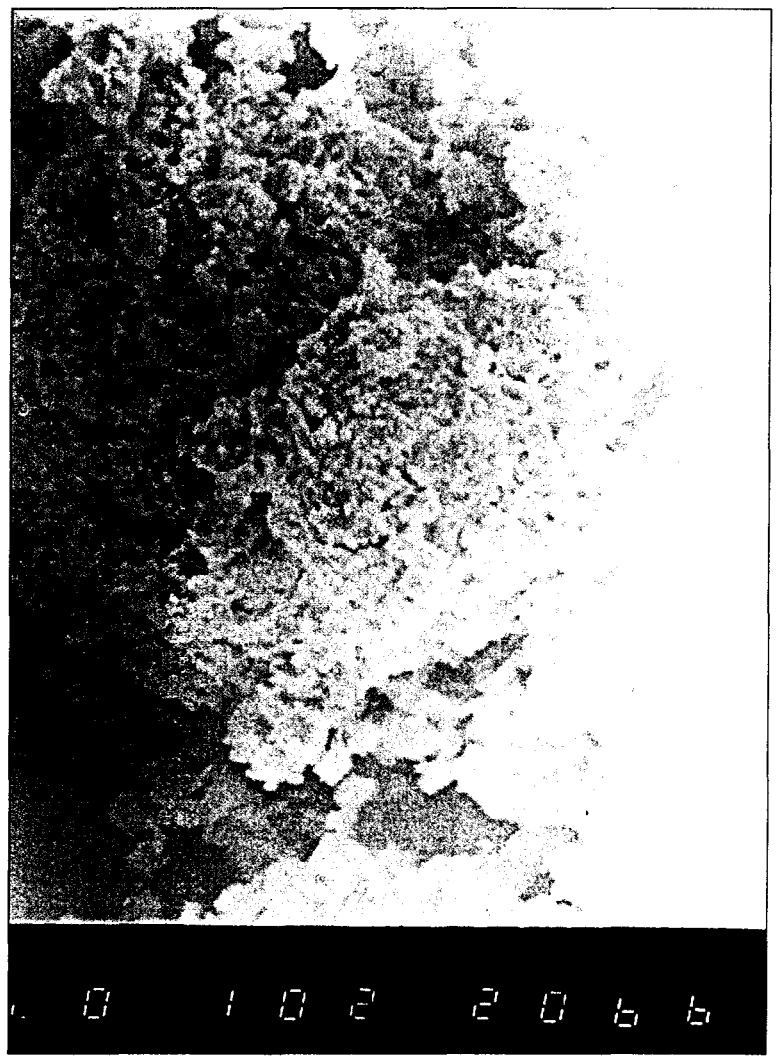


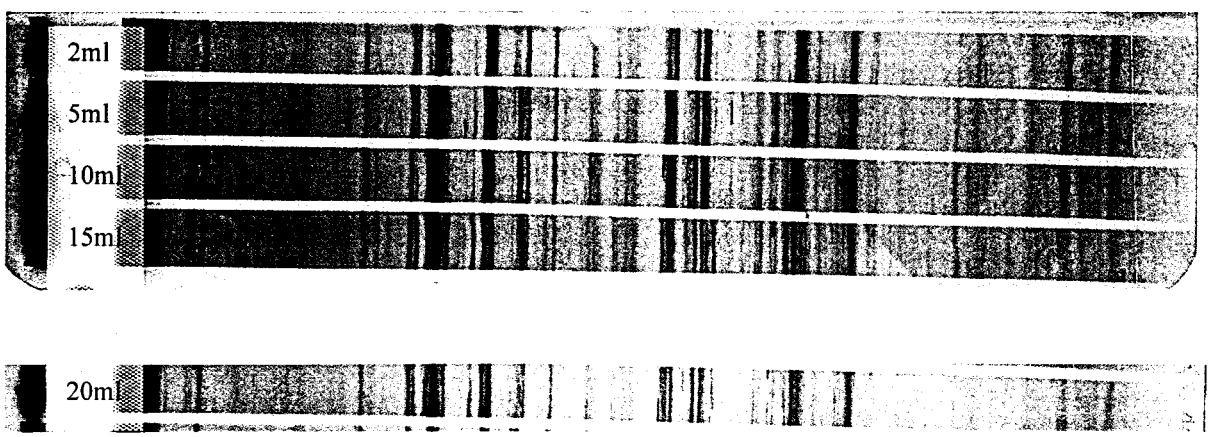
**Figure 10 : BiVOX : grandissement 1000 (après un second traîtement thermique), mise en évidence de l'agglomération.**

- *Méthode 3 (sels classiques – acide).*

| PAA (2ml, 5ml, 10ml, 15ml, 20ml à 20g/l) sels de nitrate de bismuth et de chlorure de vanadium dans le rapport 2/1 (sels mélangés et ajoutés au PAA) |
|---|
| Agitation |
| Filtration et lavage à l'eau |
| Lyophilisation |
| Décomposition thermique de la poudre |

Les résultats de la décomposition thermique à 750°C ne sont pas concluants. Ils montrent la présence de $\alpha$ $Bi_4V_2O_{11}$ mais avec de nombreuses autres impuretés.

Nous présentons ci-dessous les clichés de diffraction de la poudre dégradée à 750°C. Dans l'ordre 2ml de PAA, 5ml de PAA, 10ml de PAA, 15ml de PAA et 20ml de PAA.




Notons également que les deux sels mis en présence au début peuvent réagir violemment entre eux avant l'ajout du PAA, il importe donc, afin d'éviter tout problème, de les mélanger en milieu aqueux.

La méthode des sels carbonés nous a permis d'obtenir rapidement et dans de bonnes conditions la céramique requise. Cette méthode allie facilité de mise en œuvre et rapidité d'exécution. Elle permet d'obtenir un produit pur.

*c) Synthèse des BiMEVOX.*

Nous avons étudié plus particulièrement le système Bi-Cu-V, BiCUVOX.

- *Méthode 2 (sels carbonés – base) (méthode 2a et 2b).*

*- Méthode 2a.*

| Préparation du complexe simple PAA-Vanadium (acétylacétonate de vanadium) 10% du vanadium atomique est remplacé par du cuivre sous forme acétate de cuivre | Préparation du complexe simple PAA-Bismuth (acétate de bismuth) |
|---|---|
| ↓ | ↓ |
| pH = 7 R = 2 ($NH_4OH$) | pH = 7 R = 1 ($NH_4OH$) |
| ↓ | ↓ |
| Pas de dialyse contre l'eau | Pas de dialyse contre l'eau |
| MELANGE DES DEUX COMPLEXES | |
| Lyophilisation sans filtration | |
| ETUDE de la poudre ou de la poudre compactée en pastille sous 10 tonnes | |

*- Méthode 2b.*

| Préparation du complexe simple PAA-Vanadium (acétylacétonate de vanadium) 10% du vanadium atomique est remplacé par du cuivre sous forme acétate de cuivre | Préparation du complexe simple PAA-Bismuth (acétate de bismuth) |
|---|---|
| ↓ | ↓ |
| alpha = 1.0 R = 2 ($NH_4OH$) | alpha = 0.5 R = 1 ($NH_4OH$) |
| ↓ | ↓ |
| Dialyse contre l'eau ou lavage | Dialyse contre l'eau ou lavage |
| MELANGE DES DEUX COMPLEXES | |
| Lyophilisation sans filtration | |
| ETUDE de la poudre ou de la poudre compactée en pastille sous 10 tonnes | |

Les deux méthodes conduisent au même résultat, nous présenterons les clichés de diffraction de la méthode 2b.

Cliché de diffraction à 700°C du système BiCUVOX (1 cycle de 48 heures, montée en 5 heures, palier 38 heures, descente 5 heures). Nous obtenons γ $Bi_4V_2O_{11}$ pur.

Une analyse élémentaire a été réalisée sur le produit fini, les résultats sont donnés ci-dessous. (pourcentage massique)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bismuth : | 74,26%. | Théorique : | 74,88% |
| Vanadium : | 8,14%. | | 8,22% |
| Oxygène : | 16,16%. | | 15,76% |
| Cuivre : | 1,07%. | | 1,14% |
| Total : | 99,63%. | | 100,00% |

Soit :
(pour 100 grammes)
Bismuth : 0,355 mole.
Vanadium : 0,160 mole.
Oxygène : 1,010 mole.
Cuivre : 0,017 mole.

On a bien Bismuth : (Vanadium + Cuivre) = 2 : 1.
Formule du composé : $Bi_{355}V_{160}Cu_{17}O_{1010}$ soit $Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{11,38}$.

Nous présentons ci-dessous les photographies en microscopie électronique à balayage des produits obtenus.

Les figures 11, 12 et 13, montrent les photographies d'un produit obtenu à 770°C à partir de la méthode d'obtention classique (mélange des oxydes et chauffage). Nous observons cet échantillon après un chauffage de 24 heures à cette température, l'échantillon après deux chauffages est identique. Il se présente sous forme de grains arrondis.

Les figures 14, 15,16,17, montrent les photographies d'un produit obtenu à 750°C par la méthode 2b. L'échantillon est observé après un chauffage de 24 heures à cette température. Nous observons la présence de plaquettes libres ou agrégées. Nous notons également la présence de trous dans les plaquettes comme pour le BiVOX. La granulométrie d'ensemble est plus fine que pour le produit obtenu classiquement.

Les figures 18,19 et 20, montrent l'échantillon précédent après un second chauffage de 24 heures à 750°C. La structure reste en plaquettes, mais les agrégats ont disparu ainsi que les trous. Ils semblent que les plaquettes se soient cassées au niveau de ces trous.

*A titre humoristique, nous pouvons lire sur le cliché 20, le chiffre 5 et le symbole π.*

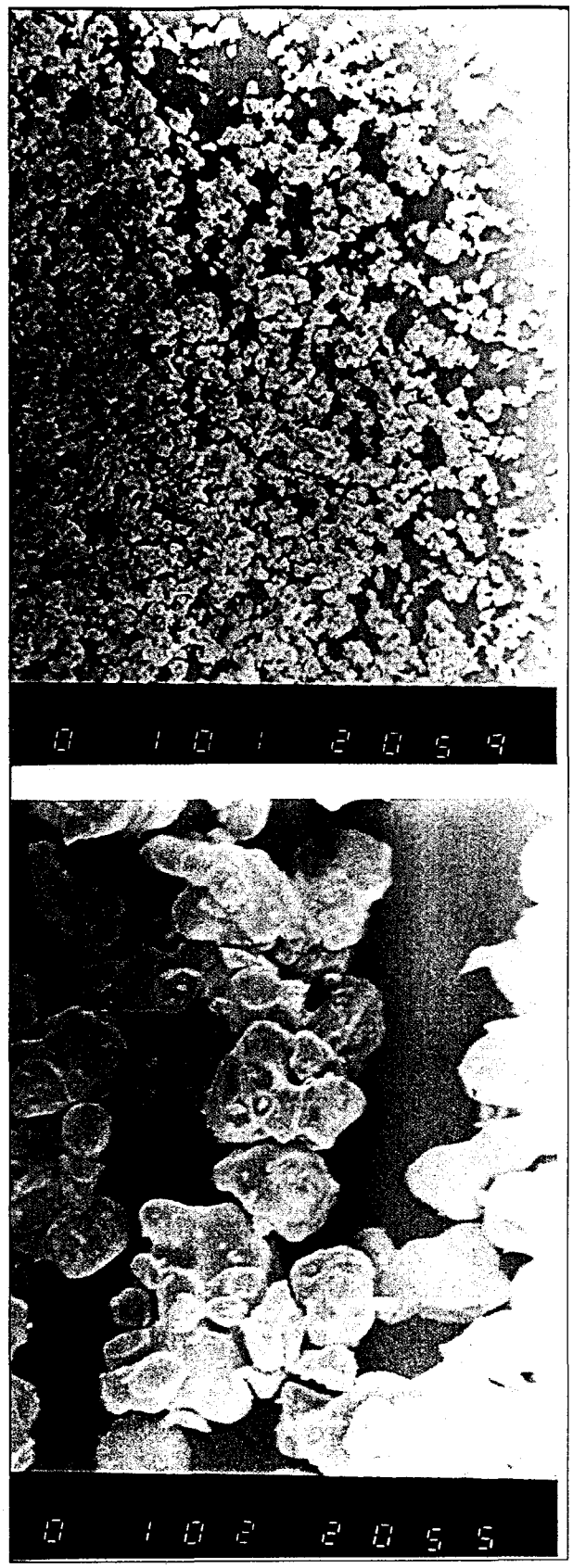


**Figure 11 : BiMEVOX : grandissement 100. classique. En haut.**

**Figure 12 : BiMEVOX : grandissement 1000. classique. En bas.**

**Figure 13 : BiMEVOX : grandissement 1000. Classique (agglomération).**

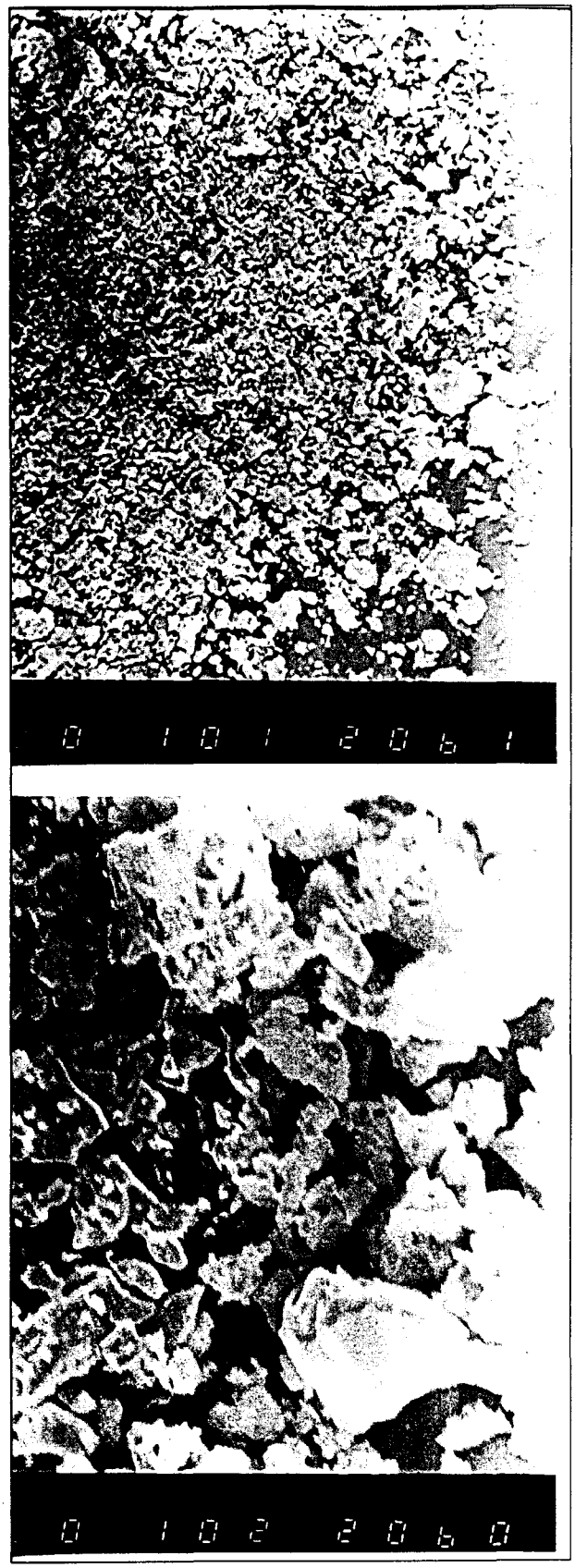


**Figure 14 : BiMEVOX : 2b : grandissement 100 : en haut.**

**Figure 15 : BiMEVOX : 2b : grandissement 1000 : en bas.**

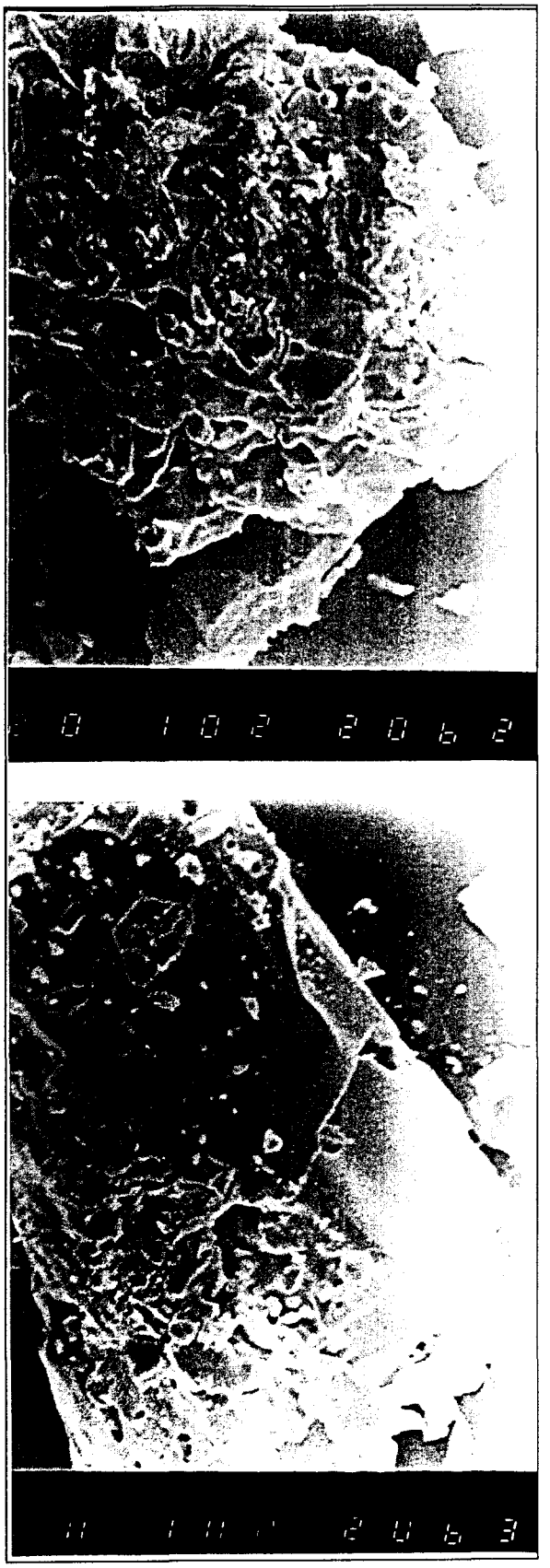


**Figure 16 : BiMEVOX : 2b : grandissement 1000 : en haut (mise en évidence des trous).**

**Figure 17 : BiMEVOX : 2b : grandissement 1000 : en bas (mise en évidence des aggrégats).**

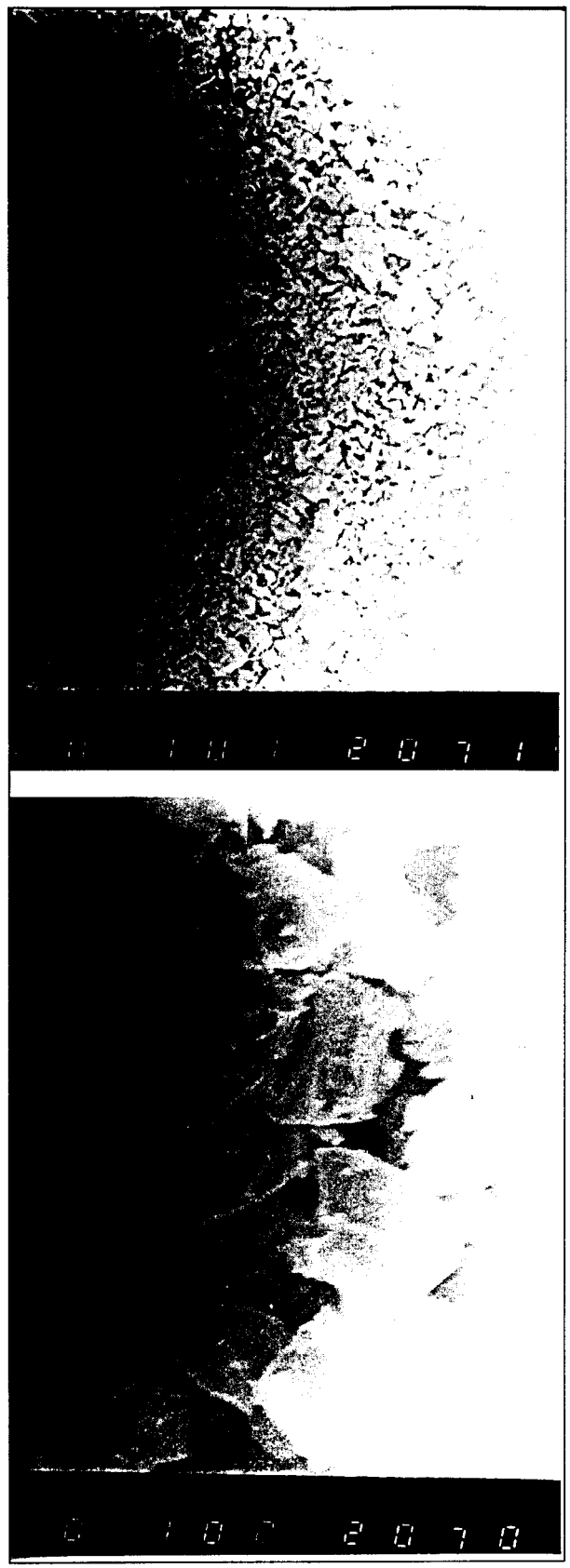


**Figure 18 : BiMEVOX : 2b : grandissement 100 : en haut.**

**Figure 19 : BiMEVOX : 2b : grandissement 1000 : en bas.**

**Figure 20 : BiMEVOX : 2b : grandissement 1000.**

*d) Conductivité.*

- *Choix de la méthode.*

A l'inverse des matériaux d'électrodes pour lesquels une conduction électronique est indispensable, les électrolytes solides doivent, dans la majorité des applications, être des isolants électroniques. Sous l'influence d'un champ électrique, le transfert de charges d'une électrode à l'autre s'effectue alors uniquement par le biais des ions mobiles à travers la structure cristalline. Lorsque les électrodes ne sont pas susceptibles, par leur nature de permettre aux ions mobiles de quitter l'électrolyte solide, les phénomènes de polarisation aux interfaces prennent une grande ampleur, interdisant toute mesure de la résistance en courant continu.

La technique que nous avons choisie d'utiliser pour étudier le système électrode/électrolyte solide/électrode est celle des impédances complexes. C'est Bauerle qui, le premier, a proposé d'étendre au cas des électrolytes solides l'emploi d'une technique qui avait été utilisée avec succès pour l'étude des phénomènes de polarisation en solution aqueuse. Il s'agit de considérer un matériau fritté, conducteur ionique, muni de deux électrodes métalliques déposées sur ses deux faces parallèles, comme un circuit composé essentiellement d'éléments R et C en parallèle ou en série. Dans ce cas la mesure de l'impédance de l'échantillon en fonction de la fréquence et l'analyse des résultats dans le plan complexe fournissent des renseignements quantitatifs sur les différents éléments du circuit.

L'analyse dans une large gamme de fréquences ($10^{-3}$ – $10^{6}$ Hz) permet en général de séparer les contributions dues à l'électrolyte lui même de celles dues aux électrodes. Un cas fréquemment rencontré est illustré sur la figure 21 , elle représente la variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes fréquences.

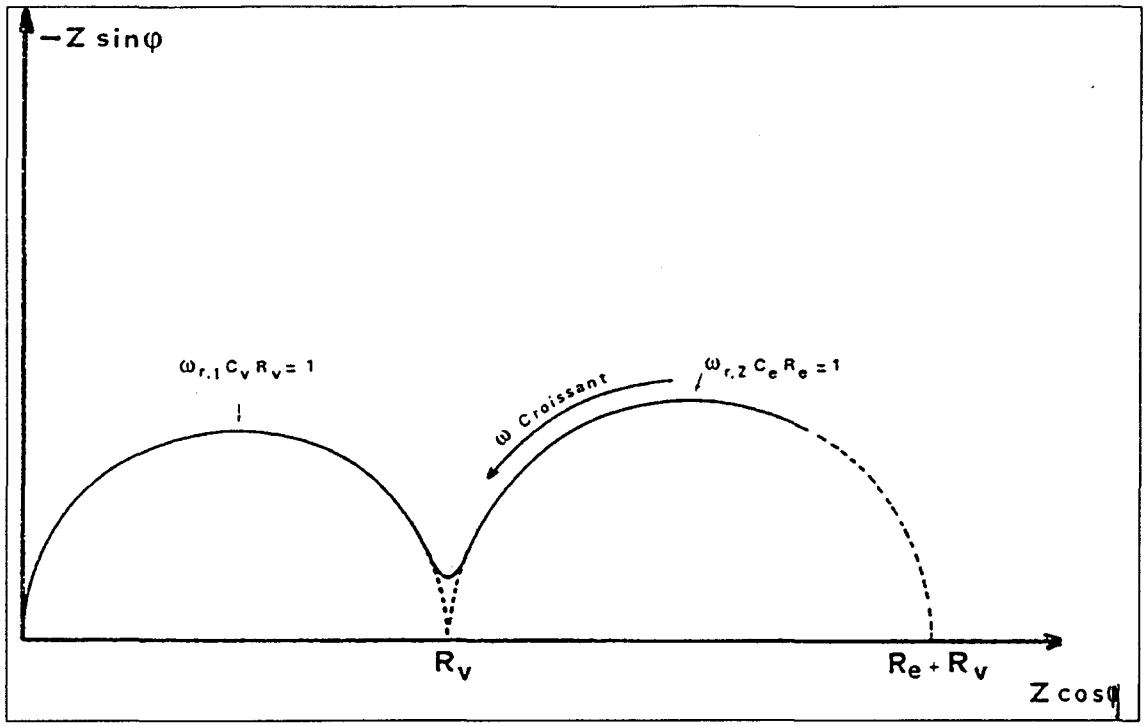



**Figure 21**

Le circuit équivalent le plus simple rendant compte de cette évolution est représenté sur la figure 22. Il s'agit de la combinaison en série de deux circuits R-C parallèles. Chaque arc de cercle, caractéristique de l'impédance d'un circuit R-C est représentatif des phénomènes se produisant dans la masse de l'électrolyte d'une part et à l'interface électrolyte solide-électrode d'autre part.

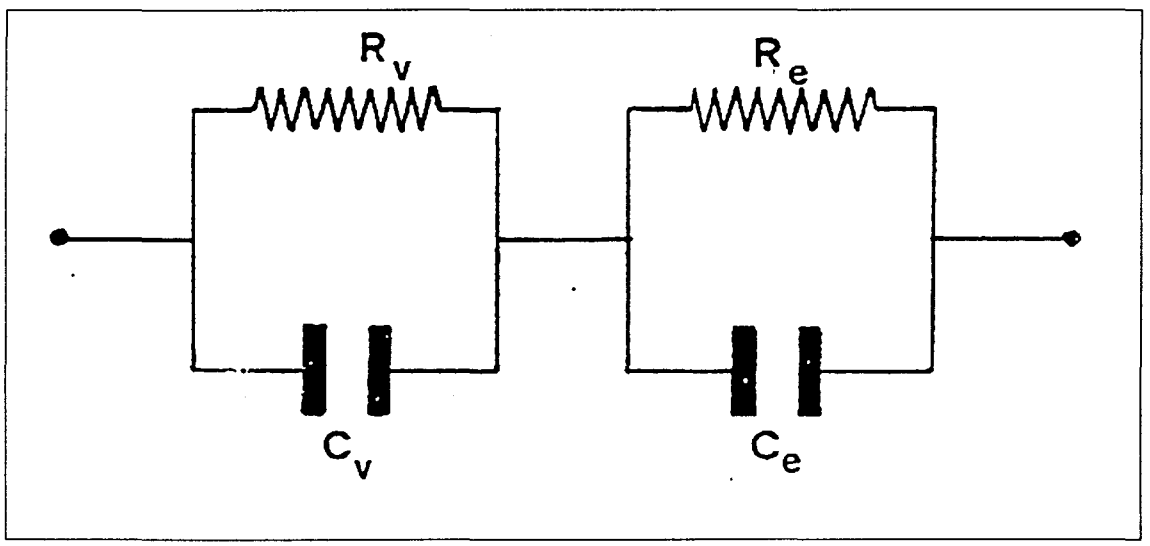



**Figure 22**

L'identification des arcs de cercle aux différentes parties du circuit, ne peut, en toute rigueur se faire que de façon empirique : par exemple, une variation de l'épaisseur de l'échantillon entraînera une variation de la taille du cercle due à l'électrolyte, sans affecter pour autant le cercle dû aux phénomènes d'électrodes.

Même si la séparation des phénomènes n'est pas aussi nette que dans l'exemple présent (ce qui dépend en particulier des ordres de grandeurs relatifs des valeurs des éléments résistifs et capacitifs), la méthode permet généralement la détermination de ces valeurs avec une bonne précision : l'extrapolation de chaque arc de cercle fournit les résistances ohmiques $R_v$ de l'électrolyte et $R_e$ de l'interface ; la connaissance de la fréquence de résonance pour chaque cercle permet de déterminer les capacités correspondantes $C_v$ et $C_e$ grâce à la relation $\omega_r CR=1$.

Lorsque l'échantillon est un solide fritté, la résistance $R_v$ résulte en réalité de deux contributions la résistance intragranulaire $R_i$ et la résistance intergranulaire $R_g$. Lorsque ce dernier phénomène est particulièrement important (par exemple en raison de la précipitation aux joints de grains d'une phase moins conductrice), il peut apparaître un demi-cercle dû à cet effet. Certaines déformations du cercle de l'électrolyte apparaissant au voisinage de ce cercle pourraient être dues à un phénomène de joints de grains. Lorsqu'elles sont visibles leur incidence sur la valeur de la résistance est suffisamment faible pour que nous ne les prenions pas en compte. Les valeurs indiquées contiennent donc les contributions intra et intergranulaires.

- *Cellule de mesure.*

La cellule de mesure de conductivité réalisée au laboratoire est représentée sur les figures 23 et 24. Elle permet d'effectuer, des mesures électriques dans la gamme de température 20-1000°C.

L'échantillon fritté, recouvert par évaporation des deux électrodes d'or, est placé entre deux plaques contre-électrodes en or. Une fine grille d'or assure un bon contact entre la surface métallisée et l'électrode. La cellule peut accueillir trois échantillons disposés à 120° l'un de l'autre. Le retour de courant est assuré par une contre électrode unique qui repose sur un disque de stumatite. Un thermocoax situé au niveau des trois échantillons permet de mesurer leur température. L'ensemble est placé dans un four à double enroulement dont la température est régulée soit par un programmateur Hermann-Moritz dans le cas du système semi-automatique soit par un micro-ordinateur dans le cas du système automatique.

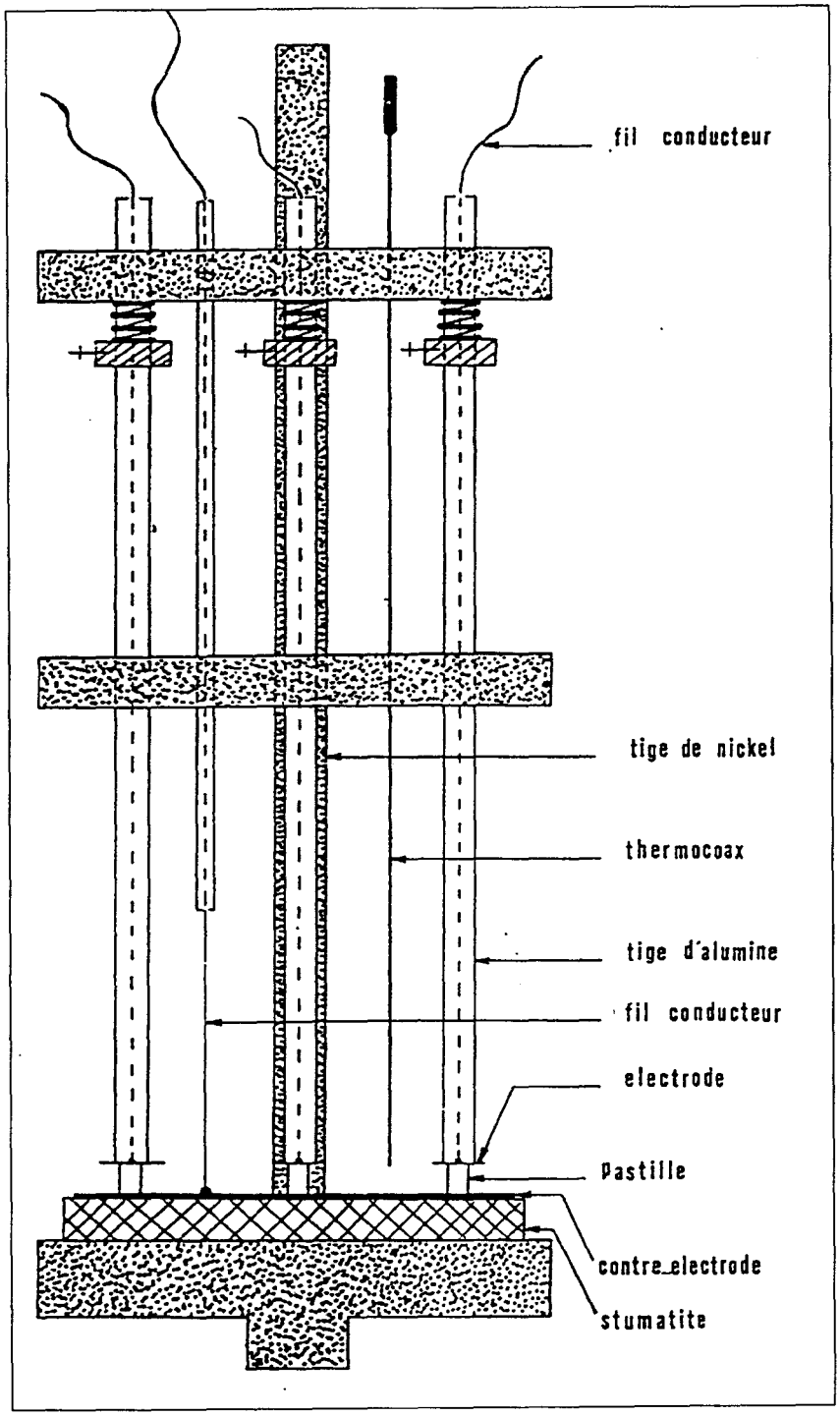



**Figure 23 : Schéma de la cellule de mesure de conductivité.**

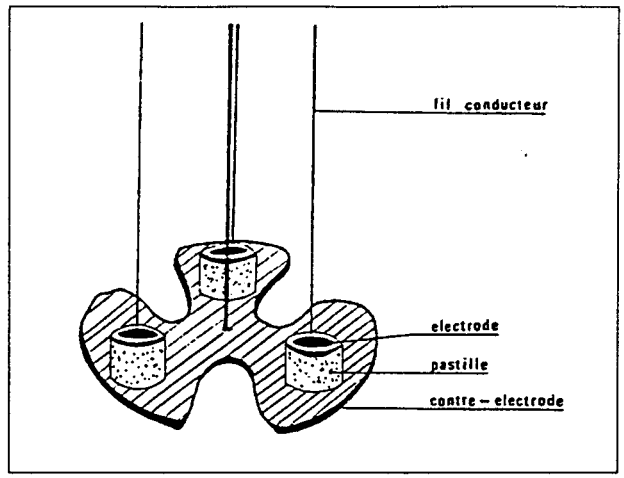



**Figure 24 : Schéma du dispositif à trois échantillons.**

- *Elaboration des échantillons destinés aux mesures de conductivité.*

Les phases synthétisées sont de manière générale finement broyées et homogénéisées dans un mortier d'agate, puis tamisées afin d'obtenir une granulométrie reproductible. La poudre obtenue est ensuite comprimée à l'aide d'une presse hydraulique sous forme de pastilles de 5 ou 10 mm de diamètre et d'épaisseur variant de 2 à 5 mm. Les pastilles sont ensuite frittées, puis refroidies à l'air. En ce qui concerne nos échantillons BiCUVOX, la granulométrie est tellement fine que la préparation ne nécessite plus de broyage supplémentaire.

- *Métallisation des pastilles.*

Pour assurer de bons contacts électriques entre l'électrolyte solide et les électrodes de la cellule de mesure, il est nécessaire d'effectuer un dépôt métallique sur les faces des échantillons frittés. C'est la technique d'évaporation sous vide qui a été retenue. Le métal choisi est l'or. C'est donc ce dernier qui est évaporé sur les deux faces planes de l'échantillon.

- *Système semi-automatique de mesures de conductivité.*

L'ensemble des mesures semi-automatique a été mis au point par F. Honnart au laboratoire.

Il comprend :

- un analyseur de fonction de transfert de type Solarton 1170, cet appareil est entièrement automatique, la gamme de fréquence est balayée en général en un temps très court puisque le temps consacré à chaque mesure est généralement choisi égal à dix périodes de courant alternatif. Dans la gamme de fréquences la plus intéressante de 1 à 10 kHz, cela donne des temps de l'ordre du 1/100 ou de 1/1000 de seconde par point.
- un calculateur qui permet de piloter le solartron et grâce auquel sont introduits les divers paramètres de l'expérience. Il permet en plus d'enregistrer les mesures et de tracer la courbe d'impédance complexe.
- un module de référence constitué par une série de résistances étalons pures (l Ω à 10 MΩ) permettant de calibrer l'analyseur.
- un programmateur type Herman-Moritz constituant la régulation du four en fonction du cycle de température retenu. Les systèmes et le circuit de mesure sont schématisés sur les figures 25 et 26.

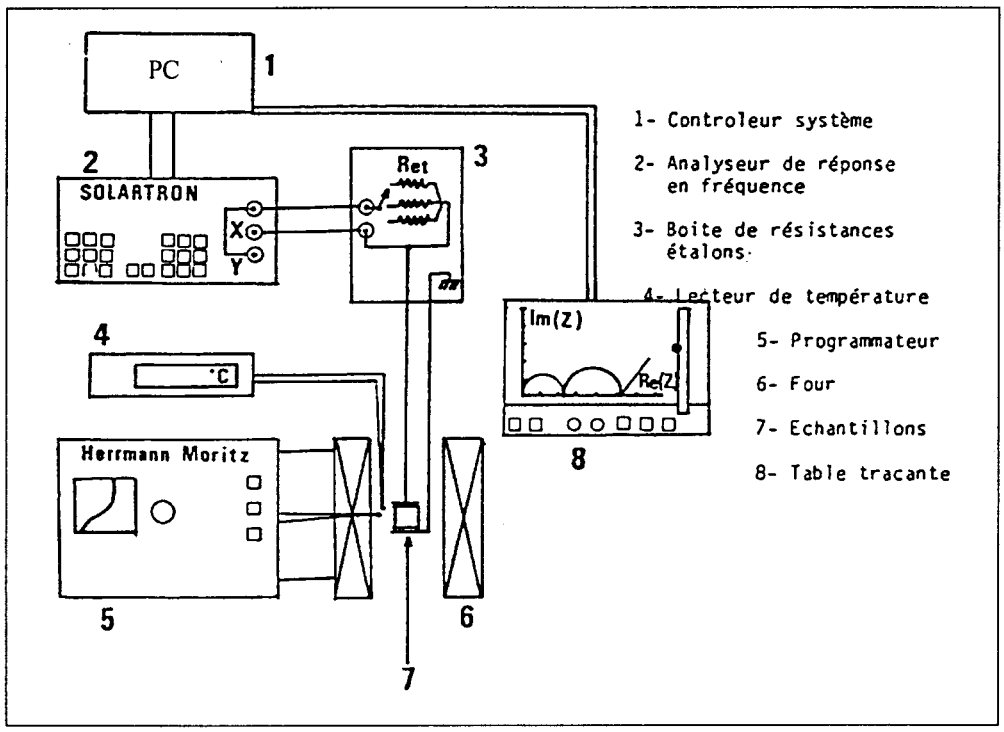



**Figure 25 : Système semi-automatique de mesure de conductivité.**

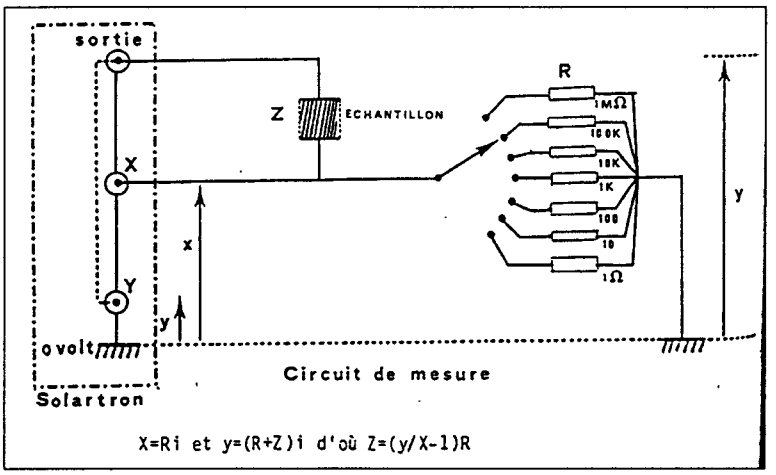



**Figure 26 : Schéma du circuit de mesure solartron.**

(Le solartron mesure les parties réelles et imaginaires de y/x ; on en déduit les composantes complexes de l'échantillon).

- *Système automatique de mesure de conductivité.*

L'ensemble des mesures automatiques a été conçu au laboratoire par G. Nowogrocki et F. Honnart. Il comprend, un analyseur de fonctions de transfert solartron 1170, piloté par un micro-ordinateur (figure 27). Les paramètres de mesure sont analysés par ce dernier et transmis pour exécution, soit au solartron pour la gamme de fréquence et la tension d'attaque, soit à un micro-ordinateur pour la température de régulation du four.

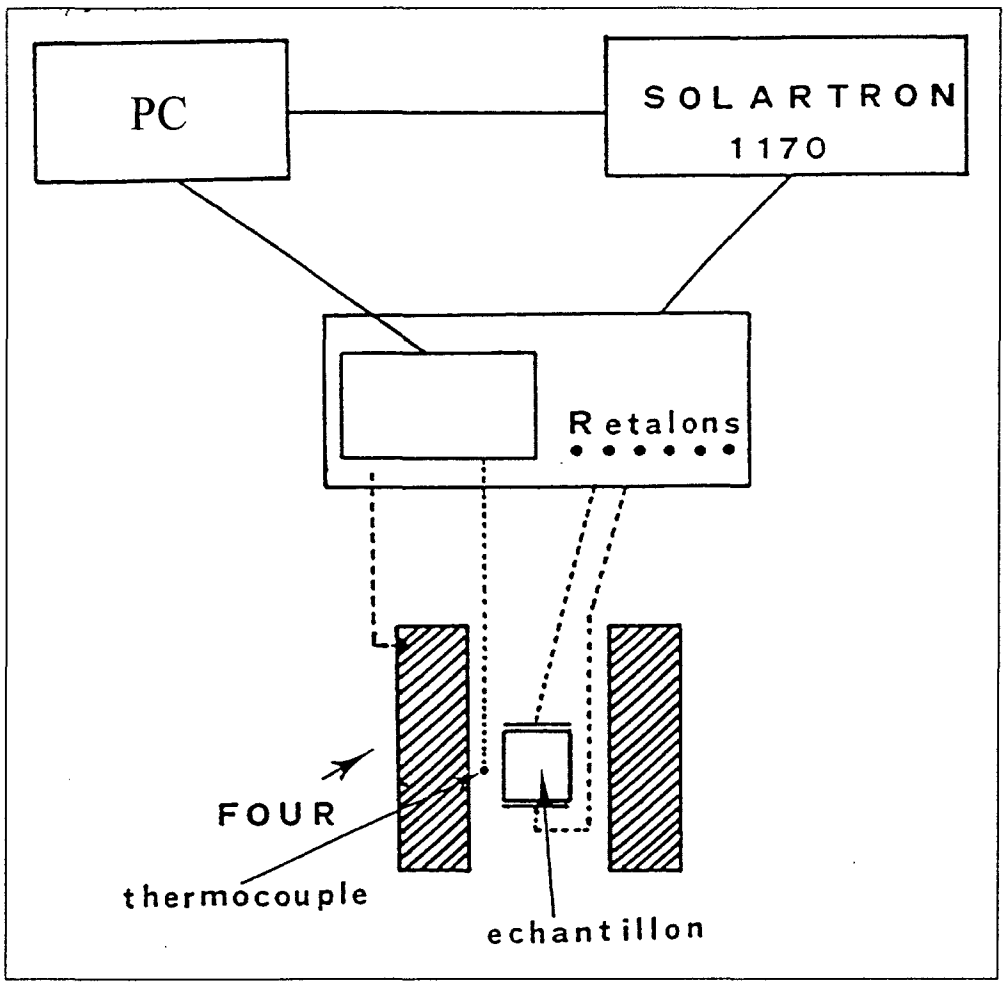



**Figure 27 : Mesures en système semi-automatique.**

Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus pour le système BiCUVOX.

Les figures 28 et 29 représentent les variations de log σ en fonction de l'inverse de la température obtenues sur le matériau BICUVOX lors de la descente et de la seconde montée en température.
Les valeurs de conductivité et d'énergie d'activation sont comparables à celles obtenues à partir d'un échantillon préparé par synthèse solide-solide.

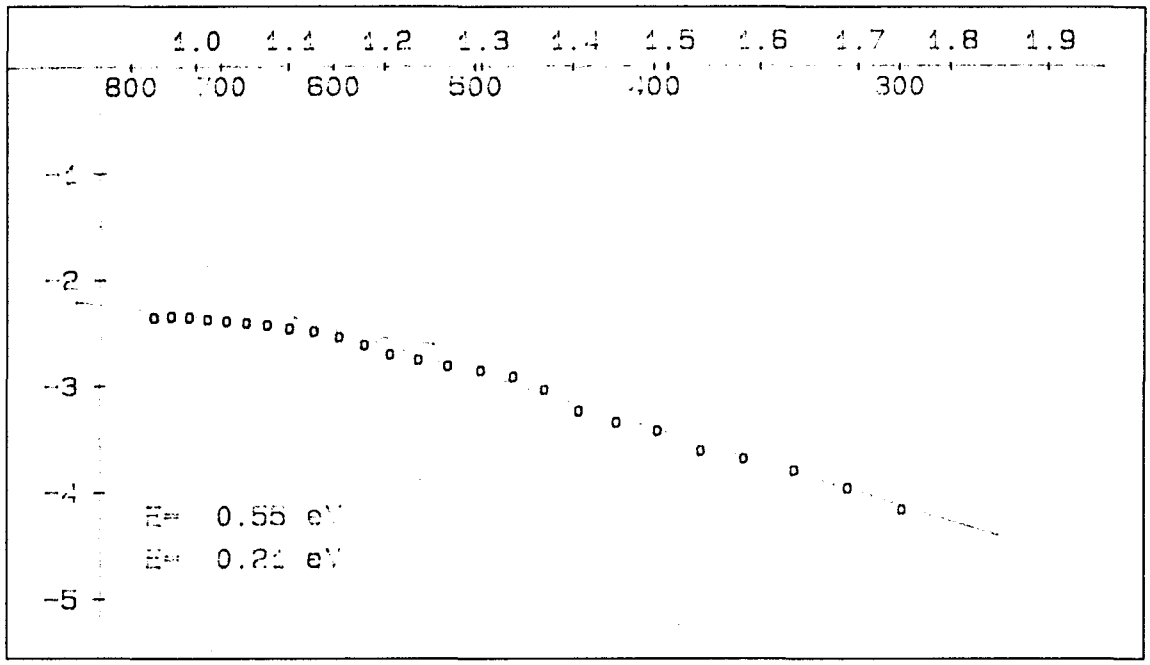



**Figure 28 : BiCUVOX, descente 1 : E=0,55 et E=0,21.**

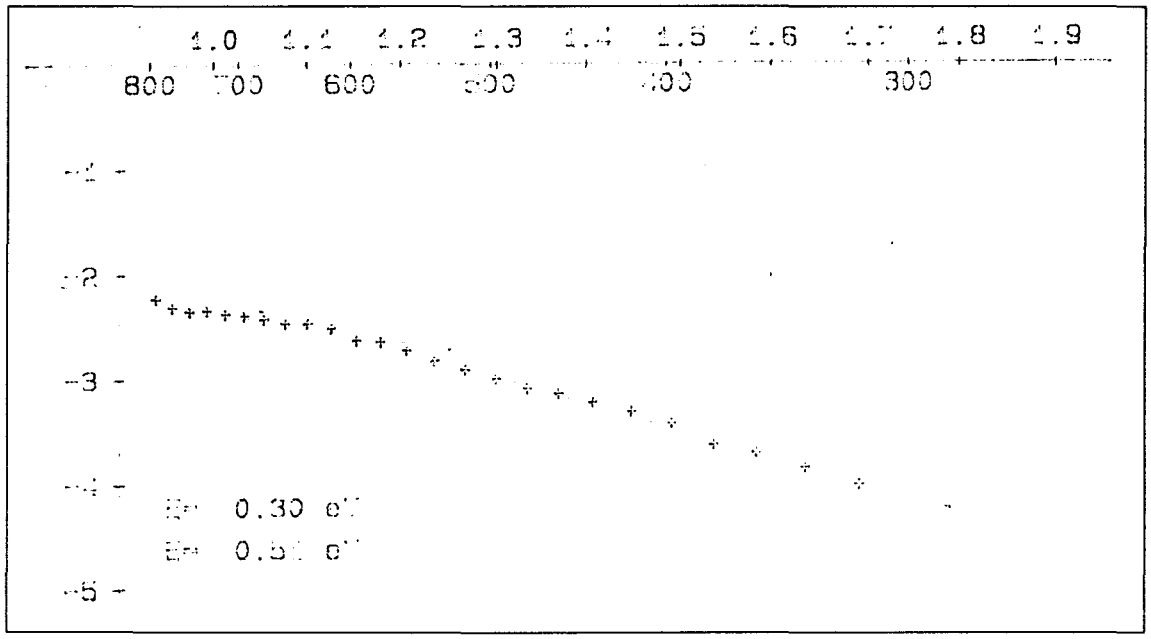



**Figure 29 : BiCUVOX, montée 2 : E=0,30 et E=0,51.**

3) Bismuth – Cuivre.

- *Intérêt.*

Le composé que nous cherchons à synthétiser est $Bi_2CuO_4$. Ce produit a été obtenu au laboratoire par la réaction solide-solide par J.C. Boivin [7]. S. Sobanska *et col*, au laboratoire, a amélioré le procédé en utilisant un précurseur organique EDTA [8]. Le but de notre étude n'a pas été ici d'améliorer ces méthodes de synthèse, mais plutôt de confirmer notre théorie concernant le lien entre abaissement de pH et constante de stabilité et de formation des complexes.

Le rapport souhaité est ici 1 : 2 (2 bismuth pour 1 cuivre).

Les courbes d'abaissement de pH sont les suivantes.

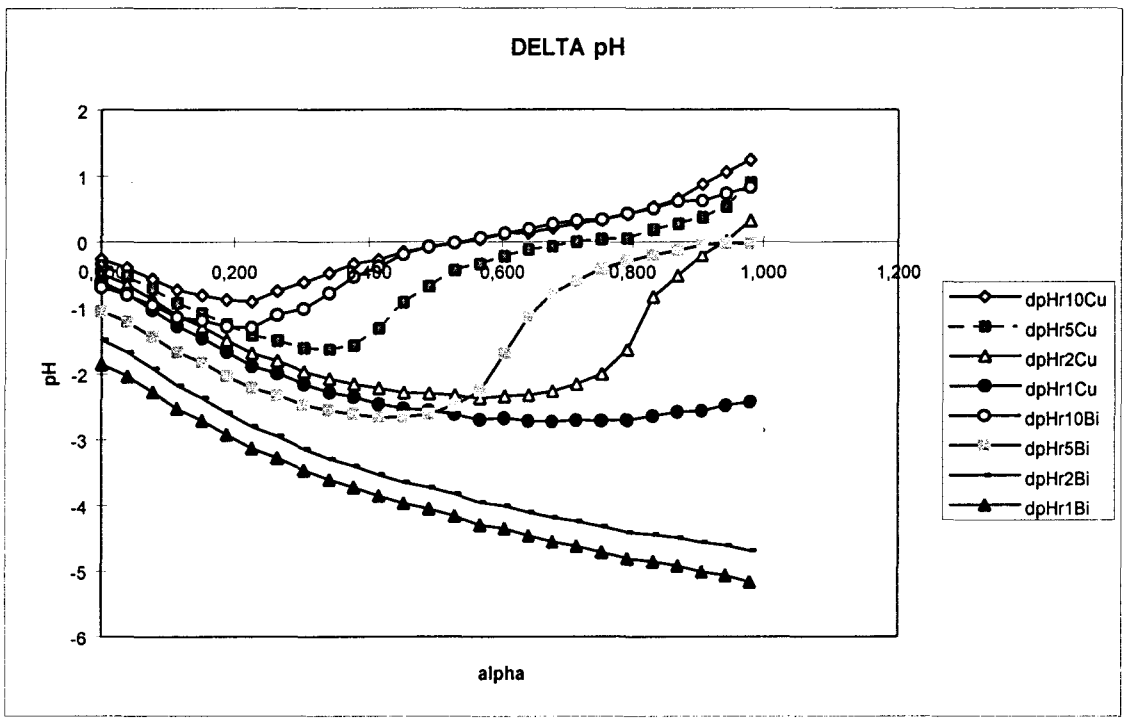



**Figure 30 : Abaissement de pH pour le bismuth et le cuivre.**

Nous constatons que le couple convenable est Bi (R=5) et Cu (R=10) pour un coefficient de dissociation de l'acide valant 1,0.

- *Méthode 1a : (avec et sans dialyse).*

L'expérience que nous allons réaliser consiste à synthétiser le composé mixte bismuth-cuivre, selon le protocole suivant :

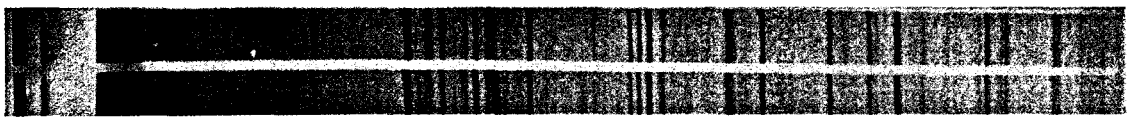
| Sels classiques - NaOH |
|---|
| 1a |
| PAA |
| NaOH |
| Sels classiques |
| 2 complexes simples |
| Dialyse ou non |
| Lyophilisation |

| Préparation du complexe simple PAA-Cuivre (sulfate de cuivre) $CuSO_4$ | Préparation du complexe simple PAA-Bismuth (nitrate de bismuth) $Bi(NO_3)_3$ |
|---|---|
| ↓ | ↓ |
| alpha = 0.5 ou 1.0 R = 10 (NaOH) | alpha = 0.5 ou 1.0 R = 5 (NaOH) |
| ↓ | ↓ |
| Pas de dialyse | Pas de dialyse |
| MELANGE DES DEUX COMPLEXES | |
| Dialyse ou non | |
| Lyophilisation | |
| ETUDE de la poudre ou de la poudre compactée en pastille sous 10 tonnes | |

La théorie prévoit qu'en de l'absence de dialyse avant la lyophilisation, aucun des deux sels ne pouvant être éliminé, le produit obtenu sera celui désiré (quelque soit alpha).
Dans le cas d'une dialyse avant lyophilisation, seul l'expérience où alpha = 1 fonctionnera, dans l'autre cas il devrait y avoir un excédent de bismuth (celui-ci étant à alpha = 0.5 plus stable que le cuivre sur le PAA).

Les résultats obtenus sont les suivants :

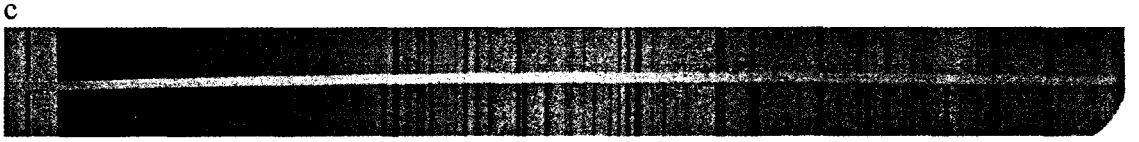
a



b

a, b : cliché à 600°C, alpha = 0,5 et 1 respectivement, échantillon non dialysé, on obtient $Bi_2CuO_4$ pur.

c



d

c, d : cliché à 600°C, alpha = 1 et 0,5 respectivement, échantillon dialysé, on obtient $Bi_2CuO_4$ pur pour alpha=1 et avec un excès de $Bi_2O_3$ à alpha =0,5. (comme le prévoient les courbes ΔpH)

Bilan

| Descriptif | α = 0,5 dialyse | α = 1,0 dialyse | α = 0,5 non dialyse | α = 1,0 non dialyse |
|---|---|---|---|---|
| Théorie | $Bi_2CuO_4 + Bi_2O_3$ | $Bi_2CuO_4$ | $Bi_2CuO_4$ | $Bi_2CuO_4$ |
| Pratique | $Bi_2CuO_4 + Bi_2O_3$ | $Bi_2CuO_4$ | $Bi_2CuO_4$ | $Bi_2CuO_4$ |
| Validité théorie | OUI | OUI | OUI | OUI |

La théorie est bien confirmée.

4) Analyse théorique : lien abaissement de pH, constante de stabilité.

Nous avons montré que l'hypothèse effectuée concernant le lien entre les abaissements de pH et les constantes de stabilité des complexes était valable. Ce dernier a cependant une importance beaucoup plus grande et moins triviale que l'on pouvait l'imaginer. En effet considérons les expériences suivantes :

| PAA- Bismuth | PAA-Vanadium |
|---|---|
| R=1 | R=2 |
| Quantité PAA : n | Quantité PAA : n |
| Constante de stabilité : Kb | Constante de stabilité : Kv |
| On suppose Kb = Kv, puisque les abaissements de pH sont identiques | |

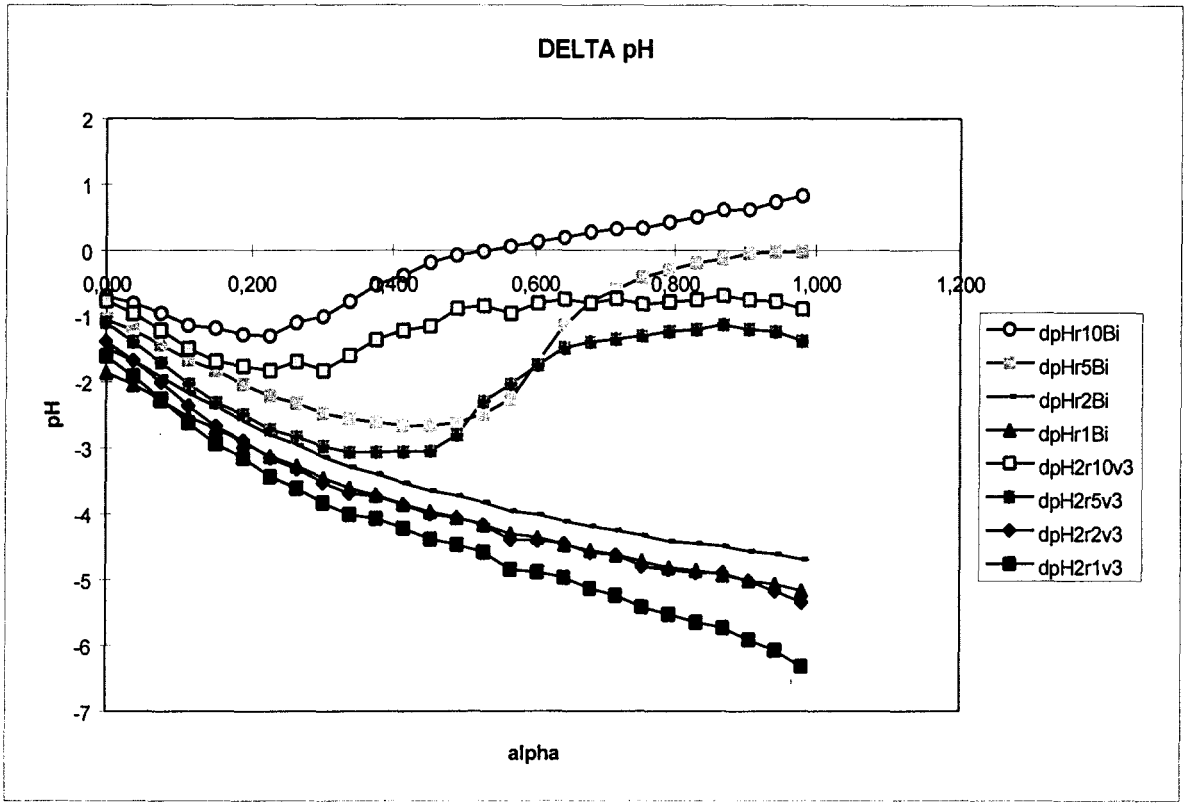



**Figure 31 : Abaissement de pH pour le bismuth et le vanadium.**

Après mélange, le rapport apparent de chaque métal par rapport au PAA (Quantité n+n soit 2n) passe à 2 pour le bismuth et à 4 pour le vanadium. Dans ce cas la courbe d'abaissement de pH nous indique que le complexe devrait disparaître. C'est l'égalité Kb=Kv, qui sont ici les constantes de stabilité des deux complexes séparés, qui permet au complexe de ne pas évoluer. Le rapport réel des métaux par rapport au PAA reste 2 pour le vanadium et 1 pour le bismuth. En fait les deux complexes formés séparément ont la même stabilité, en les mélangeant, ils resteront intacts relativement longtemps.

Le produit obtenu par cette méthode confirme bien ces résultats : il s'agit bien du composé α-BiVOX pur.

Afin de confirmer ce résultat, l'expérience a été poursuivie de la façon suivante :

Elle consiste à mélanger à une quantité 2n de PAA, les deux sels ensemble dans le rapport 2 :1 entre eux.
Cette fois-ci le rapport réel et apparent est 4 pour le vanadium et 2 pour le bismuth et comme le laissent supposer les courbes d'abaissement de pH, cette composition ne permet pas l'obtention de $\alpha$-$Bi_4V_2O_{11}$.

La théorie que nous avions proposée est donc plus subtile. Le lien abaissement de pH, constante de stabilité est fort important et même plus que l'on pouvait le supposer à l'origine.

## 5) Uranium – Cérium.

- *Intérêt.*

Les céramiques mixtes cérium-uranium présentent un intérêt industriel. En effet, le cérium est connu pour être le modèle chimique du plutonium et les études sur le système U-Ce pourraient être transposées au système U-Pu. En effet, la céramique mixte oxyde de plutonium - oxyde d'uranium est à la base du combustible nucléaire, permettant le recyclage du plutonium. L'enjeu est ici grâce à la synthèse de type organique, d'obtenir de nouvelles compositions oxyde d'uranium - oxyde de cérium.

L'intérêt de notre méthode va donc être de rechercher de nouveaux oxydes mixtes possibles, mais aussi de les synthétiser par une méthode simple, rapide et facilement industrialisable.

- *Méthode 4a.*

Le protocole retenu est le suivant :

| Méthode 4a | |
|---|---|
| Complexe simple PAA-Uranium (Nitrate d'uranyle) | Complexe simple PAA-Cérium (Chlorure de cérium) |
| R=5 | R= ? |
| Ajustage pH = 7 par $NH_4OH$ | Ajustage pH = 7 par $NH_4OH$ |
| Mélange | |
| Ajustage pH = 7 | |
| Mélange au mixeur | |
| Lavage et filtrage (50% eau + 50% éthanol) | |
| Lavage et filtrage (100% éthanol) | |
| Séchage (100% éther) | |
| Analyse poudre | |

A titre exploratoire nous nous sommes intéressés à deux compositions : 80% Cérium – 20% Uranium et 20% Uranium – 80% Cérium (atomique).

Le tableau 1 résume les compositions utilisées pour la synthèse des deux complexes :

SYNTHESE PAA-Ce-U

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| PAA | 20g/l | soit | 0,27777778 | mole |
| PAA | 72g/mole | | | |

| | | |
|---|---|---|
| 500ml PAA | 0,13888889 | mole d'acide |
| 250ml PAA | 0,06944444 | mole d'acide |
| 125ml PAA | 0,03472222 | mole d'acide |
| 62,5 ml PAA | 0,01736111 | mole d'acide |

| | | |
|---|---|---|
| CeCl3 | 372,59 | g/mol |
| Base U | 502,13 | g/mol |

2 expériences

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| première : | 80%U | 20%Ce | | | | |
| U (R=5) | c = | 0,02777778 | masse = | 13,9480556 | g | 0,8 |
| dans 500 ml PAA | | | | | | |
| Ce(R=?) | c= | 0,00694444 | masse = | 2,58743056 | g | 0,2 |
| dans 250ml PAA | | soit R = | 10 | | | |
| dans 125ml PAA | | soit R= | 5 | | | |
| dans 62,5ml PAA | | soir R = | 2,5 | | | |
| | | | | total mole sel | 0,03472222 | |
| Se mettre à l'équivalence : | | choix : | 500ml PAA + 125 ml PAA | soit | 625 ml PAA | |
| | | Nmole Acide | 0,17361111 | | | |
| | | Nsoude | 0,17361111 | masse soude | 6,94444444 g | |
| | | | | dans 100 ml eau | | |
| | | TOTAL EAU | 725 ml | | | |

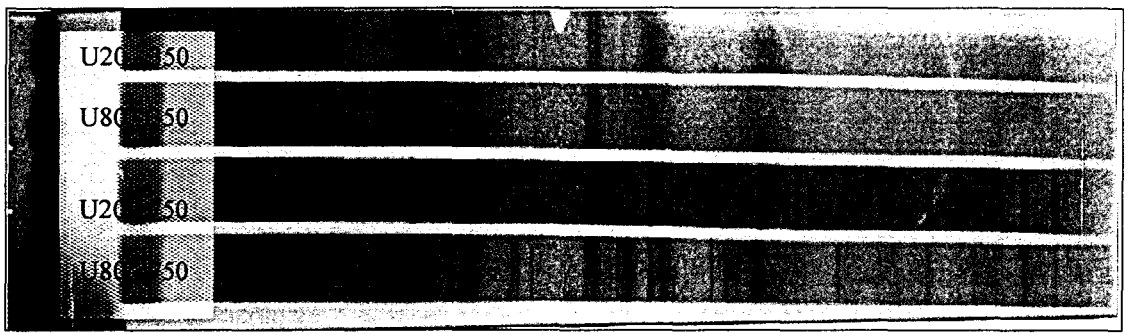
| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| deuxième : | 20%U | 80%Ce | | | | |
| U (R=5) | c = | 0,00694444 | masse = | 3,48701389 | g | 0,2 |
| dans 125ml PAA | | | | | | |
| Ce(R=?) | c= | 0,02777778 | masse = | 10,3497222 | g | 0,8 |
| dans 500 ml PAA | | soit R = | 5 | | | |
| | | | | total mole sel | 0,03472222 | |
| Se mettre à l'équivalence : | | choix : | 500ml PAA + 125 ml PAA | soit | 625 ml PAA | |
| | | Nmole Acide | 0,17361111 | | | |
| | | Nsoude | 0,17361111 | masse soude | 6,94444444 g | |
| | | | | dans 100 ml d'eau | | |
| | | TOTAL EAU | 725 ml | | | |

**Tableau 1 : Composition des deux complexes PAA - U - Ce.**

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Clichés de diffraction :

A&B



C&D

A & B à 350°C, C & D à 750°C, A & C = U20% et B & D = U80%.

A 350°C, les phases sont mal cristallisées, toutefois les diagrammes X obtenus sont très proches. A 750°C, pour la composition U20%-Ce80% une phase fluorine est obtenue. Par contre pour la composition U80%-Ce20%, la phase fluorine est accompagnée d'une phase majoritaire qui n'a pu être identifiée par comparaison au fichier PDF.

- Analyse élémentaire.

Cette analyse a été effectuée par fluorescence PIXE. Les échantillons ont été irradiés à la pression atmosphérique par des protons de 2,5 MeV (proton induced X-ray emission). La surface analysée sur les pastilles est de 19,6mm².
Afin d'éviter tout problème de normalisation, le rapport des surfaces de pic correspondant au Cérium et à l'Uranium a été utilisé :

Raie Lα du Ce (4.84 keV)
Lα de l'U (13.61 keV)

La courbe de calibration est donnée figure 34.

Les résultats obtenus sont les suivants :

U80% : U = 0.826 ± 0.006 (fraction d'U)
U20% : U = 0.133 ± 0.004 (fraction d'U)

Produits obtenus après autocontrôle chimique :

| Produit | Uranium | | Cérium | |
|---|---|---|---|---|
| | Théorie | Réel | Théorie | Réel |
| U80Ce20 | 80% | 82,60% | 20% | 17,40% |
| U20Ce80 | 20% | 13,30% | 80% | 86,70% |

**Tableau 2 : Composition des complexes Uranium - Cérium.**

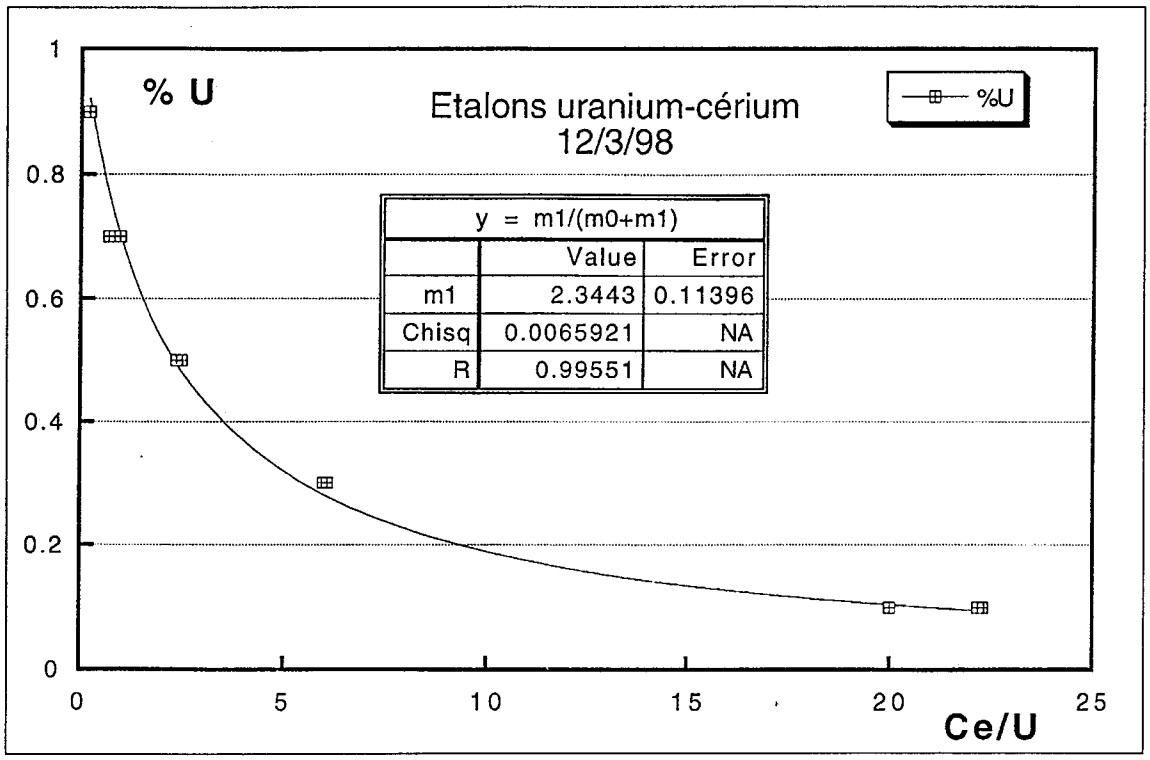



**Figure 32 : Courbe de calibration.**

- Structure cristalline.

Composé U20Ce80 :

La phase majoritaire obtenue après calcination à l'air à 750°C, cristallise sous forme Cubique à faces centrées (paramètre de maille a = 5.412(1)Å) (maille dérivée de $UO_2$)

Formule approchée du composé : $U_{0,133}Ce_{0,867}O_2$

| h,k,l | 2theta exp | 2theta calc |
|---|---|---|
| 1 1 1 | 28.70 | 28.70 |
| 2 0 0 | 33.23 | 33.23 |
| 2 2 0 | 47.64 | 47.63 |
| 3 1 1 | 56.49 | 56.49 |
| 2 2 2 | 59.23 | 59.24 |

**Tableau 3 : Angle de diffraction pour U20Ce80.**

Composé U80Ce20 :

Après calcination à 750°C, nous obtenons un mélange du composé précédent et d'un nouveau composé

Le mélange est dû aux concentrations arbitraires prises au départ. Les études seront poursuivies afin de déterminer la composition de la nouvelle phase apparue.

Une recherche de maille effectuée à l'aide du programme d'indexation automatique DICVOL à partir des angles de Bragg 2θ relevés sur le diagramme obtenu à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 conduit à une maille monoclinique primitive. Les paramètres sont affinés aux valeurs : a = 7,35(1)Å, b = 4,90(1)Å, c = 5,16(1)Å, β = 109,54(9)°.

| h,k,l | 2theta lu | 2theta calc |
|---|---|---|
| 0 1 0 | 18.11 | 18.04 |
| 0 0 1 | 18.16 | 18.20 |
| 1 0 -1 | 18.37 | 18.41 |
| 0 1 1 | 25.72 | 25.75 |
| 2 1 0 | 31.60 | 31.56 |
| 2 1 -1 | 31.88 | 31.89 |
| 2 0 1 | 36.55 | 36.47 |
| 0 2 0 | 36.61 | 36.59 |
| 0 0 2 | 36.93 | 36.91 |
| 3 0 -1 | 36.98 | 37.02 |
| 2 1 1 | 40.93 | 40.99 |
| 0 2 1 | 41.18 | 41.17 |
| 3 0 -2 | 44.11 | 44.06 |
| 1 2 1 | 45.15 | 45.21 |

**Tableau 4 : Angle de diffraction pour U80Ce20.**

$F_{(17)} = 27$ (0,020 - 32).

- Surface spécifique BET :

L'analyse a été conduite sur un appareil de marque CARLO ERBA modèle 1990, au Laboratoire de Génie Chimique de l'université Sart Tilman de Liège.

Cet instrument dispose des options suivantes : pompe turbomoléculaire permettant un vide de $2.10^{-5}$ mbar et un manomètre absolu de gamme 0,001 à 10 Torr, précision 0,15% de la lecture.

Un échantillon de masse connue a été introduit dans un porte-échantillon en verre

Il a été ensuite soumis à un dégazage à une pression inférieure à $10^{-5}$ mbar, à température ambiante pendant 16 heures.

Après ce traitement, l'échantillon est pesé.

Le volume de l'éprouvette contenant l'échantillon (volume mort) a été déterminé par détentes successives d'hélium (pureté N45 : min 99,995%), le porte échantillon étant placé dans un bain d'azote liquide à un niveau constant.

L'échantillon a ensuite été soumis à un vide de $10^{-5}$ mbar pour éliminer toute trace d'hélium.

La détermination partielle de l'isotherme d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide a ensuite été conduite en utilisant l'azote haute pureté (N50 : min 99,999%) comme adsorbat.

Pour les faibles surfaces spécifiques, on utilise du krypton haute pureté (N48 : min 99,998%) comme adsorbat.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5 :

| Echantillon | Température de décomposition | Surface spécifique | Corrélation |
|---|---|---|---|
| U20Ce80 | 350°C | 7,0m²/g | (0,9999) |
| U20Ce80 | 750°C | 0,9m²/g | (0,9992) |
| U80Ce20 | 350°C | 1,3m²/g | (0,9999) |
| U80Ce20 | 750°C | 14,4m²/g | (0,9997) |

**Tableau 5 : Surface spécifique pour les complexes U-Ce.**

Les mesures concernant les échantillons U20Ce80 (750°C) et U80Ce20 (350°C) ont été effectuées avec du krypton comme adsorbat.

Les valeurs reprises entre parenthèses sont les facteurs de corrélation de la droite BET.

Nous donnons de la figure 33 à la figure 36, les courbes BET.

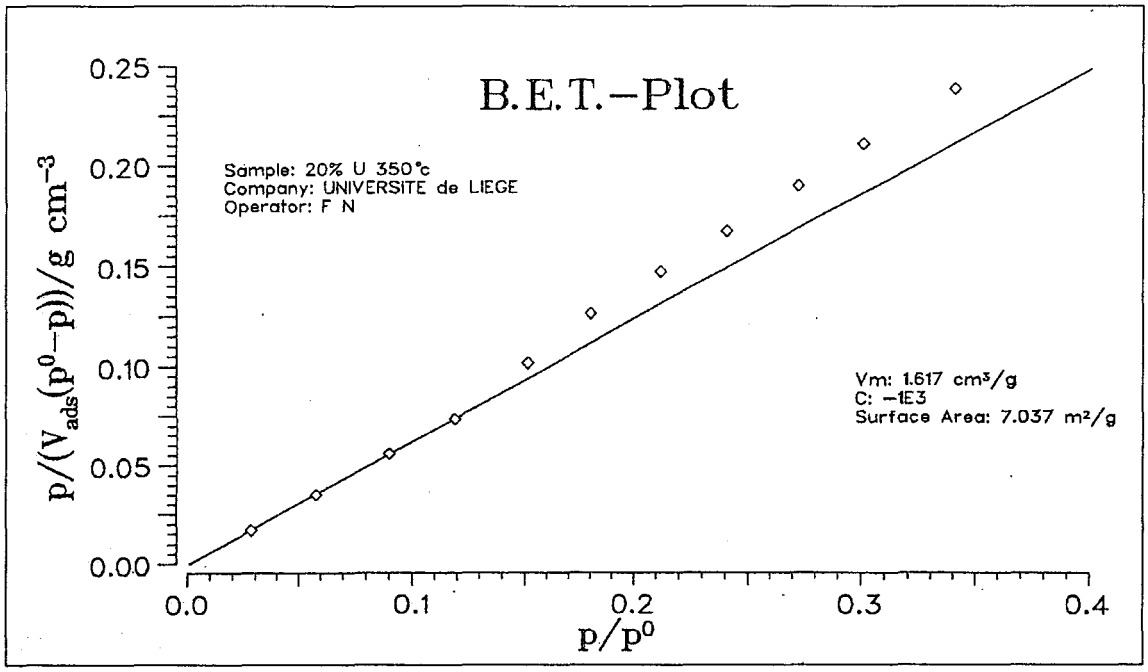



**Figure 33 : BET U20Ce80, 350°C.**

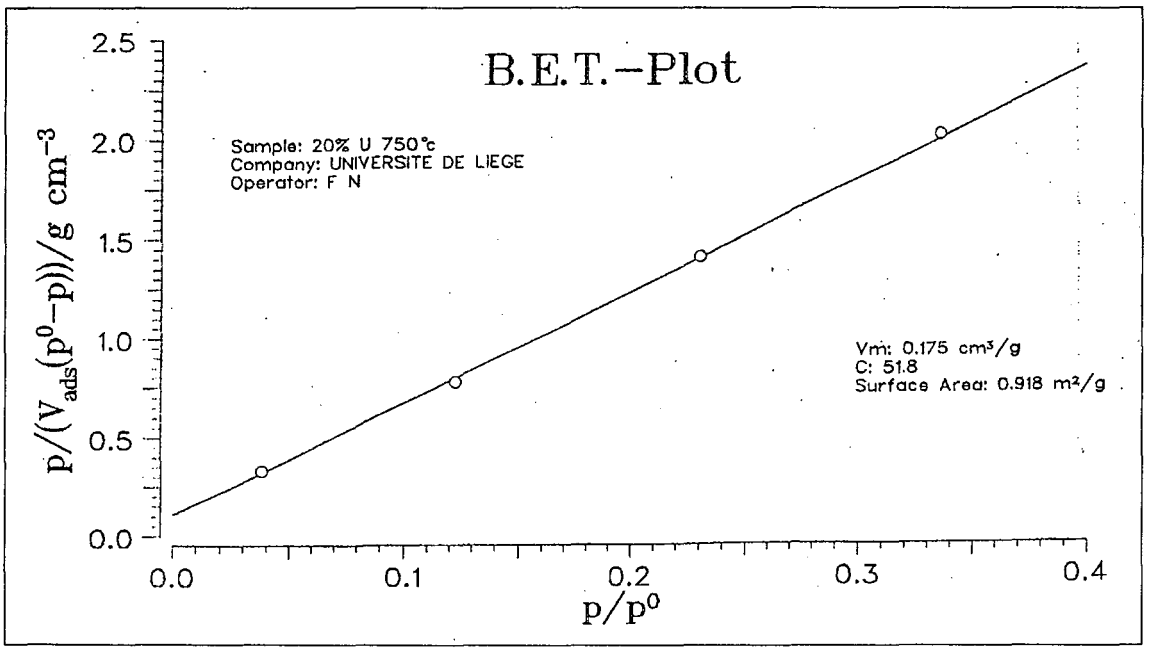



**Figure 34 : BET U20Ce80, 750°C.**

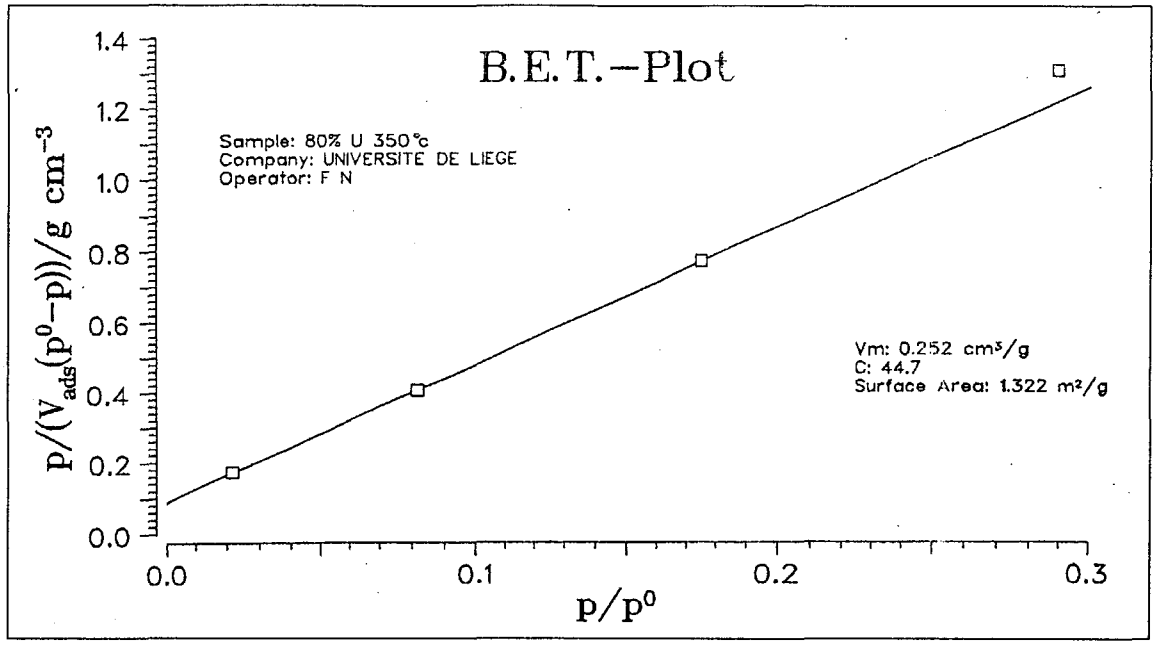



**Figure 35 : BET U80Ce20, 350°C.**

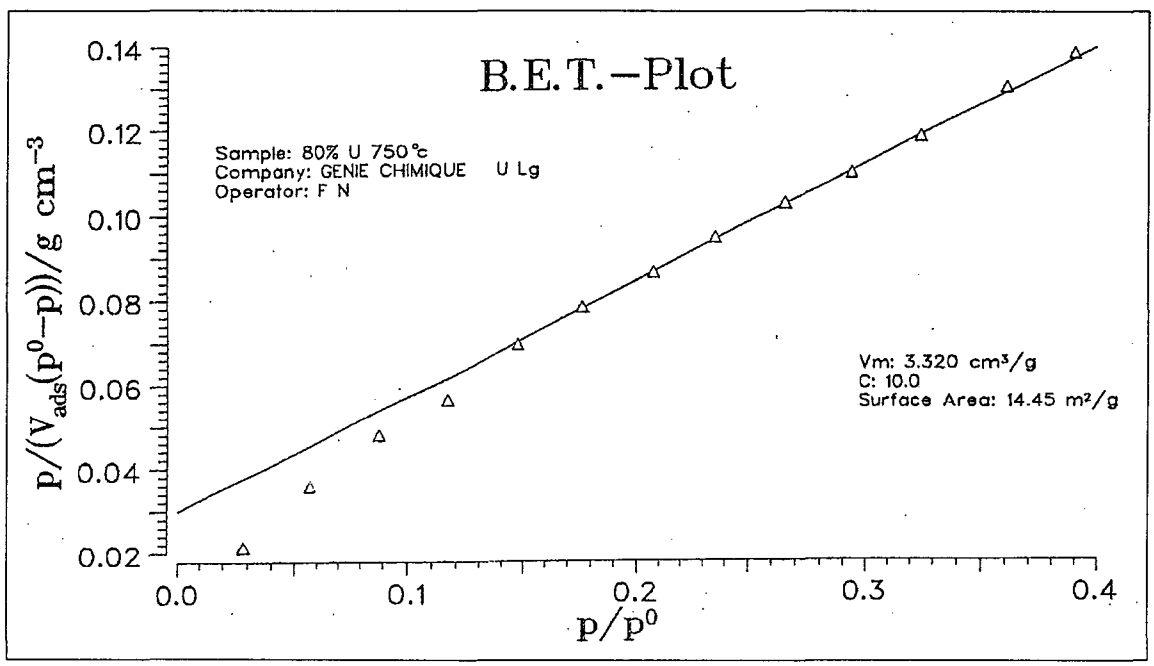



**Figure 36 : BET U80Ce20, 750°C.**

La composition U20Ce80 se comporte normalement du point de vue de l'évolution de la surface spécifique ; celle-ci diminue quand la température de décomposition augmente. Au contraire la composition U80Ce20 se comporte différemment. La surface spécifique augmente fortement avec la température. Cette modification semble être due au changement de structure subi par le matériau après 350°C. En effet à 350°C, les deux compositions possèdent le même cliché de diffraction. Le nouveau composé formé dans le cas de la composition U80Ce20 présente vraisemblablement une surface spécifique importante.

- Photographies en MEB.

Cliché du composé U20Ce80 décomposé à 750°C. (Dans l'ordre (gauche à droite et haut en bas) grandissement : 500, 100, 600, 500).

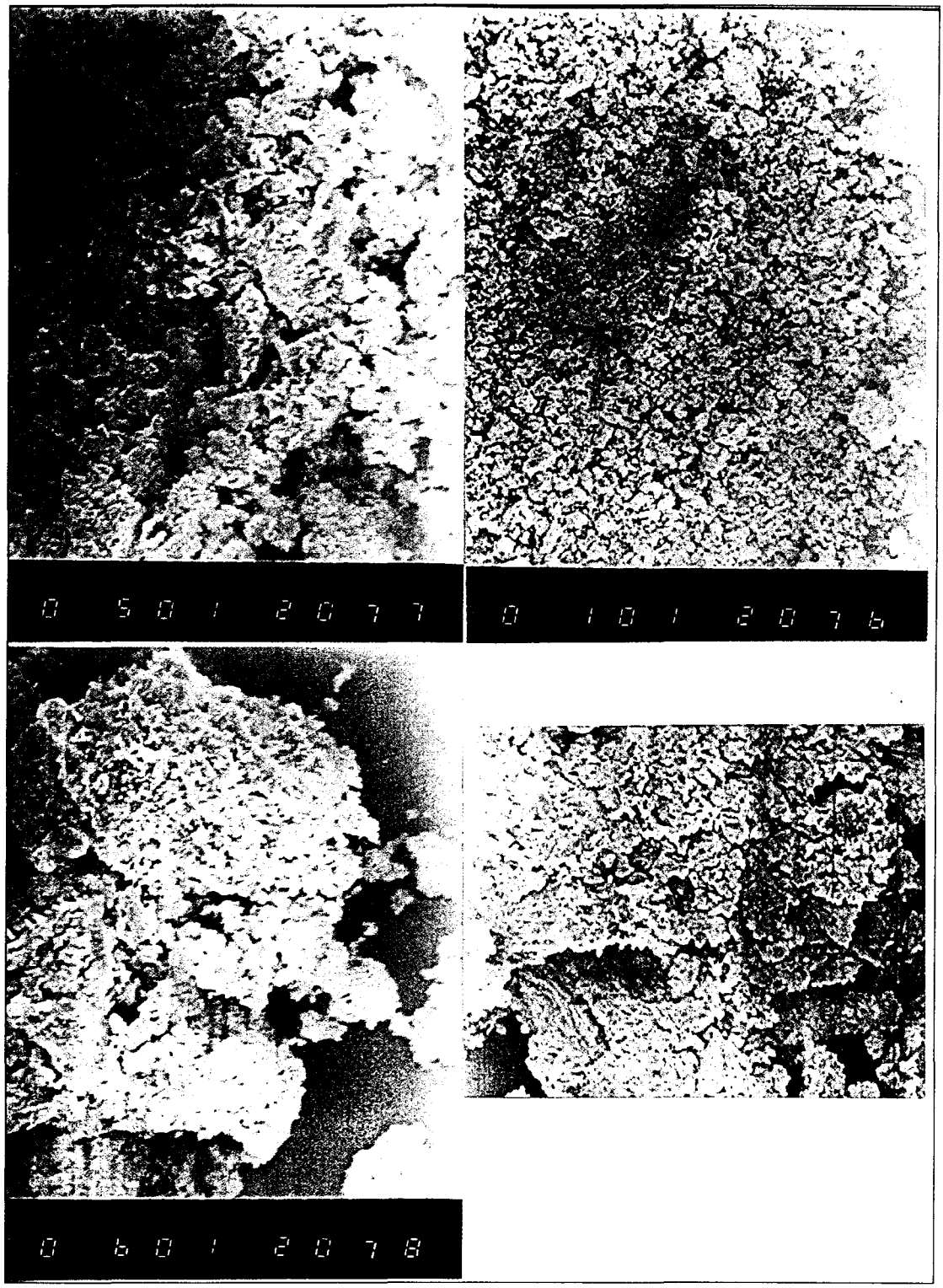


**Figure 37 : Cliché du composé U20Ce80 décomposé à 750°C. (Dans l'ordre (gauche à droite et haut en bas) grandissement : 500, 100, 600, 500).**

Cliché du composé U80Ce20 décomposé à 750°C. (Dans l'ordre (gauche à droite et haut en bas) grandissement : 1000, 600, 500).

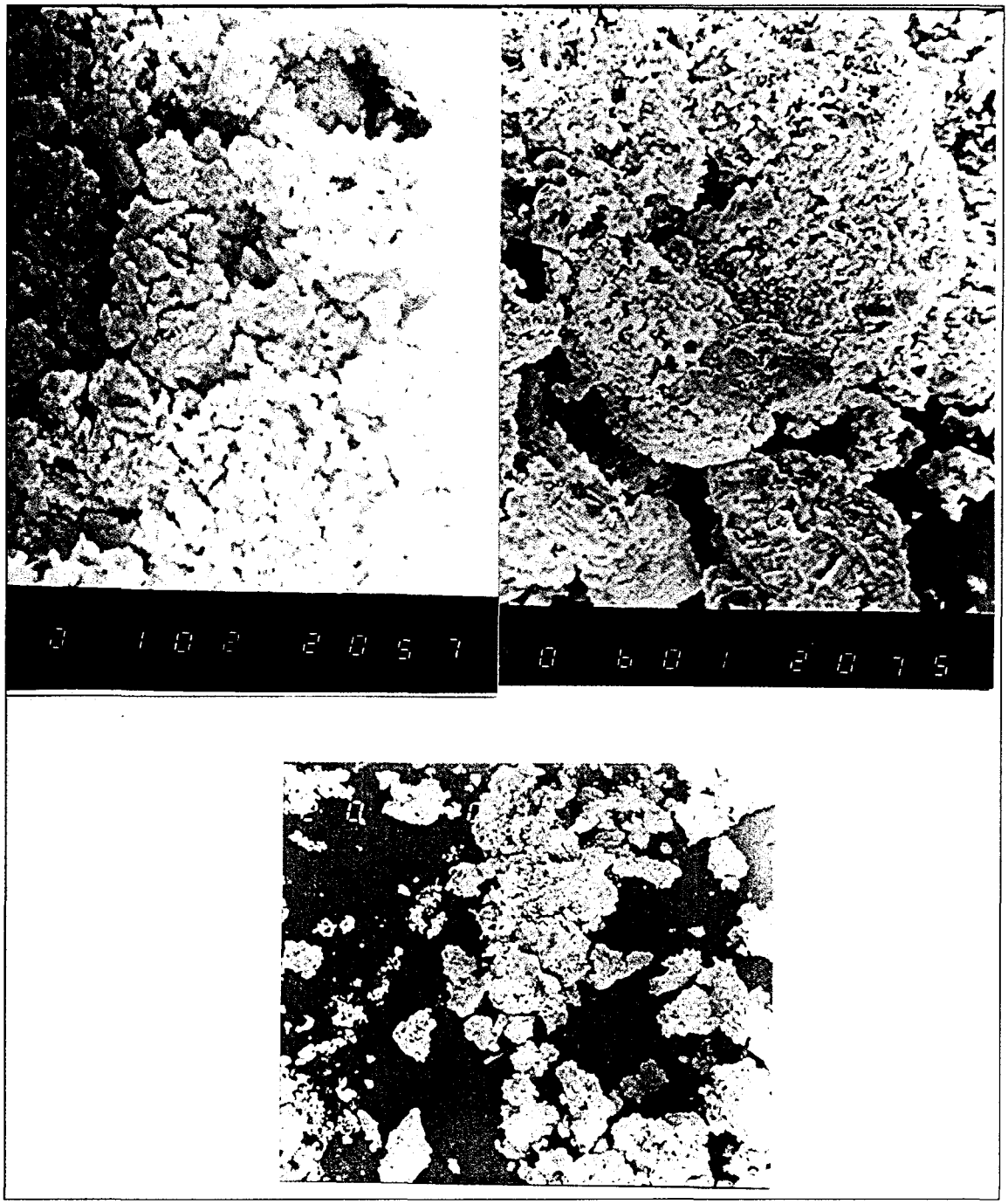


**Figure 38 : Cliché du composé U80Ce20 décomposé à 750°C. (Dans l'ordre (gauche à droite et haut en bas) grandissement : 1000, 600, 500).**

Cette approche montre l'intérêt de notre méthode de synthèse pour l'étude du système oxyde d'uranium - oxyde de cérium. En effet, nous avons montré l'existence d'une nouvelle phase dont il convient de déterminer la forme et les caractéristiques.

6) Plomb – Zirconium – Titane (PZT).

- *Intérêt.*

Synthèse de la PZT (Titano-Zirconate de Plomb, $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})0_3$).

Dés 1951 de nombreuses études du système binaire $PbTiO_3$ (PT) – $PbZrO_3$ (PZ) ont été effectuées. Le diagramme de phase le plus souvent admis est représenté figure 39.

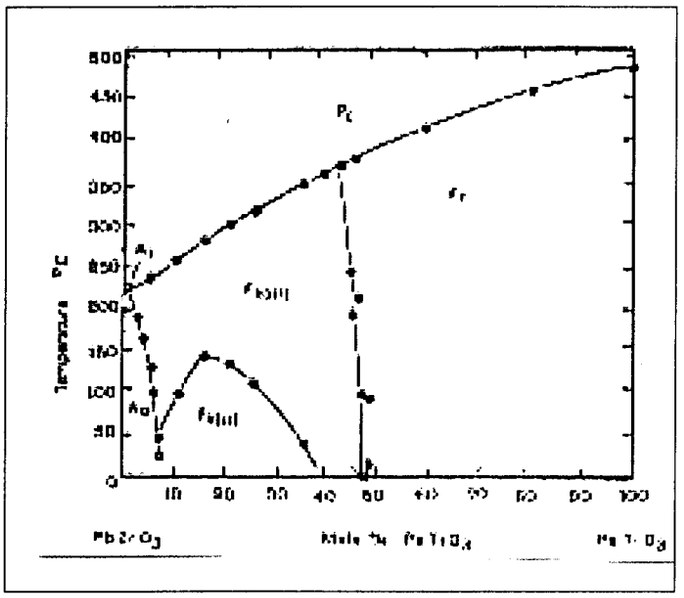


**Figure 39 : Diagramme de phase $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$.**

Les céramiques PZT résultent donc de la solution solide continue $Pb(Zr_xTi_{1-x})0_3$ existant dans ce système dans lequel les ions $Ti^{4+}$ dans PT sont substitués par les ions $Zr^{4+}$. Cette substitution provoque une diminution de la distorsion du réseau quadratique (ferroélectrique) et fait apparaître une autre phase ferroélectrique de structure rhomboédrique. Pour une composition voisine de 50% de PT, nous observons une limite entre deux phases ferroélectriques appelée zone morphotropique. La transformation s'effectue de manière indépendante de la température.

De nombreuses recherches destinées à étudier les compositions présentant les meilleures caractéristiques piézo-électriques, ont montré que seules les compositions voisines de la phase morphotropique sont intéressantes

La principale propriété des matériaux décris précédemment est la ferroélectricité. Pour expliquer les caractéristiques essentielles des phénomènes ferroélectriques, on se placera dans le cas d'un modèle hypothétique d'un cristal ferroélectrique et on regardera son comportement électrique en dessous de la température de Curie. Le modèle simple considéré est une structure à deux dimensions de formule X Y.

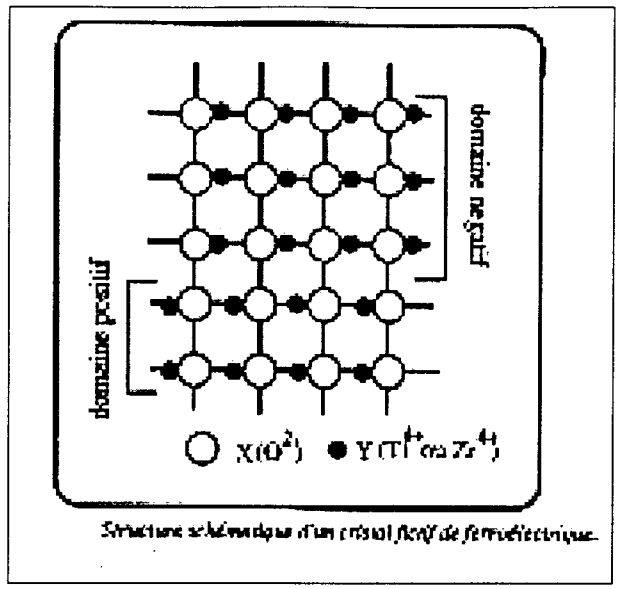



**Figure 40 : Structure schématique d'un cristal fictif de ferroélectrique.**

L'ion X porte une charge négative ($O^{2-}$), il est placé aux sommets du carré de la maille. L'ion Y ($Ti^{4+}$ ou $Zr^{4+}$) porte, lui, une charge positive (qui oscillera sur une horizontale joignant deux ions X adjacents). La position d'équilibre de l'ion Y se trouve liée à l'un ou à l'autre des ions X, ceci correspond à un découplage du centre de gravité des charges se traduisant par des déplacements anioniques et cationiques de l'ordre de $10^{-11}$ m, le côté du cube valant environ $4.10^{-10}$ m. Cette situation correspond à une énergie potentielle entre les ions X schématisée sur la figure suivante.

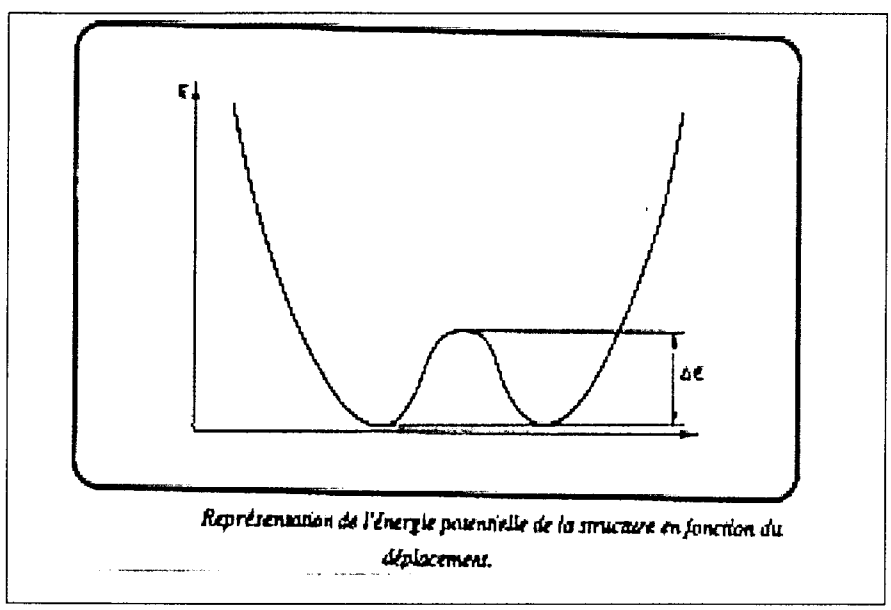



**Figure 41 : Représentation de l'énergie potentielle de la structure en fonction du déplacement.**

Il y a donc pour l'ion Y deux positions d'équilibre représentées par des minimums d'énergie identiques. Pour passer d'un minimum d'énergie à l'autre il faudra fournir une énergie ($\Delta E$) nécessaire pour vaincre la barrière de potentiel.
Supposons que tous les ions Y soient serrés au plus près à gauche sur le plus proche partenaire voisin X. On peut constater que chaque groupe X Y constitue un dipôle électrique et la

structure peut schématiquement être représentée par un assemblage de dipôles pointant tous dans la même direction. Le cristal possède alors une polarisation spontanée. L'alignement des dipôles électriques peut s'étendre seulement à une région du cristal tandis que dans une autre région la polarisation spontanée est inversée. Chaque région de polarisation uniforme est un domaine. La forme, le nombre et la disposition des domaines dépendent de la structure cristalline du matériau et des contraintes extérieures, électriques et mécaniques. Ainsi lorsqu'on applique un champ extérieur, les parois des domaines se déplacent de façon à laisser augmenter le volume du domaine dont le sens de polarisation spontanée est le plus proche de celui du champ appliqué. Si celui-ci est suffisamment grand, les ions Y de notre modèle pourront passer la barrière de potentielle ($\Delta E$) et provoquer le retournement des dipôles dans la direction du champ appliqué. Ce phénomène de polarisation réversible prend place grâce à un phénomène de mouvements des parois de domaines.
Si maintenant notre cristal est initialement composé d'un nombre égal de domaines positifs et négatifs (respectivement à droite et à gauche), cela signifie que la polarisation totale du cristal est nulle. Si on applique tout d'abord un champ électrique faible (positif), il existe une relation linéaire entre P et E représentée par la portion OA du cycle d'hystérésis de la figure ci-dessous.
En effet, un diélectrique soumis à un champ électrique est défini par deux quantités : le champ électrique E (résultant du champ appliqué et du champ induit) et la polarisation moyenne P dans la direction du champ appliquée tel que : $\varepsilon E = \varepsilon_0 E + P$ où $\varepsilon_0$ est la permittivité du vide et $\varepsilon$ est la constante diélectrique du matériau. Comme la polarisation des ferroélectriques est très élevée, la quantité $\varepsilon_0 E$ est très faible devant la polarisation P ; d'où $P \approx \varepsilon E$.

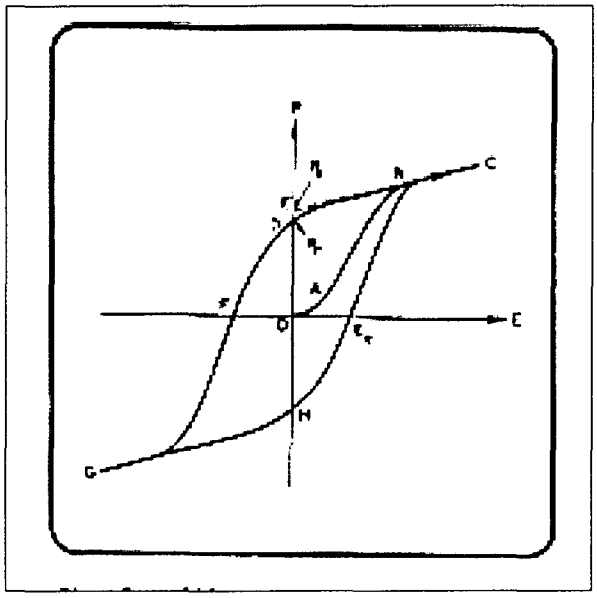



**Figure 42 : Courbe de polarisation.**

Si on augmente le champ électrique, un nombre de domaines négatifs commutent dans la direction positive et la polarisation augmente rapidement (portion AB) jusqu'à ce que tous les domaines soient alignés dans la direction positive. On arrive alors à un état de saturation (BC) et le cristal est alors constitué d'un domaine unique. Maintenant, si on diminue le champ ; la polarisation généralement ne repasse pas à la valeur zéro, mais suit le chemin indiqué par (CD). Quand on annule le champ électrique, un certain nombre de domaines reste aligné dans la direction positive et le cristal possède une polarisation rémanente Pr (OD). L'extrapolation

linéaire de (BC) de la courbe, coupe l'axe de polarisation en Ps (OE) et représente la polarisation spontanée.
Pour annuler la polarisation du cristal, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique Ec dans la direction opposée au précédent (négatif). Ec est le champ coercitif. Ensuite, si on continue d'augmenter la valeur du champ dans cette nouvelle direction, on entraîne l'alignement des dipôles dans cette direction (FG). Le cycle peut être complété en renversant de nouveau le champ électrique. La courbe précédente est un cycle d'hystérésis donnant la relation entre P et E, cette mesure est primordiale pour caractériser les matériaux ferroélectriques.
La propriété essentielle des matériaux ferroélectriques est donc l'existence de cette polarisation réversible par application d'un champ électrique. C'est cette propriété de bistabilité qui fait du ferroélectrique un bon candidat pour le stockage non-volatile de l'information.

Les applications des films PZT en couche mince sont nombreuses et variées. On trouve ainsi des applications en électronique et en optique. Prenons un exemple pour chacun de ces domaines :

- Les condensateurs mémoire FRAM : ici le film mince ferroélectrique est déposé sur une électrode métallique (voir figure 43).

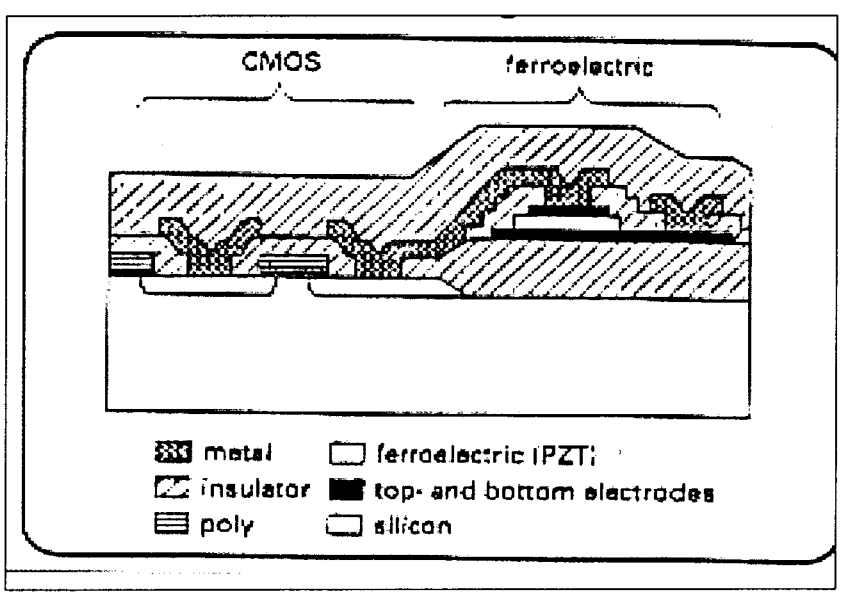



**Figure 43 : Mémoire FRAM.**

L'opération de base des RAM ferroélectriques est la commutation du condensateur décrite par le cycle d'hystérésis. L'information dans la cellule est stockée en agissant sur la direction de polarisation de la couche ferroélectrique ce qui se traduit par des polarisations rémanentes +Pr et –Pr qui désignent respectivement 1 et O dans l'algèbre booléen.

- Les détecteurs infrarouges : tous les matériaux pyroélectriques sont ferroélectriques.

En effet la polarisation spontanée varie en réponse à un changement de température. Les dispositifs pyroélectriques sont utilisés dans de nombreux capteurs de température.

- Les guides d'onde optiques à base de PZT sont actuellement en phase de recherche.

- *Méthode 4a.*

Le protocole retenu est le suivant :

Synthèse de la PZT (Titano-Zirconate de Plomb, $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})0_3$). X=0,54

| Méthode 4a | | |
|---|---|---|
| Complexe simple PAA-Plomb (Chlorure de plomb) | Complexe simple PAA-Zirconium (Chlorure de zirconium) | Complexe simple PAA-Titane (Chlorure de titane) |
| R=1 | R tel que x=0 ,54 | R tel que x=0,54 |
| Ajustage pH = 7 par $NH_4OH$ | Ajustage pH = 7 par $NH_4OH$ | Ajustage pH = 7 par $NH_4OH$ |
| Mélange | | |
| Ajustage pH = 7 | | |
| Mélange au mixeur | | |
| Lavage éther | | |
| Lavage et filtrage (50% eau + 50% éthanol) | | |
| Lavage et filtrage (100% éthanol) | | |
| Séchage (100% éther) | | |
| Analyse poudre | | |

Une analyse élémentaire (par MEB - JEOL, sonde TRACOR, programme Röntec) a été réalisée sur le complexe lavé.

| % massique | Composition Théorique | Composition Réel |
|---|---|---|
| Pb | 74,41 | 74,50 |
| Zr | 17,69 | 17,65 |
| Ti | 7,86 | 7.85 |

**Tableau 6 : Analyse élémentaire PZT.**

Eo : 20,0keV (Ti K-alpha, Pb M-ser, Zr L-ser)

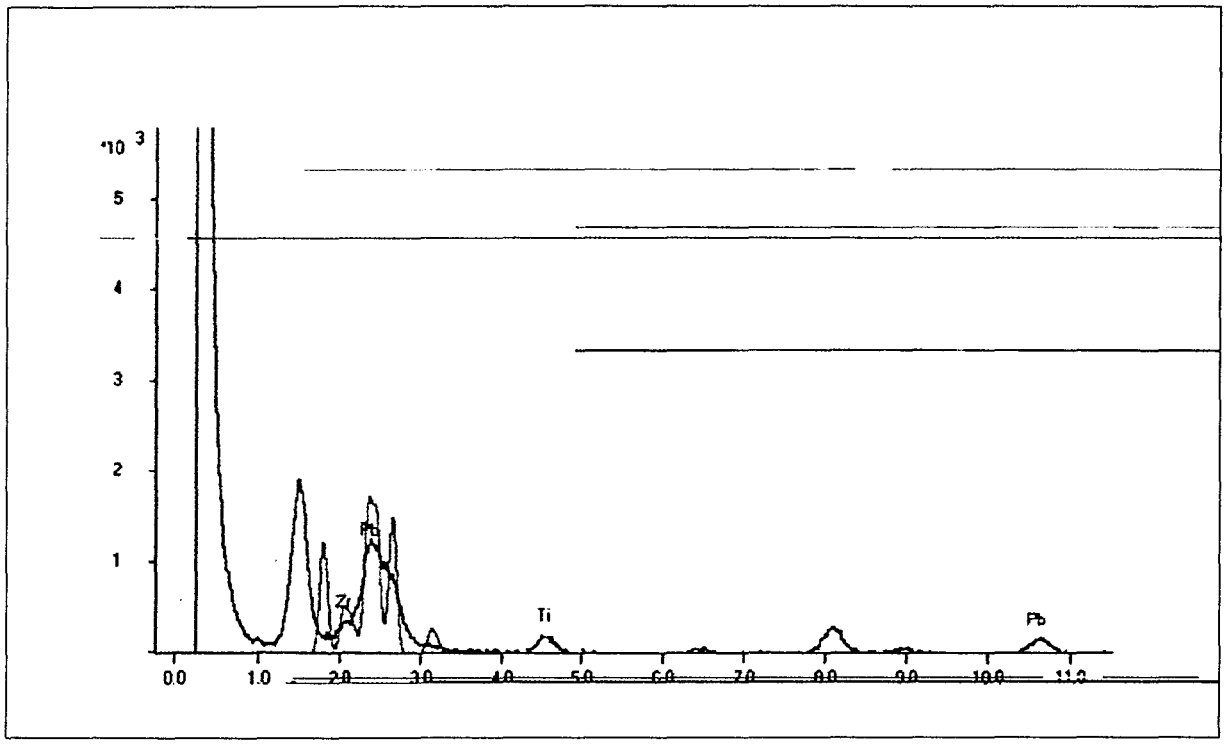



**Figure 44 : Analyse MEB X pour la PZT.**

Ces résultats valident de nouveau les courbes de ΔpH.

Les clichés de diffraction obtenus sur diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une chambre haute température ANTON-PAAR sont donnés figures 45 et 46.

Ils montrent la présence de PZT.

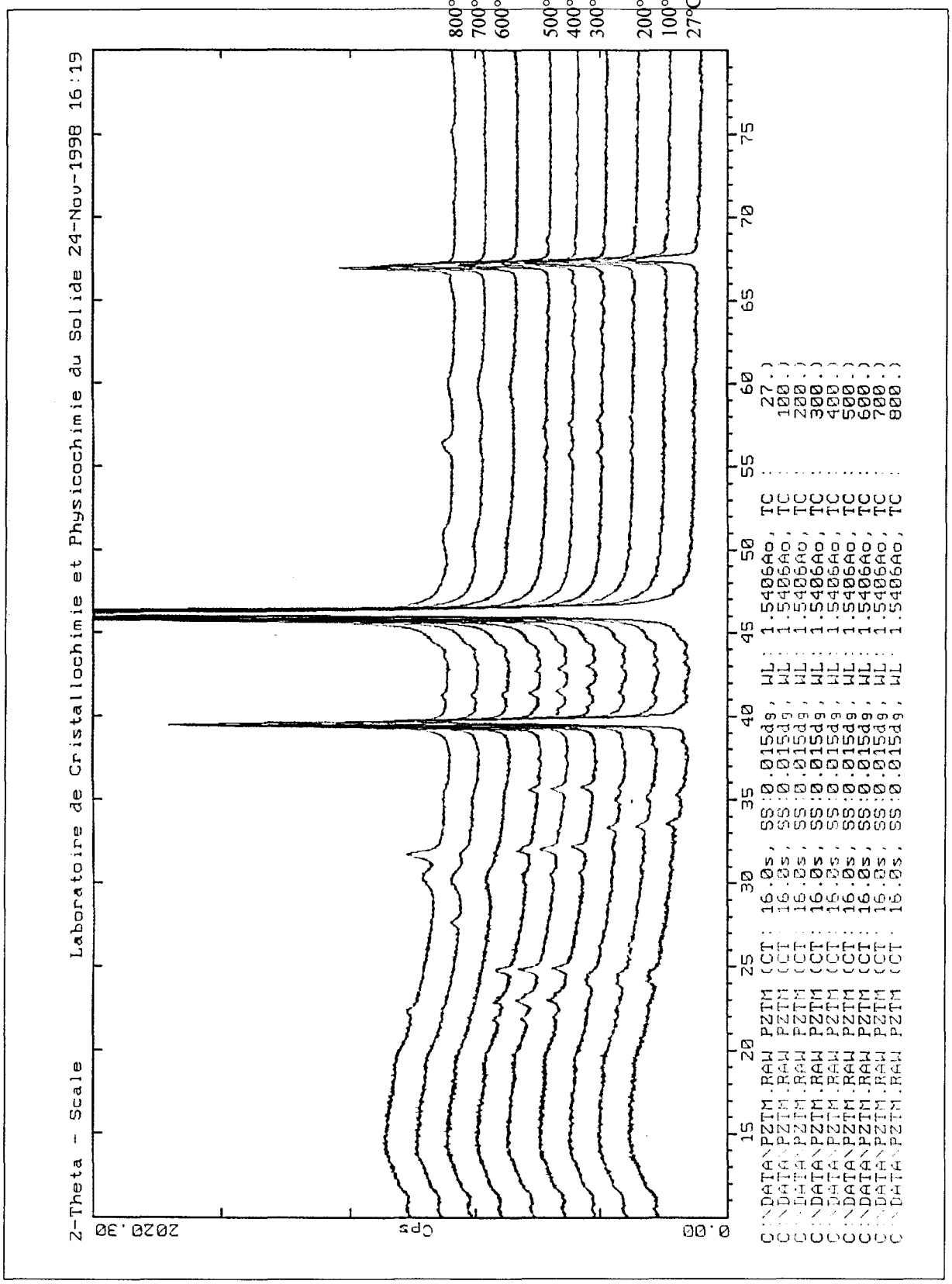



**Figure 45 : Cliché de diffraction D5000 en température.**

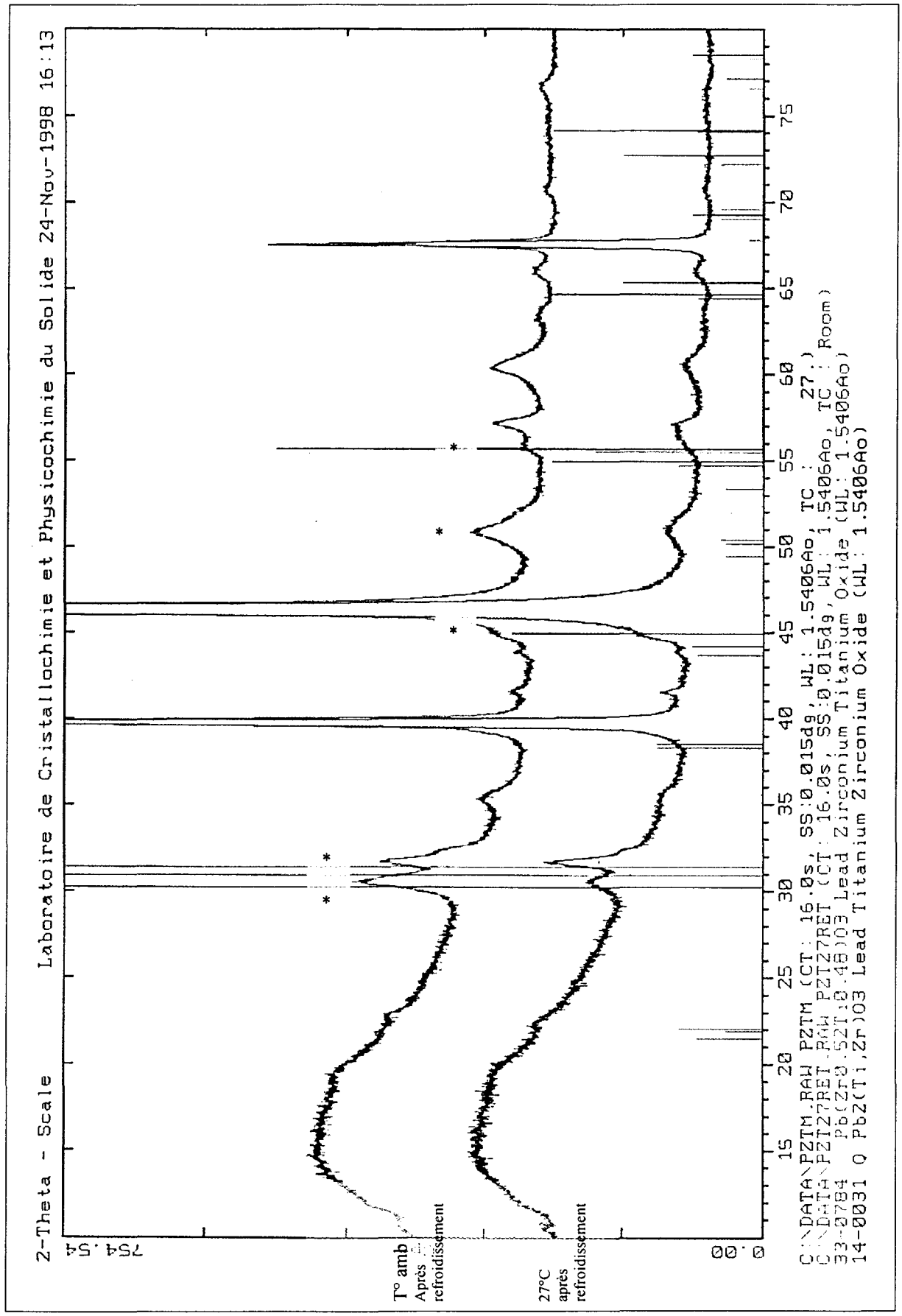


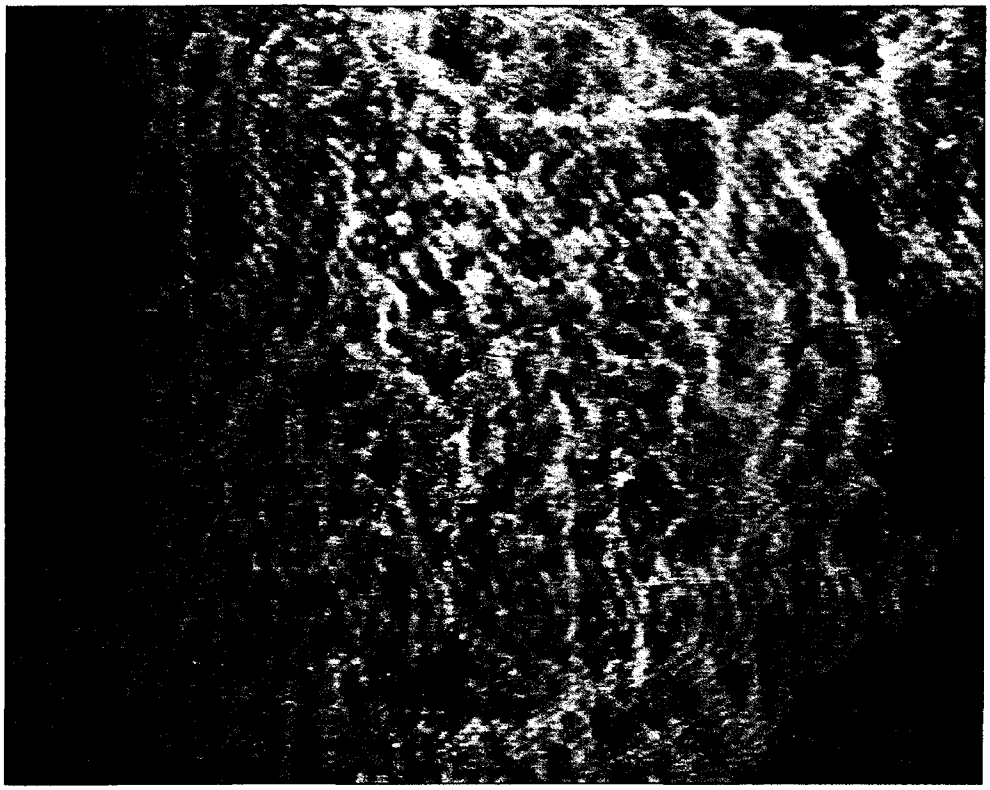

**Figure 46 : Cliché de diffraction D5000 en température pour la PZT (* représentent les pics PZT).**

Nous présentons enfin quelques photographies MEB du complexe de départ et de la céramique obtenue.

- Complexe de départ. (G=200)

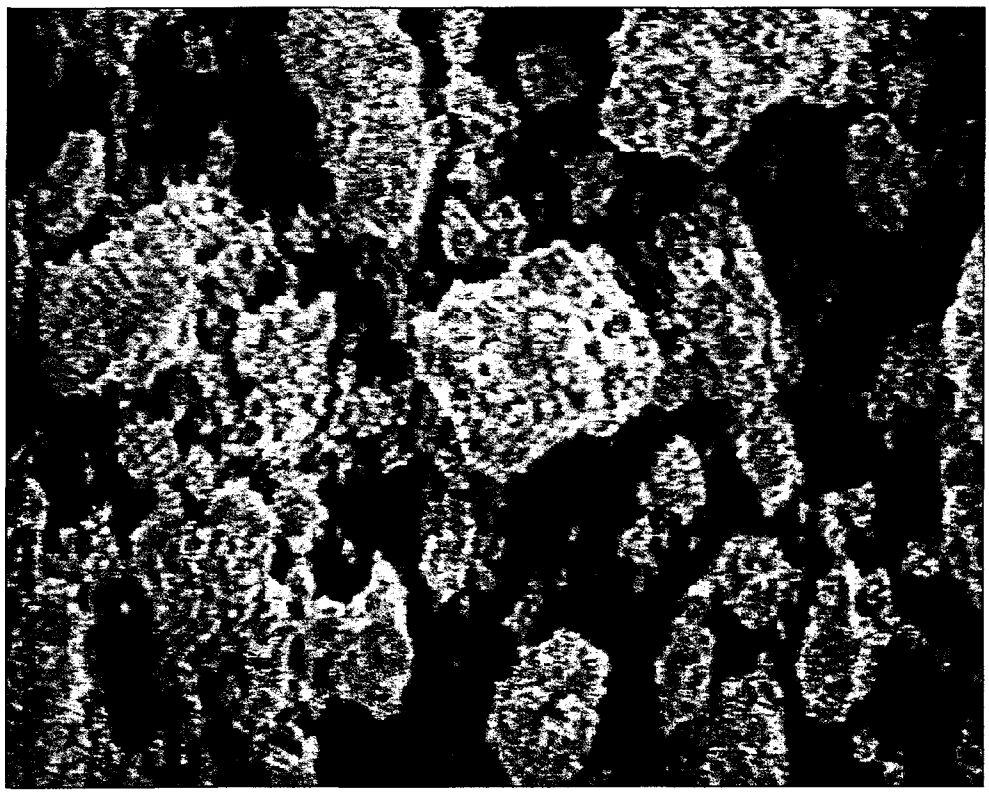
**Figure 47 : Complexe de départ Pb-Zr-Ti-PAA (G=200).**

- Céramique obtenue.



(G*1000)

**Figure 48 : Céramique obtenue après décomposition thermique à 800°C.**

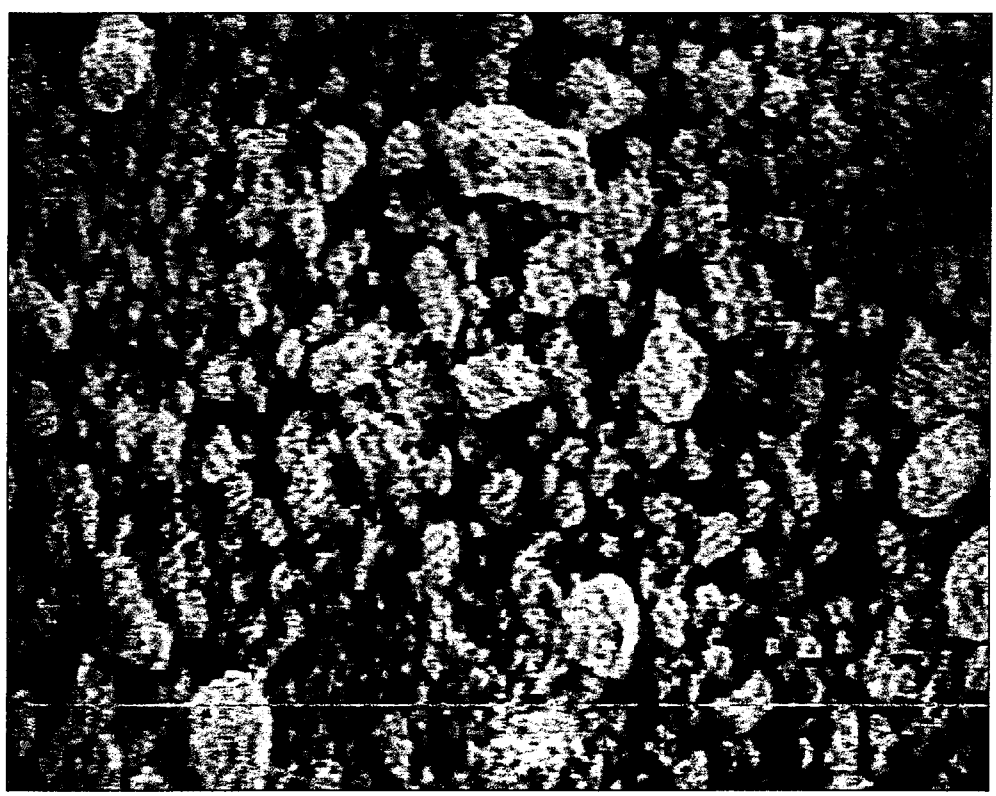


(G*400)

**Figure 49 : Céramique obtenue après décomposition thermique à 800°C.**

(G*1000)

**Figure 50 : Céramique obtenue après décomposition thermique à 800°C.**



(G*200)

**Figure 51 : Céramique obtenue après décomposition thermique à 800°C.**

7) Récapitulatif des Méthodes.

| Méthode 1 : Sels classiques - NaOH | | Méthode 2 : Sels propres - $NH_4OH$ | | Méthode 3 |
|---|---|---|---|---|
| 1a | 1b | 2a | 2b | Sels classiques – $HNO_3$ |
| PAA | PAA + 1% CMC | PAA | PAA | PAA |
| NaOH | NaOH | $NH_4OH$ | $NH_4OH$ | $HNO_3$ |
| Sels classiques | Sels classiques | Sels carbonés | Sels carbonés | Sels classiques |
| 2 complexes simples | 2 complexes simples | 2 complexes simples | 2 complexes simples | 1 complexe, mélange des sels |
| Lavage ou dialyse / eau | Lavage ou dialyse / eau | Pas de lavage | Lavage ou dialyse /eau | Pas de lavage |
| Lyophilisation | Lyophilisation | Lyophilisation | Lyophilisation | Lyophilisation |
| Bons résultats | Négatif | Bons résultats par les deux méthodes | | Négatif |

| Méthode 4 : Sels Classiques - $NH_4OH$ |
|---|
| 4a |
| PAA |
| $NH_4OH$ |
| Sels classiques |
| 2 complexes simples |
| Lavage eau/éthanol (50/50) |
| Lavage éthanol |
| Séchage éther |
| Bons résultats |

8) Bilan.

La théorie consistant à relier les abaissements de pH aux constantes de formation et de stabilité des complexes paraît bien valable. Nous avons pu vérifier sa validité en réalisant la synthèse des céramiques BiMEVOX, $Bi_2CuO_4$, PZT et enfin oxyde d'uranium - oxyde de cérium. Pour cette dernière nous avons mis en évidence un nouveau composé mixte. Pour les autres, notre méthode permet d'obtenir facilement ces céramiques avec un gain de temps important ainsi qu'un gain en température non négligeable. L'obtention d'un BiMEVOX nécessite, par notre technique, un chauffage très rapide (30 minutes au total) à une température de 700°C, contre des chauffages multiples et longs à 750°C-800°C pour les produits obtenus classiquement. Notre technique apparaît également facilement industrialisable, les étapes ont été simplifiées au mieux afin d'obtenir un protocole de synthèse rapide, fiable et bon marché.

# Bibliographie
## Partie III

[1] M. Denis-Dumelie, G. Nowogrocki and J.C. Boivin ; Development of Ceramic Oxide Electrolytes for the Electrochimical Separation of Oxygen from Air.

[2] M. Denis-Dumelie, G. Nowogrocki and J.C. Boivin ; (1988) Solid state Ionics 28 : 30 [524-528].

[3] R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier ; (1995) Solid state Ionics 78 [183-189].

[4] R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki ; (1995) Solid state Ionics 80 [11-17].

[5] J.W. Pell, J.Y. Ying, H.C. Zur Loye ; Sol-Gel Synthesis of $\alpha$-$Bi_2VO_{5.5}$ Using a Soluble Bismuth Precursor ; Department of Chemistry and Department of Chemical Engenieering Massachusetts Institute of Technology, Cambridge MA 02139.

[6] A.K. Bhattacharya and K.K. Mallick ; (1994) Solid State Communications. 91 : 5 [357-360]

[7] J.C.Boivin ; (1975) Thèse (Lille).

[8] S.Sobanska, J.P. Wignacourt, P.Conflant and M. Drache ; (1996) Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33 [701 – 712].

# Fiche Partie III

Dans cette première partie, nous abordons les complexes mixtes PAA - Métal.
Nous utilisons les résultats de la deuxième partie pour définir les couples de métaux convenables.
Nous effectuons ensuite la synthèse et étudions les produits obtenus.
Les protocoles de synthèse retenus sont les suivants :

| Méthode 1 : Sels classiques - NaOH | | Méthode 2 : Sels propres - $NH_4OH$ | | Méthode 3 |
|---|---|---|---|---|
| 1a | 1b | 2a | 2b | Sels classiques – $HNO_3$ |
| PAA | PAA + 1% CMC | PAA | PAA | PAA |
| NaOH | NaOH | $NH_4OH$ | $NH_4OH$ | $HNO_3$ |
| Sels classiques | Sels classiques | Sels carbonés | Sels carbonés | Sels classiques |
| 2 complexes simples | 2 complexes simples | 2 complexes simples | 2 complexes simples | 1 complexe, mélange des sels |
| Lavage ou dialyse / eau | Lavage ou dialyse / eau | Pas de lavage | Lavage ou dialyse /eau | Pas de lavage |
| Lyophilisation | Lyophilisation | Lyophilisation | Lyophilisation | Lyophilisation |
| Bons résultats | Négatif | Bons résultats par les deux méthodes | | Négatif |

| Méthode 4 : Sels Classiques - $NH_4OH$ |
|---|
| 4a |
| PAA |
| $NH_4OH$ |
| Sels classiques |
| 2 complexes simples |
| Lavage eau/éthanol (50/50) |
| Lavage éthanol |
| Séchage éther |
| Bons résultats |

Les résultats nous permettent de vérifier effectivement les modèles proposés dans la deuxième partie et en particulier le lien entre les abaissements de pH et les constantes de formation et de stabilité des complexes. De plus les protocoles employés laissent supposer la possibilité de synthétiser de nouveaux composés.
Rappelons encore ici enfin que notre étude doit toujours être regardée comme une recherche exploratoire qui doit ouvrir des portes pour des recherches futures plus détaillées.

# Conclusion

# Conclusion :

Nos travaux ont permis de dégager et de préciser un certain nombre de propriétés des complexes Polymères-Métaux à base de PAA. Nous avons mis en évidence le caractère d'auto-contrôle chimique de cet acide, à savoir les teneurs limites en sels métalliques et la compétition des différents sels entre eux (constantes de réaction). Ceci a été possible grâce aux liens que nous avons établis entre les abaissements de pH et les constantes de réaction. Il nous a ainsi été possible de déterminer des couples convenables à la réalisation de complexes mixtes.

En effet, plus précisément, l'étude que nous avons réalisée nous a permis de définir des couples de métaux convenables pour la réalisation de complexes mixtes Polymère - Métal. Afin de mener à bien cette étude, nous avons analysé dans un premier temps les complexes simples et en particulier ceux qui allient le PAA à un métal divalent. Nous sommes parvenus à relier, pour ces derniers, les abaissements de pH liés à l'ajout de métal dans le PAA aux constantes de formation des complexes, constantes qui sont accessibles par la théorie de Bjerrum *et al.*

Ces constantes précisent l'affinité qu'a un métal pour le polymère et deux constantes identiques, pour deux métaux différents à un pH donné et à une concentration donnée, nous renseignent sur le fait que ces deux métaux ont a priori la même probabilité de complexer. De tels mélanges sont recherchés pour la réalisation des complexes mixtes.

Les études effectuées sur les métaux divalents ont montré que deux métaux qui avaient, dans des conditions données de pH et de concentration, le même abaissement de pH lors de la titration en présence de PAA avaient des constantes identiques. Ce résultat a été étendu aux métaux trivalents et tétravalents, là où il n'existe pas de théorie conduisant au calcul des constantes.

Il a donc été supposé que deux métaux, quelque soit leur degré d'oxydation, qui placés dans des conditions de pH données à des concentrations données également possèdent le même abaissement de pH par rapport au pH du PAA seul, ont toutes les chances d'avoir la même probabilité de se lier au polymère et ainsi d'être utilisables pour la synthèse de complexes mixtes.

Notre étude nous a permis également de mettre en évidence la complexité des complexes polymères-métaux. Nous avons étudié avec précision les complexes PAA allié au cérium, bismuth, vanadium...., et nous avons observé des comportements très différents de ces complexes en fonction du coefficient de dissociation de l'acide, du rapport des concentrations entre le polymère et le métal, de la masse moléculaire du polymère. Ces comportements nous ont suggéré qu'il existait, pour le cérium, deux types de complexes liés à la conformation que prenait le polymère.

Les complexes ainsi synthétisés nous ont permis d'obtenir des oxydes simples à basse température, de 230°C à 350°C pour $CeO_2$, 300°C pour $Bi_2O_3$.

Les résultats des complexes mixtes sont aussi intéressants, nous obtenons facilement $Bi_2CuO_4$ et $Bi_4V_2O_{11}$ purs dans sa phase $\alpha$ ou $\gamma$. La méthode de synthèse mise au point a également permis de montrer de nouvelles possibilités d'oxydes mixtes par exemple entre l'uranium et le cérium.

Notre protocole synthétique a été amélioré, les étapes ont été simplifiées. Dans tous les cas, les expériences réalisées confirment bien les différents modèles que nous avions proposés. Nos céramiques sont obtenues à plus basse température, mais surtout c'est le temps de chauffage qui est fortement réduit. La granulométrie est d'ailleurs améliorée.

L'étude que nous avons menée soulève encore de nombreux problèmes. En effet, nous ne comprenons pas encore complètement les mécanismes de formation des complexes, ni les différentes structures obtenues. De nombreuses nouvelles questions ont été posées et restent sans réponse (comme l'influence de la CMC, par exemple). Ajoutons enfin que l'expérience sur le système Uranium-Cérium ouvre une porte importante pour l'avenir de ces complexes. Il est en effet possible d'obtenir par cette technique de nouvelles compositions de céramiques oxydes jusqu'alors inconnues.
Enfin notre étude doit toujours être regardée comme une recherche exploratoire qui doit ouvrir des portes pour des recherches futures plus détaillées.

# Annexes

Annexe 1 :

On donne ci-dessous les caractéristiques des différents sels métalliques et autres produits employés.

CUIVRE

| | |
|---|---|
| $CuSO_4$ , 5 $H_2O$ | Masse moléculaire : 249,68g |
| Cuivre (II) sulfate pentahydraté | |
| Solubilité dans l'eau à 20°C : 317g/l | |
| Classe : nocif irritant $X^n$ , Toxique (CH) : 3 | Aldrich |

| | |
|---|---|
| $Cu(CH_3COO)_2$ , $H_2O$ | Masse moléculaire : 199,65g |
| Acétate de cuivre monohydraté | |
| | |
| | Aldrich |

BISMUTH

| | |
|---|---|
| $Bi(NO_3)_3$ , 5 $H_2O$ | Masse moléculaire : 485,07g |
| Bismuth (III) nitrate pentahydraté | |
| Très peu soluble | |
| Toxique (CH) : 3 | Merck |

| | |
|---|---|
| $Bi(CH_3COO)_3$ | Masse moléculaire : 386,12g |
| Acétate de Bismuth | |
| 40158-7 | |
| | Aldrich |

VANADIUM

| | |
|---|---|
| $VOSO_4$ , 5 $H_2O$ | Masse moléculaire : 253,08g |
| Vanadium sulfate pentahydraté | |
| Soluble dans l'eau | |
| Classe : nocif irritant $X^n$ , Toxique (CH) : 3 | Aldrich |

| | |
|---|---|
| $VCl_3$ | Masse moléculaire : 157,30g |
| Vanadium (III) chlorure | |
| Soluble dans l'eau | |
| Classe : nocif $X^n$ , Toxique (CH) : 3 | Aldrich |

| | |
|---|---|
| $V_2O_5$ | Masse moléculaire : 181,88g |
| Vanadium (V) oxyde | |
| Solubilité très limitée | |
| Classe : nocif $X^n$ , Toxique (CH) : 2 | Aldrich |

| | |
|---|---|
| $[CH_3COCH=C(O^-)CH_3]_3V$ | Masse moléculaire : 348.27g |
| Acétylacétonate de vanadium | |
| | |
| | Aldrich |

CERIUM

| | |
|---|---|
| $CeCl_3$ , 7 $H_2O$ | Masse moléculaire : 372,59g |
| Cérium (III) chlorure heptahydraté | |
| Solubilité dans l'eau à 20°C : 1000g/l | |
| Classe : irritant $X^i$ | Aldrich |

THORIUM

| | |
|---|---|
| $Th(NO_3)_4$ , 4 $H_2O$ | Masse moléculaire : 552,12g |
| Thorium (IV) nitrate tetrahydraté | |
| Radioactif : 3290Bq/g | |
| Irritant, Toxique, Comburant | Strem |

ZINC

| | |
|---|---|
| $ZnCl_2$ | Masse moléculaire : 136,28g |
| Zinc (II) chlorure | |
| Solubilité dans l'eau à 20°C : 3680g/l | |
| Classe : corrosif | Aldrich |

COBALT

| | |
|---|---|
| $CoCl_2$ , 6 $H_2O$ | Masse moléculaire : 237,93g |
| Cobalt (II) chlorure hexahydraté | |
| Solubilité dans l'eau à 20°C : 76g/l | |
| Classe : nocif $X^n$ , Toxique (CH) : 3 | Aldrich |

NICKEL

| | |
|---|---|
| $Ni(ClO_4)_2$ , 6 $H_2O$ | Masse moléculaire : 365,70g |
| Nickel (II) perchlorate hexahydraté | |
| Soluble dans l'eau | |
| | Aldrich |

URANIUM

| | |
|---|---|
| $UO_2(NO_3)_2$ , $6H_2O$ | Masse moléculaire : 502,13g |
| Uranyle nitrate hexahydraté | |
| Radioactif | |
| | Riedel de Haën |

CHROME

| | |
|---|---|
| $Cr(NO_3)_3$ , $9H_2O$ | Masse moléculaire : 400,15g |
| Nitrate de Chrome(III) | |
| | |
| | Merck |

FER

| | |
|---|---|
| $Fe(NO_3)_3$ , $9H_2O$ | Masse moléculaire : 404,00g |
| Nitrate de Fer(III) | |
| | |
| | Merck |

ALUMINIUM

| | |
|---|---|
| $Al(NO_3)_3$ , $9H_2O$ | Masse moléculaire : 375,14g |
| Nitrate d'Aluminium(III) | |
| | |
| | Strem |

BARYUM

| | |
|---|---|
| $BaCl_2$ | Masse moléculaire : 244,30g |
| Chlorure de baryum | |
| | |
| | Prolabo |

CALCIUM

| | |
|---|---|
| $Ca(NO_3)_2$ , $4H_2O$ | Masse moléculaire : 375,14g |
| Nitrate de Calcium | |
| | |
| | Merck |

LANTHANE

| | |
|---|---|
| $La(NO_3)_3$ , $6H_2O$ | Masse moléculaire : 433,02g |
| Nitrate de Lanthane | |
| | |
| | Strem |

NEODYME

| | |
|---|---|
| $Nd(NO_3)_3$ , $6H_2O$ | Masse moléculaire : 438,35g |
| Neodynium nitrate hexahydraté | |
| | |
| | Strem |

PLOMB

| | |
|---|---|
| $PbCl_2$ | Masse moléculaire : 278,10g |
| Chlorure de Plomb | |
| | |
| | Aldrich |

ZIRCONIUM

| | |
|---|---|
| $ZrCl_3$ | Masse moléculaire : 233,03g |
| Chlorure de Zirconium | |
| | |
| | Aldrich |

TITANE

| | |
|---|---|
| $TiCl_3$ | Masse moléculaire : 189,71g |
| Chlorure de Titane | |
| | |
| | Aldrich |

## ACIDE POLYACRYLIQUE (PAA)

| | |
|---|---|
| PAA (2000) | |
| Acide Poly-acrylique | |
| 32366-7 | |
| $M_w$ : 2000g | Aldrich |

| | |
|---|---|
| PAA (450000) | |
| Acide Poly-acrylique | |
| 18128-5 | |
| $M_w$ : 450000g | Aldrich |

| | |
|---|---|
| PAA (4000000) | |
| Acide Poly-acrylique | |
| 30623-1 | |
| $M_w$ : 4000000g | Aldrich |

## CARBOXYMETHYL CELLULOSE

| | |
|---|---|
| CMC | Ds : 0,9 |
| Carboxy Methyl Cellulose, Sodium Salt | |
| 41930-3 | |
| $M_w$ : 250000g | Aldrich |

## ACIDE OXALIQUE

| | |
|---|---|
| $(COOH)_2$ , $2H_2O$ | $M_w$ : 126,07g |
| Acide Oxalique | |
| | |
| | |

## ACIDE CITRIQUE

| | |
|---|---|
| $C_6H_8O_7$ , $H_2O$ | $M_w$ : 210,14g |
| Acide Citrique | |
| | |
| | Merck |

## SOUDE

| | |
|---|---|
| NaOH | Masse moléculaire : 40g |
| Hydroxyde de Sodium | |
| | |
| | Acros |

HYDROXYDE D'AMMONIUM

| | |
|---|---|
| $NH_4OH$ | |
| Hydroxyde d'Ammonium | |
| | |
| | Aldrich |

FLUORURE DE SODIUM

| | |
|---|---|
| NaF | |
| Fluorure de Sodium | |
| 20115-4 | |
| | Aldrich |

SODIUM CHLORATE

| | |
|---|---|
| $NaClO_3$ | $M_w$ : 106,44g |
| Sodium Chlorate | |
| | |
| | Aldrich |

ETHANOL

| | |
|---|---|
| Alcool éthylique 95% | |
| | |
| | |
| | Flourant Brabant |

ETHER

| | |
|---|---|
| $(C_2H_5)_2O$ | $M_w$ : 74,12g |
| Diethylether | |
| | |
| | Aldrich |

# Annexe 2 :

Nous présentons dans cette annexe les techniques expérimentales utilisées.

- Diffraction des rayons X.

(Diffractomètre SIEMENS D5000 et Chambres de Guinier)

Les rayons X découverts en 1895 par Roentgen apparaissent toutes les fois que des particules chargées et animées d'une vitesse suffisante frappent la matière. ils mettent en jeu les niveaux d'énergie les plus profonds des atomes lourds (Z élevé), si bien que l'énergie correspondant à l'interaction électron-noyau est prépondérante vis à vis des autres interactions (électron-électron et magnétiques en particulier). Cette remarque explique qu'en première approximation, il est possible de donner une interprétation relativement simple des diagrammes de diffraction RX.

En ce qui concerne la production des rayons X, on utilise en pratique que des électrons. Ceux-ci sont accélérés sous une tension de 20 à 200kV et tombent sur un bloc métallique appelé anticathode. La source d'électron est une cathode chaude (filament). Le faisceau d'électrons est focalisé sur l'anticathode en jouant sur la polarisation wehnelt (canon à électrons). La majeure partie de l'énergie cinétique des électrons est transformée en chaleur. L'anticathode doit donc être refroidie énergétiquement par un courant d'eau (4 à 5 litres / minute). Dans la direction de sortie des rayons X se trouve une fenêtre étanche et transparente (borate de lithium ou aluminium).

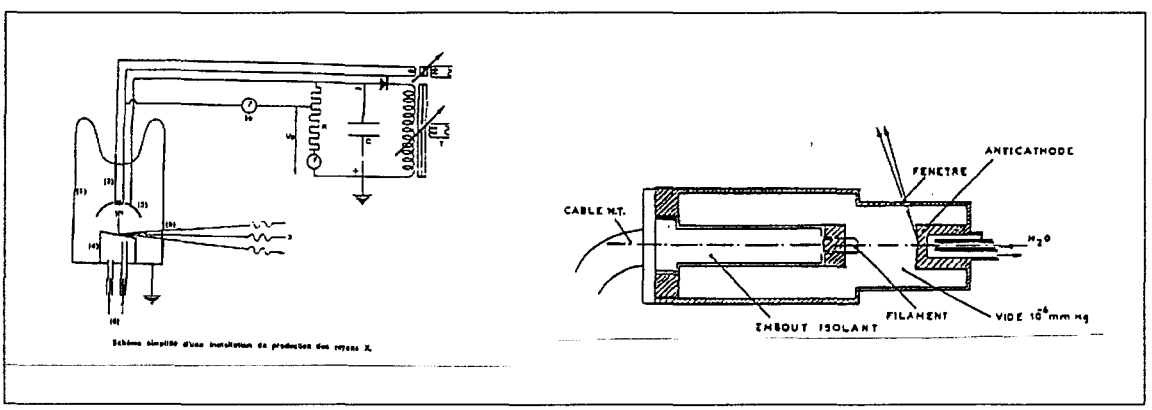



**Figure 1 : *Production des RX, schéma du tube d'émission.***

Au point de vue des caractéristiques, ce rayonnement X est un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 0,1 et 2,5 Å environ. On dit que les plus énergétiques ($\lambda < 0,8$ Å) sont des rayons X durs alors que les moins énergétiques ($\lambda > 0,8$ Å) sont des rayons X mous.

Leurs principales propriétés peuvent se résumer ainsi :

- tous les corps sont plus ou moins transparents aux RX.
- les RX impressionnent les films photographiques.
- les RX ne sont pas déviés par des champs électriques ou magnétiques.

Il est important également de rappeler les caractéristiques du spectre RX émis par une anticathode. On s'intéresse ici à ce qui se produit lorsque des électrons primaires viennent frapper l'anticathode. Si on analyse le rayonnement X émis par une anticathode on a :

- un fond continu. Ce fond continu est une émission de Bremstrahlung engendrée par les électrons incidents qui, en pénétrant dans l'anticathode, sont freinés et dont la trajectoire est modifiée en entrant dans le champ des noyaux.

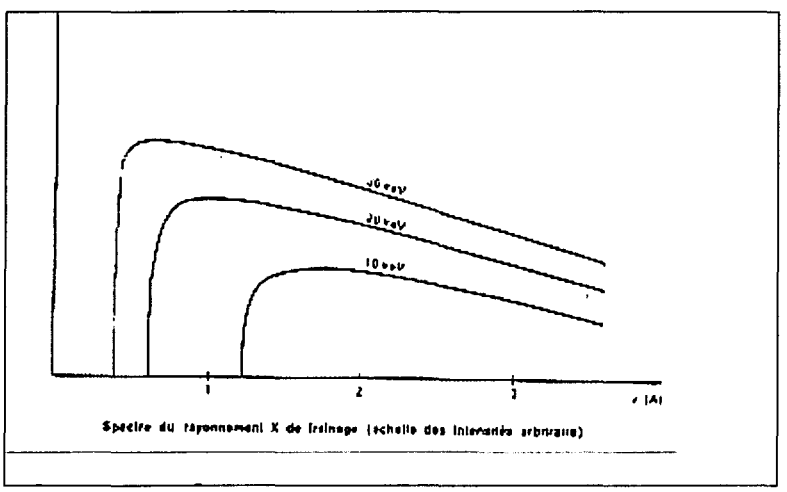



**Figure 2 :** ***Le fond continu, Bremstralhung.***

- des raies caractéristiques. Si on analyse avec plus de précision le rayonnement émis par l'anticathode, on observe en plus du fond continu décrit ci-dessus, un certain nombre de raies fines et caractéristiques de la nature de l'anticathode. Ces raies sont émises lors de transitions électroniques dans les atomes de la substance bombardée. elles proviennent de transitions entre les couches profondes des atomes de l'anticathode à la suite de l'éjection d'un électron de ces couches par les électrons incidents.

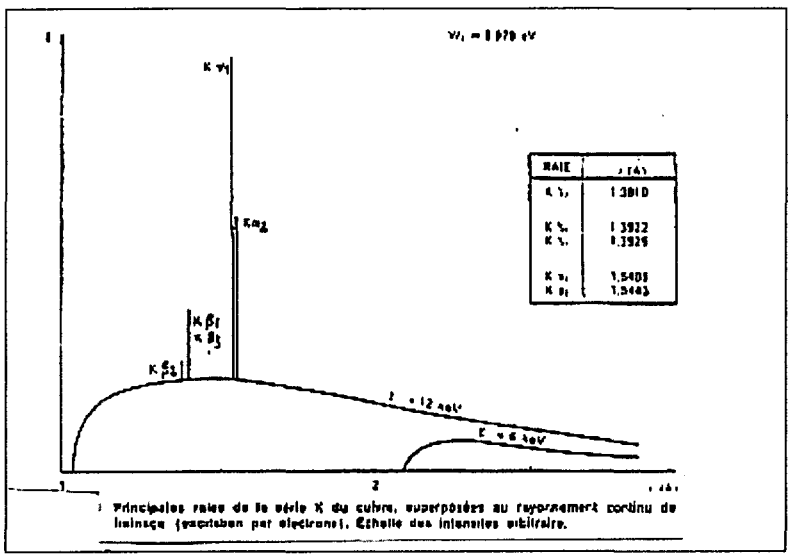


Figure 3 : ***Rayonnement caractéristique : principales raies de la série K du cuivre; on utilisera pour nos études l'anticathode de cuivre et sa raie $K\alpha_1$ sera seule conservée.***

Les propriétés des rayonnements X résultent de leur nature électromagnétique.

- Diffraction des rayons X:

Les plans cristallins des solides se comportent comme des plans réflecteurs pour la longueur d'onde incidente. Il se produit alors des phénomènes d'interférences provoquant l'extinction du faisceau diffusé dans toutes les directions de l'espace où il n'y a pas d'accord de phase. Les directions de réflexion sont données par la loi de Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$. ( $\lambda$=1.5405Å pour Cu K$\alpha$1)

Nous utilisons pour nos analysent un diffractomètre à compteur.

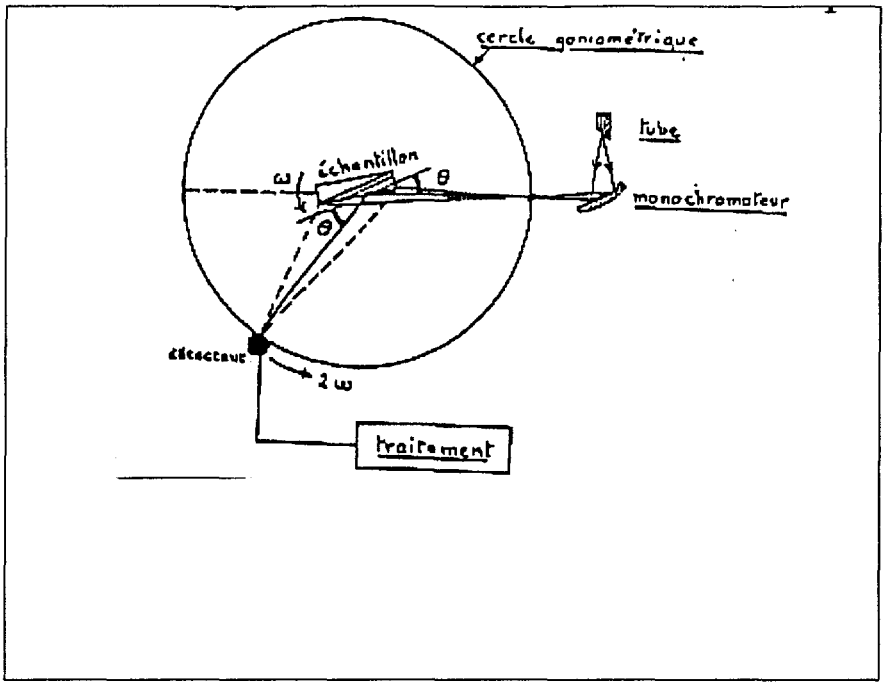



**Figure 4 :** ***Schéma du montage.***

Le compteur est placé de façon à recevoir les rayons diffractés par l'échantillon sous l'angle $2\theta$. En déplaçant ce compteur, l'angle $\theta$ varie et on enregistre la réponse du compteur. On obtient ainsi la courbe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle, ce qui correspond à l'enregistrement au microphotomètre d'un diagramme photographique de diffraction. Le diffractomètre donne donc directement non seulement la position des raies de diffraction mais aussi leur intensité.

Dans le cas du diffractomètre SIEMENS D5000, la contribution $K\alpha_2$ est déduite mathématiquement du diagramme à l'aide du logiciel DIFFRACAT de SOCABIM. L'avantage du diffractomètre est de permettre l'identification rapide des phases par comparaison du diagramme expérimentale avec les diagrammes répertoriés dans le fichier PDF (Powder Data File) du JCPDS.

- Microscopie Electronique à Balayage.

Cet instrument permet l'étude d'échantillon grâce à une onde électronique qui bombarde sa surface. L'image observée, issue de ce bombardement, n'est pas une image au sens optique du mot. Un système de lentilles électroniques forme une sonde électronique, c'est à dire une image réduite de la source d'électrons (ou d'un diaphragme éclairé par la source) sur l'objet, qui joue le rôle de cible. Au point d'impact l'action du faisceau d'électron provoque l'émission entre autres d'électrons (secondaires et retrodiffusés) et de rayons X.

Ces rayonnements captés, fournissent les informations sur l'objet et plus exactement sur la région, très petite, frappée par le faisceau.
Notre appareil offre trois possibilités.

- Un Microanalyseur à sonde électronique.

Une cible frappée par un faisceau électronique d'énergie suffisante émet un rayonnement X. La fréquence des raies du spectre est caractéristique de la nature des éléments présents dans la cible, tandis que leur intensité dépend de la concentration de ces éléments. L'analyse spectrale du rayonnement X émis par la cible permet donc, en principe, de faire l'analyse immédiate, qualitative et quantitative, de la zone superficielle de la cible.
Si le faisceau électronique est de section très étroite sur l'objet (sonde électronique), il est possible par cette méthode de déterminer la composition chimique du petit volume de matière soumis au bombardement de la sonde électronique.

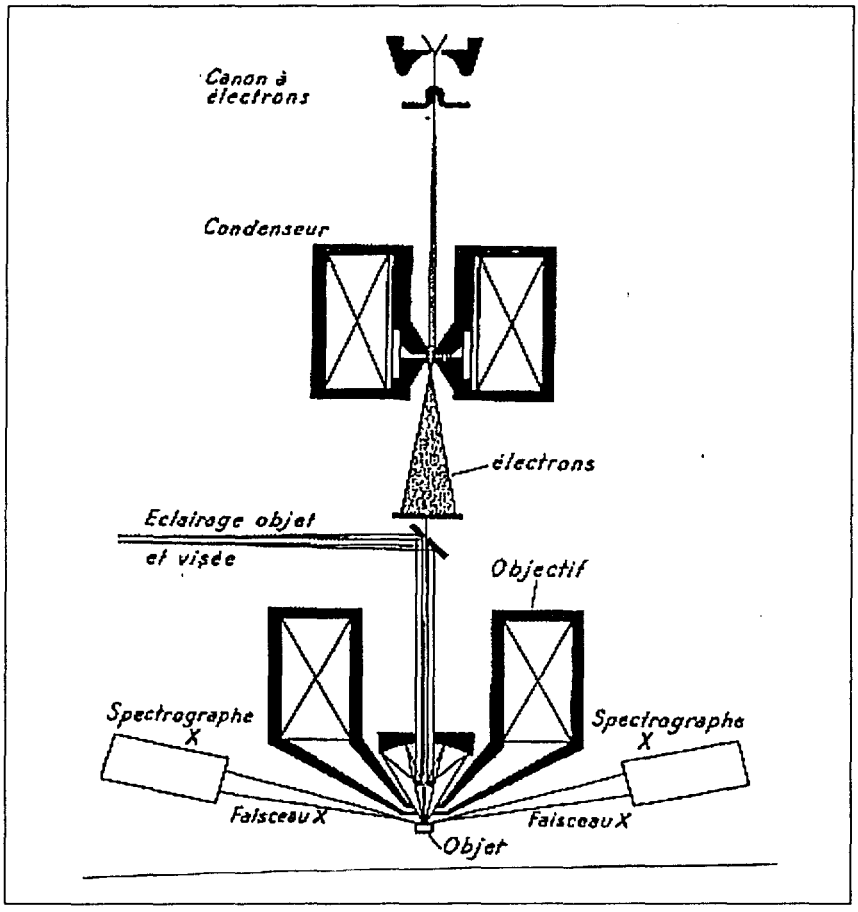



**Figure 5 : *Schéma de principe du microanalyseur à sonde électronique.***

La sonde électronique est obtenue à partir du faisceau accéléré par un canon classique au moyen de deux lentilles réductrices magnétiques. Le diamètre moyen de la sonde est de un micromètre, la pénétration des électrons dans l'échantillon est également d'environ un micromètre (énergie des électrons 10 à 35 keV), l'analyse porte sensiblement sur 1 $\mu m^3$ de substance.
L'analyse du rayonnement X se fait au moyen de deux spectrographes à cristal courbé et compteur Geiger-Müller. L'analyse quantitative se fait en comparant l'intensité d'une raie caractéristique de l'élément étudié lorsque la sonde frappe la zone examinée de la cible d'une part, puis un témoin de cet élément à l'état pur.

- Microscope à balayage .

Dans ce type d'appareil, le rôle du système de lentille se réduit encore à la formation, sur l'objet, d'une sonde électronique. Un groupe de bobines déflèctrices, alimentées par un générateur de balayage fait parcourir l'objet par la sonde, à la manière du spot sur un écran de télévision.
Le rayonnement secondaire émis par la cible, après transformation et amplification module l'intensité du spot d'un tube de télévision dont l'écran est balayé en synchronisme avec l'objet. On observe sur l'écran une pseudo-image de la cible. Le rapport de deux segments correspondants de l'écran et de la cible représente le grandissement. Le pouvoir de résolution est au plus égal au diamètre de la sonde et à l'intervalle de deux traînées de balayage.

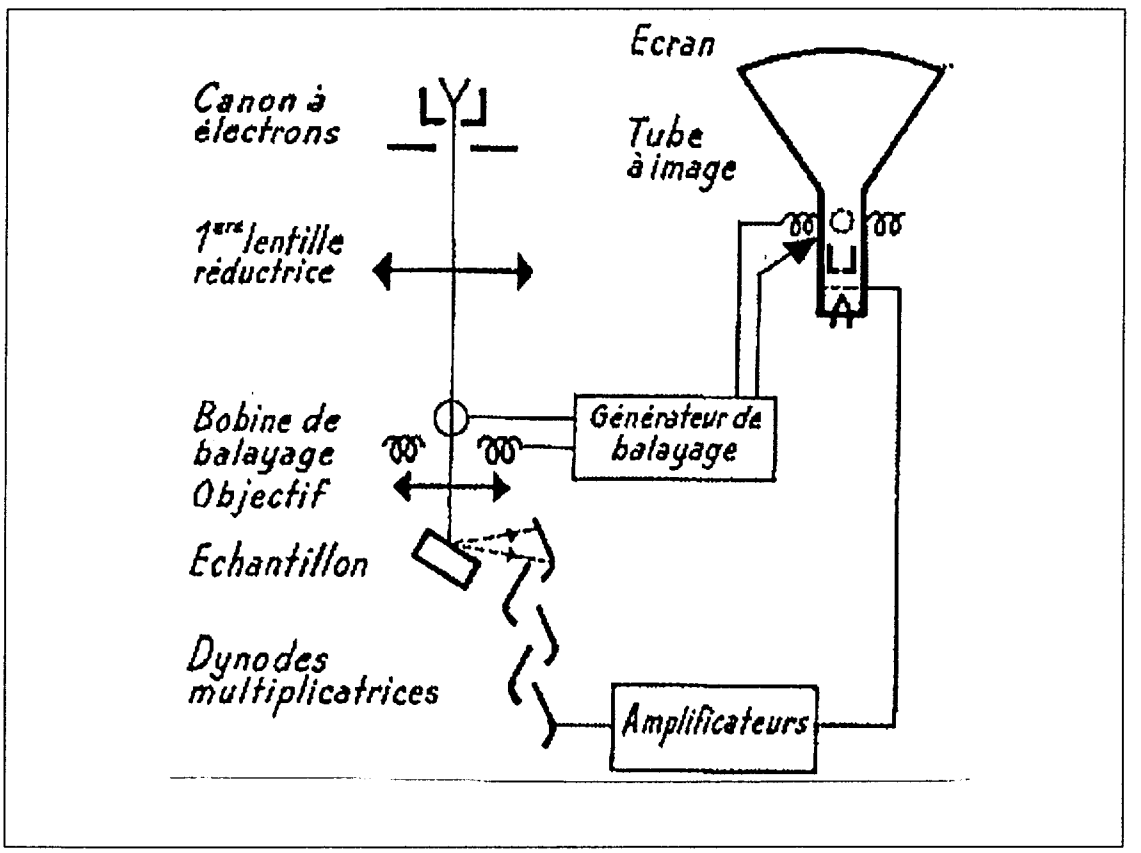



**Figure 6 : *Principe du MEB à émission secondaire.***

Généralement pour améliorer l'amplification su signal, les électrons rétrodiffusés ou les électrons secondaires sont recueillis par la première dynode d'un multiplicateur d'électrons.
Les électrons rétrodiffusés captés sont réémis à la suite d'une série de chocs élastiques dans l'échantillon

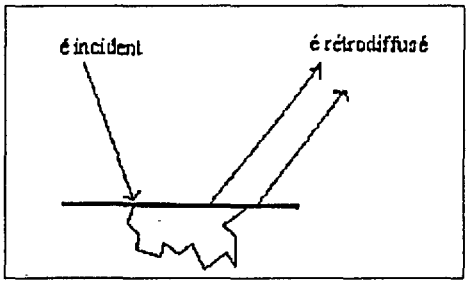



**Figure 7 : *Schéma de principe.***

Le signal rétrodiffusé est d'autant plus intense que le nombre atomique est élevé. Les électrons rétrodiffusés sont utilisés pour effectuer de l'image MEB topographique ou de l'imagerie chimique à contraste de masse atomique.
Les électrons secondaires captés eux sont émis directement par l'échantillon. Ils apportent une information topographique.

- Microscope à balayage à rayons X.

Ce type de microscope électronique à balayage a fait l'objet de réalisation à la suite de la mise au point du microscope décrit précédemment. Le balayage se fait dans les mêmes conditions que pour le MEB à émission secondaire. Les rayons X émis par la cible sont reçus soit par un compteur à scintillations, soit par un compteur proportionnel suivi par un circuit ne répondant qu'aux impulsions à une raie X donnée. Si les signaux ainsi amplifiés modulent le faisceau électronique d'un tube de télévision dont le balayage est synchrone à celui de la cible, on a comme précédemment une « image » de la cible. Mais cette fois le contraste est lié à l'émission totale de la cible (compteur à scintillations) ou à l'émission d'une raie caractéristique d'un élément donné (compteur proportionnel et sélecteur d'impulsion). Dans ce dernier cas, l'image donne directement la répartition d'un élément particulier sur la surface analysée, répartition que le microanalyseur permet de préciser quantitativement point par point.

-Mesure de Surface spécifique (BET).

L'analyse a été conduite sur un appareil de marque CARLO ERBA modèle 1990, par Mr Francis Noville au Laboratoire de Génie Chimique de l'université Sart Tilman de Liège.

Cet instrument dispose des options suivantes : pompe turbomoléculaire permettant un vide de $2.10^{-5}$ mbar et un manomètre absolu de gamme 0,001 à 10 Torr, précision 0,15% de la lecture.

Les gaz nécessaires à l'analyse ainsi que l'azote liquide ont été fournis par l'air liquide

Un échantillon de masse connue a été introduit dans un porte-échantillon en verre

Il a été ensuite soumis à un dégazage à une pression inférieure à $10^{-5}$ mbar, à température ambiante pendant minimum 16 heures.

Après ce traîtement, l'échantillon est pesé.

Le volume de l'éprouvette contenant l'échantillon (volume mort) a été déterminé par détentes successives d'hélium (pureté N45 : min 99,995%), le porte échantillon étant placé dans un bain d'azote liquide à un niveau constant.

L'échantillon a ensuite été soumis à un vide de $10^{-5}$ mbar pour éliminer toute trace d'hélium.

La détermination partielle de l'isotherme d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide a ensuite été conduite en utilisant l'azote haute pureté (N50 : min 99,999%) comme adsorbat.

Pour les faibles surfaces spécifiques, on utilise du krypton haute pureté (N48 : min 99,998%) comme adsorbat.

- Lyophilisation.

Cet appareil consiste à tirer par le vide de l'eau sous forme de glace.

Des échantillons congelés pendant 24 heures sont placés à l'entrée d'une enceinte à –50°C constamment maintenue en dépression par une pompe à palette. L'eau contenue dans les échantillons est ainsi retirée progressivement sous forme de glace. L'opération dure environ 24 heures.

- Fluorescence Pixe (du proton).

Cette analyse a été effectuée par le Professeur WEBER de l'institut de physique nucléaire expérimentale de l'université Sart Tilman de Liège.
La méthode utilisée à été la fluorescence PIXE. Les échantillons ont été irradiés à la pression atmosphérique par des protons de 2,5 MeV (proton induced X-ray emission). La surface analysée sur les pastilles est de 19,6mm². Les rayonnements X émis par l'échantillon sont captés et analysés.

- Granulométrie.

Cette méthode consiste à mesurer la taille des grains d'échantillons maintenus en suspension par un tensi-actif convenable. La détermination de la taille des grains est réalisée par un procédé au laser.

- Analyse Thermogravimétrique.

Notre analyseur thermogravimétrique possède une grande sensibilité, une haute résistance aux vibrations et une structure permettant de remplacer facilement l'atmosphère autour de l'échantillon. Cet instrument s'applique de manière optimale à la mesure d'eau absorbée, d'eau de cristallisation et à l'étude de la stabilité thermique de substances, de la décomposition et des réactions d'oxydation à partir d'un solide (liquide) vers un gaz ou d'un gaz vers un solide (liquide).

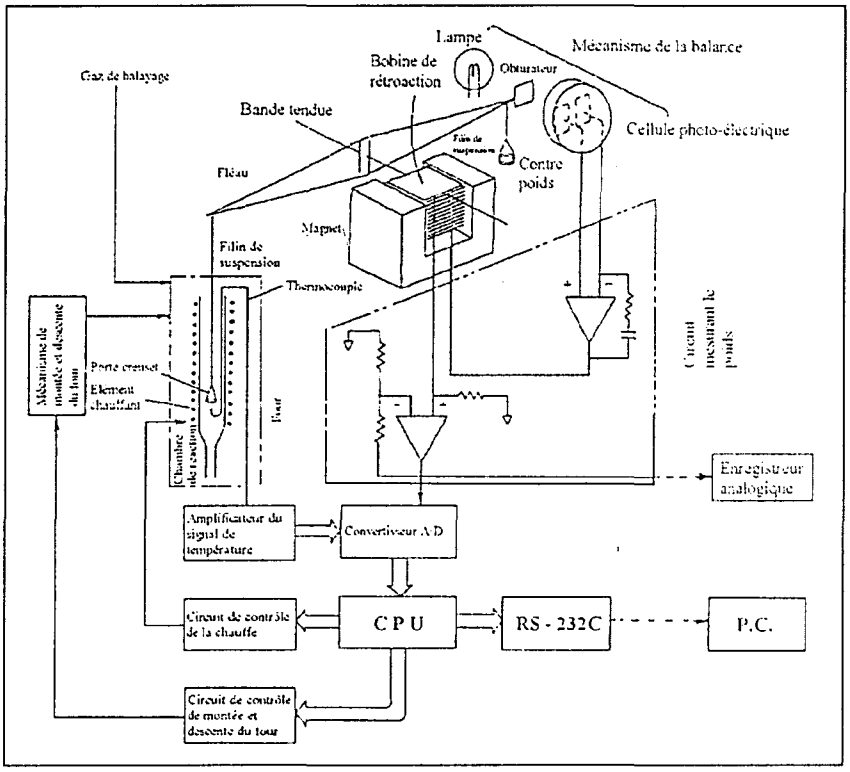



**Figure 8 : Schéma du bloc système.**

En principe, un échantillon est mis dans un creuset de mesure en platine placé sur le porte creuset suspendu dans la chambre de réaction où l'atmosphère peut être contrôlée. Des poids équivalents à l'échantillon sont mis sur le plateau pour équilibrer le fléau. Lorsque le poids de l'échantillon est modifié par le chauffage de l'échantillon, le fléau tenu par la bande tendue s'incline. Cette inclinaison est détectée par la cellule photoélectrique puis amplifiée. Un courant passe jusqu'à la bobine de rétroaction fournissant un champ magnétique uniforme équilibrant la rotation en se basant sur le changement de masse de l'échantillon. De cette manière, la position du fléau est fixe. A cet instant, étant donné que le moment de torsion (torque) est directement proportionnel au courant, les changements de masse de l'échantillon peuvent être déterminés avec précision en mesurant ce courant et en l'enregistrant.

## Annexe 3 :

Nous allons présenter dans cette dernière annexe quelques résultats anecdotiques.

- Effet Corrosif du complexe PAA-Cérium et du Complexe PAA-Bismuth-Vanadium.

Il a été observé lors de la dégradation thermique de ces deux complexes que le creuset en platine, en silice ou en alumine était rapidement rongé. L'explication de ce phénomène n'est cependant pas simple. Dans le cas de la dégradation de la silice et de l'alumine, on peut penser que ce phénomène est lié au besoin important qu'à le complexe en oxygène pour former la céramique. Il irait donc chercher cet oxygène dans le matériau constituant le creuset. En ce qui concerne l'attaque du platine, nous n'avons pas encore d'explication satisfaisante de ce phénomène. Nous pouvons seulement supposer qu'il doit exister à un moment donné dans le creuset un potentiel redox tel que le platine peut être détérioré.

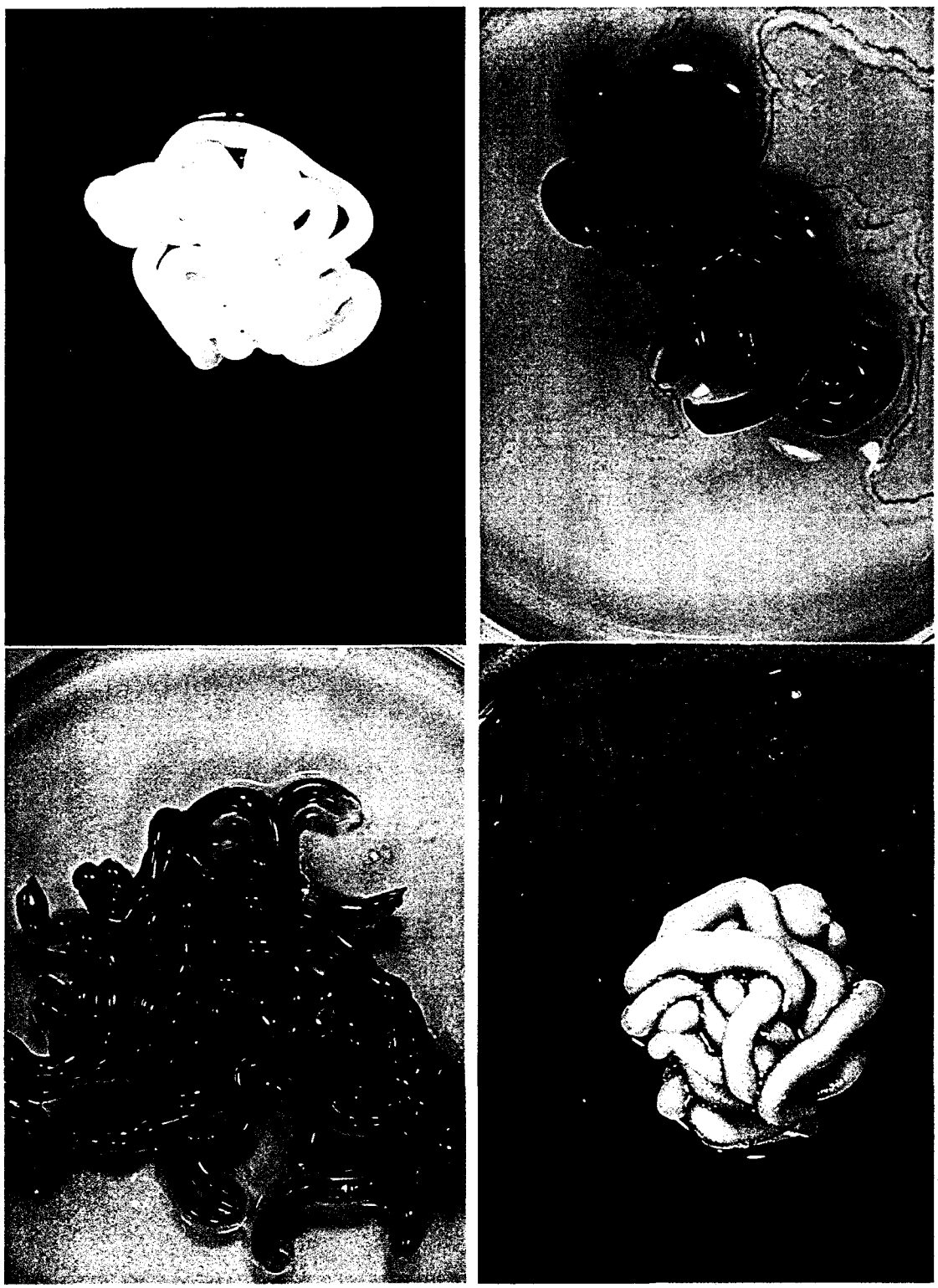
- Complexe de la Carboxy-Méthyl-Cellulose.

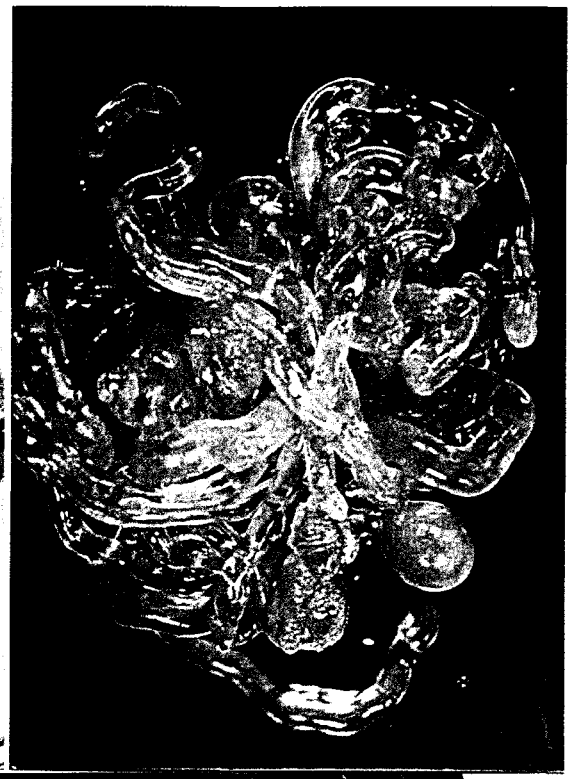
Nous allons terminer cette annexe par la présentation de quelques photos qui présentent des complexes simples et mixtes entre la CMC et des métaux. Le caractère tubulaire de ces complexes est encore mal compris. Néanmoins nous pourrons constater que même si certains complexes simples CMC-Métal sont impossibles à réaliser, en alliant ce métal à un autre métal complexant seul avec la CMC, on obtient cependant un complexe mixte.

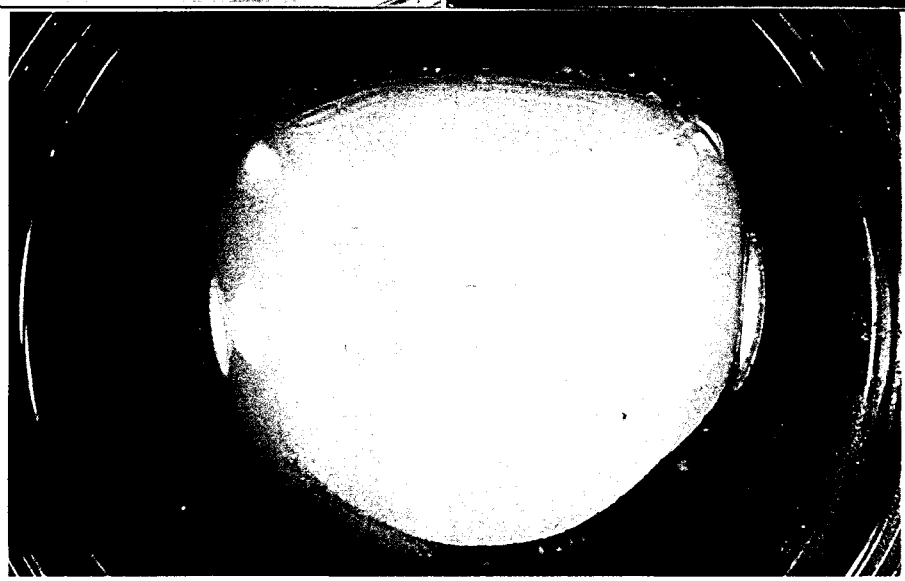
Dans l'ordre de haut en bas et de gauche à droite, nous observons :

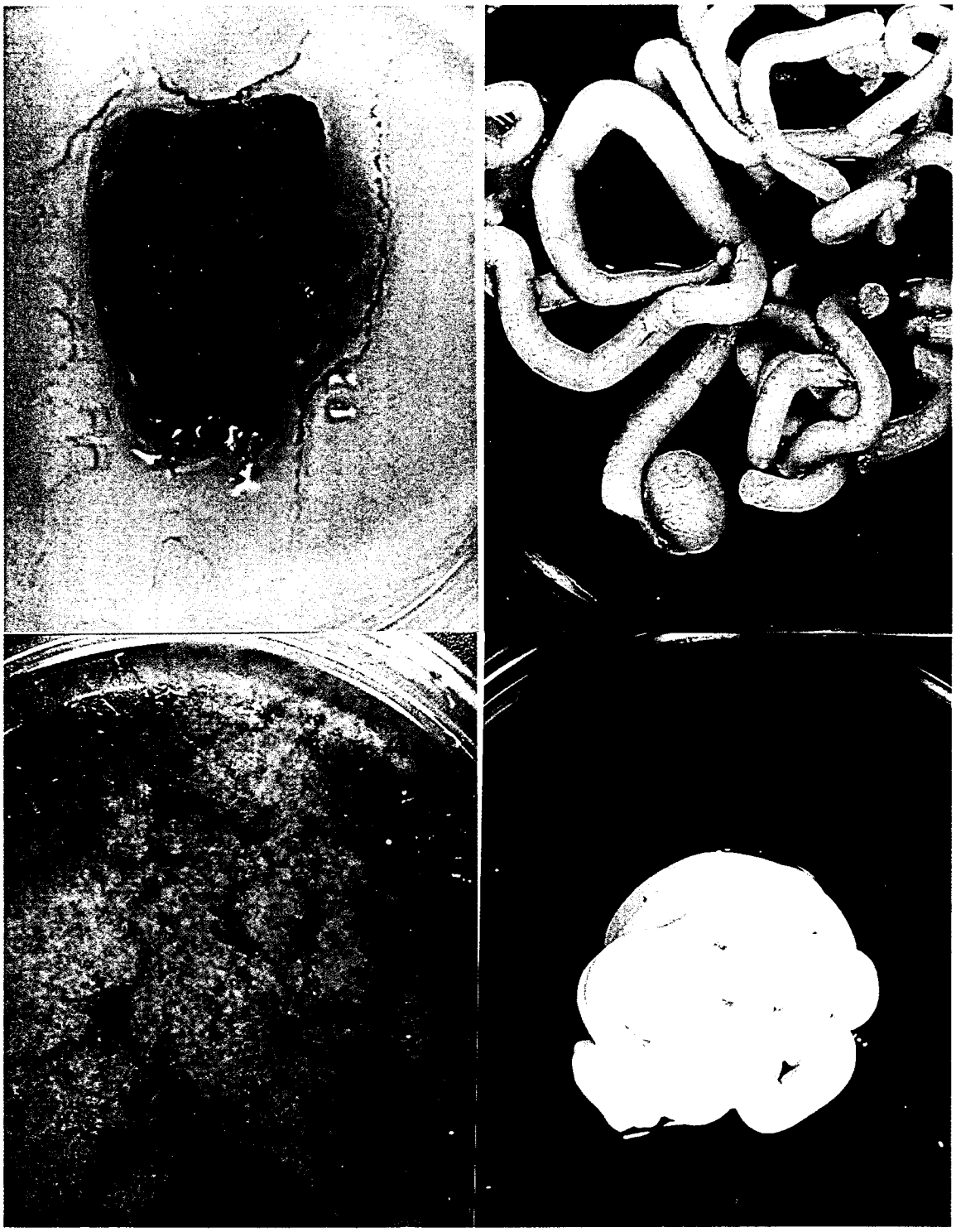
| | |
|---|---|
| CMC - Lanthane | CMC - Fer |
| CMC - Vanadium | CMC - Cuivre |
| CMC - Chrome | CMC – Argent |
| CMC – Baryum | |
| CMC - Paladium | CMC – Lanthane - Paladium |
| CMC - Nickel | CMC – Lanthane – Nickel |
| *CMC – Lanthane - Or | *CMC – Lanthane - Cobalt |

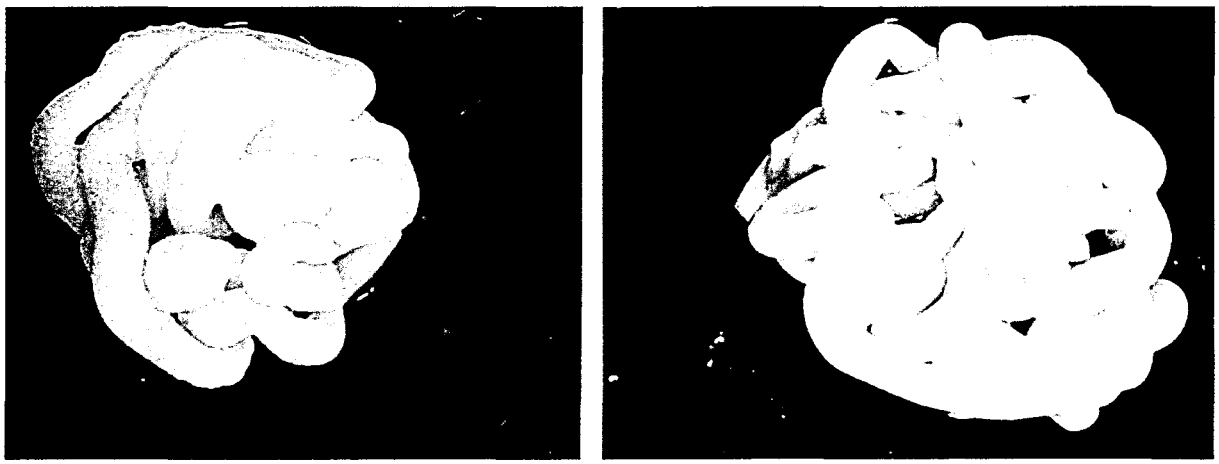
Pour (*), les complexes simples d'or et de calcium ne prennent pas. Si on les allie au lanthane, on obtient un complexe mixte.











Annexe 4 :

On donne ci-dessous quelques courbes bilan de la partie II.

Cuivre :

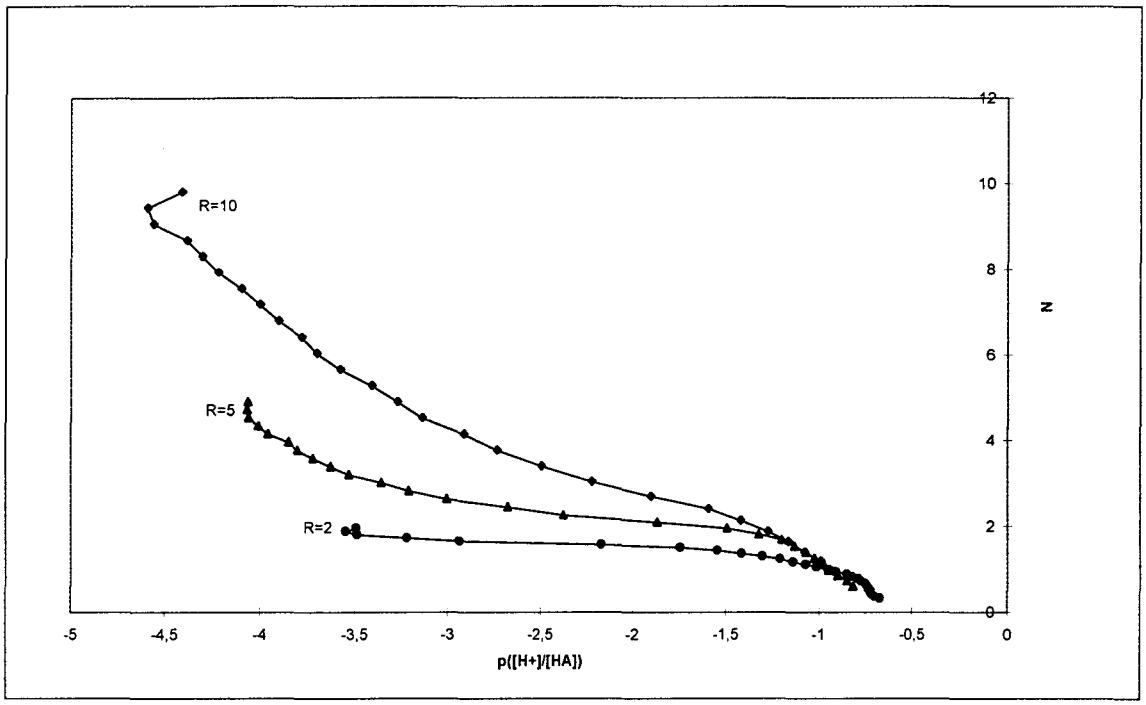



**Figure 1 : N barre pour le cuivre R=10, 5, 2.**

$VO^{2+}$:

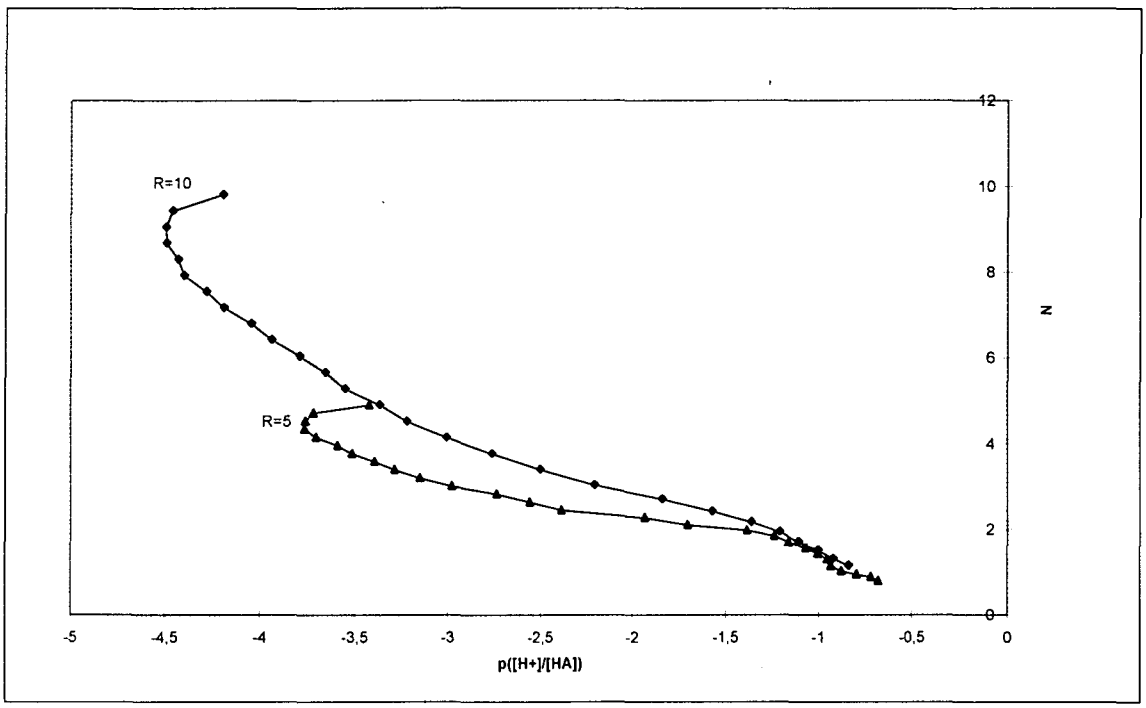



**Figure 2 : N barre pour $VO^{2+}$ pour R=10, 5.**

Nickel, Zinc, Cobalt :

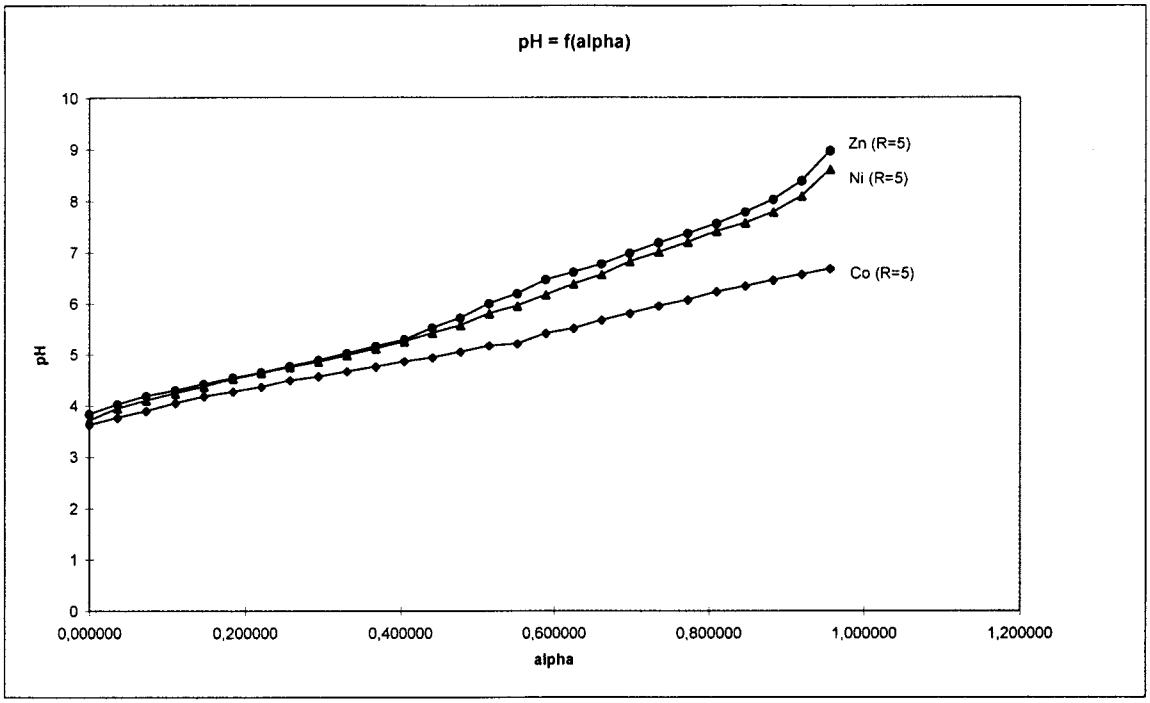



**Figure 3 : Dosage du nickel, zinc et cobalt.**

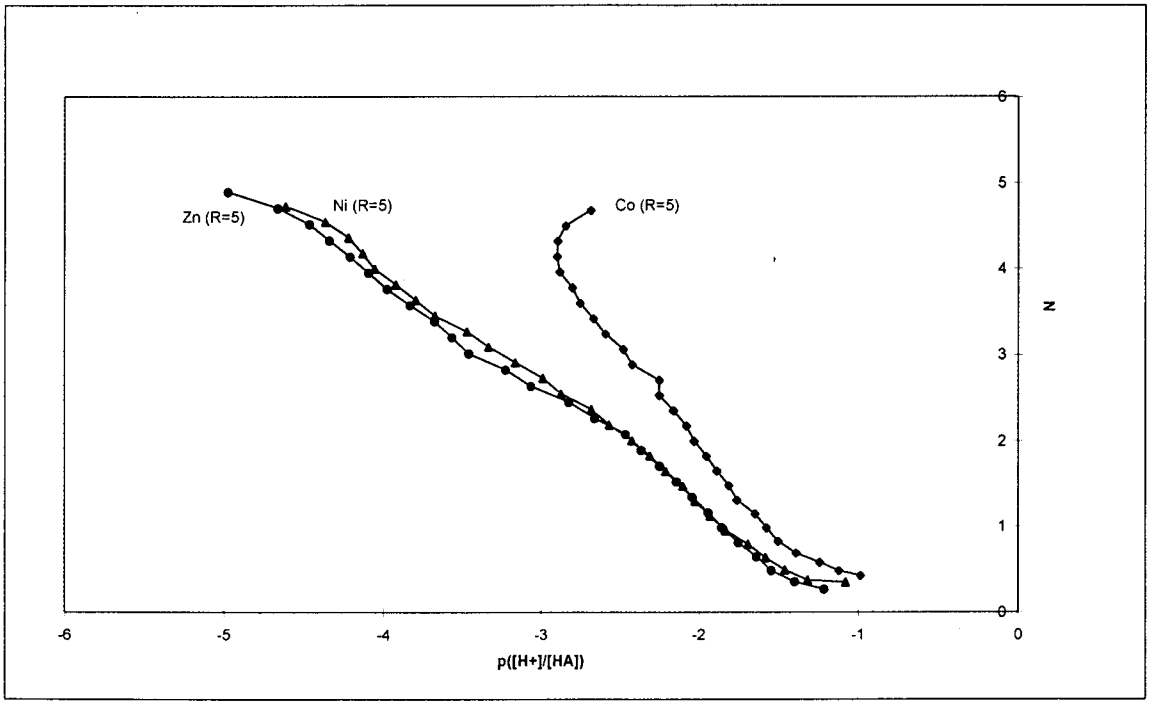



**Figure 4 : N barre pour le Nickel, Zinc et Cobalt (R=5).**

Bismuth :

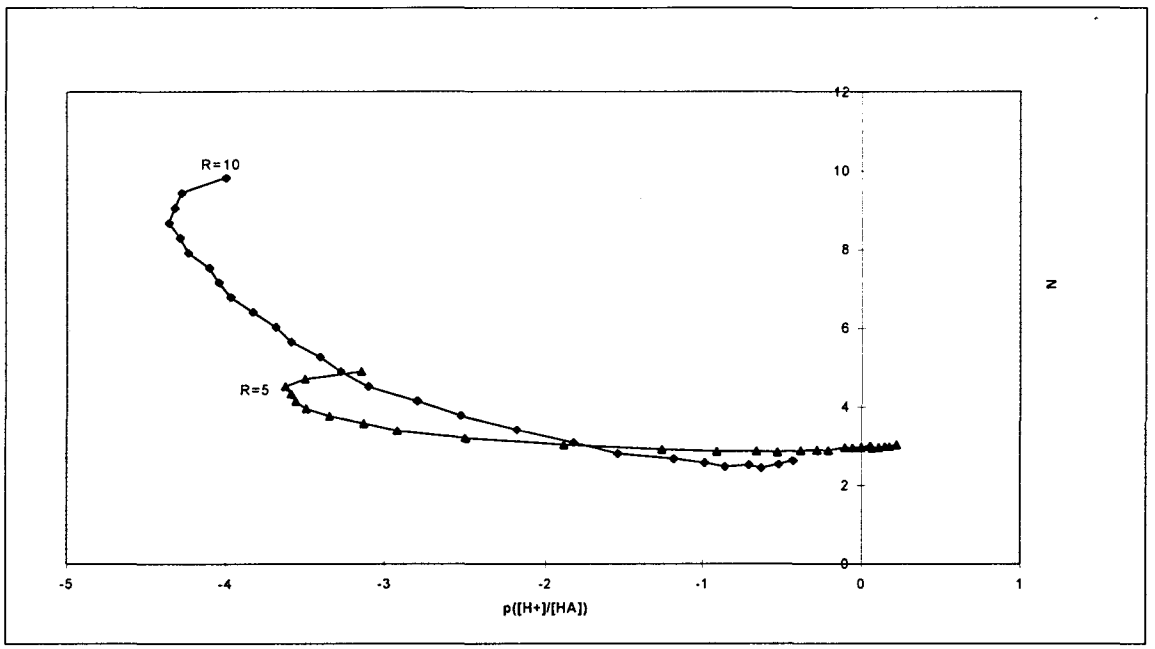



**Figure 5 : N barre pour le bismuth R=10, 5.**

Cérium :

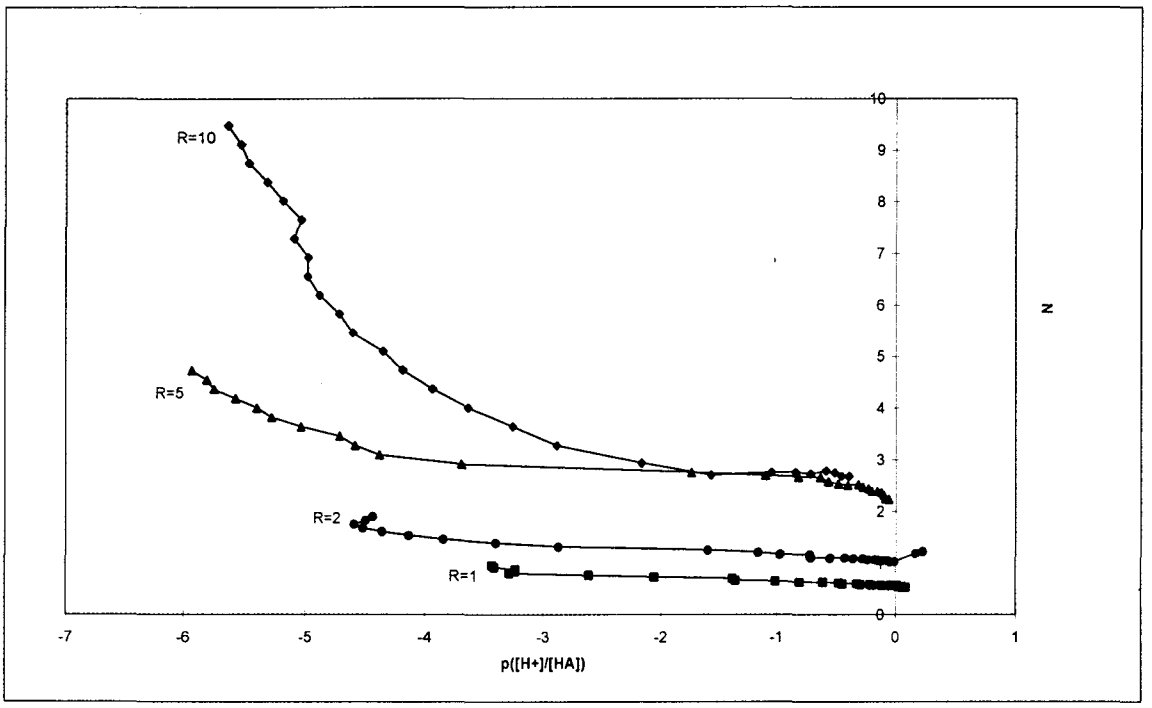
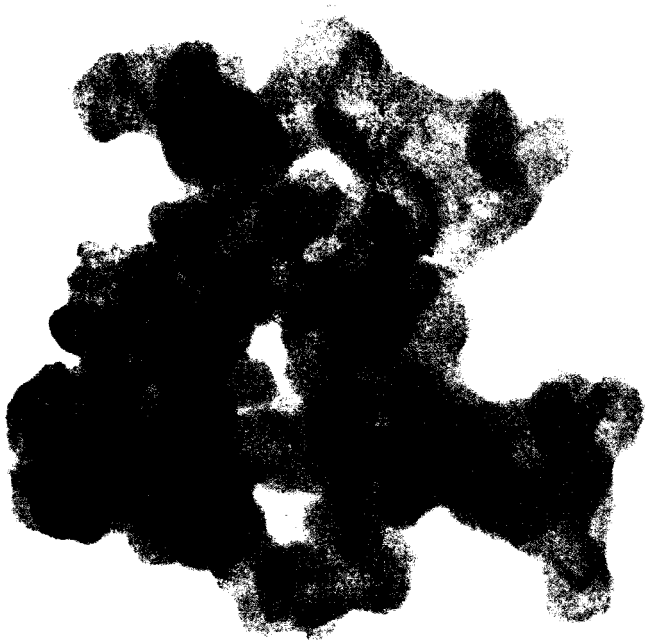



**Figure 6 : N barre pour le cérium R=10, 5, 2, 1.**

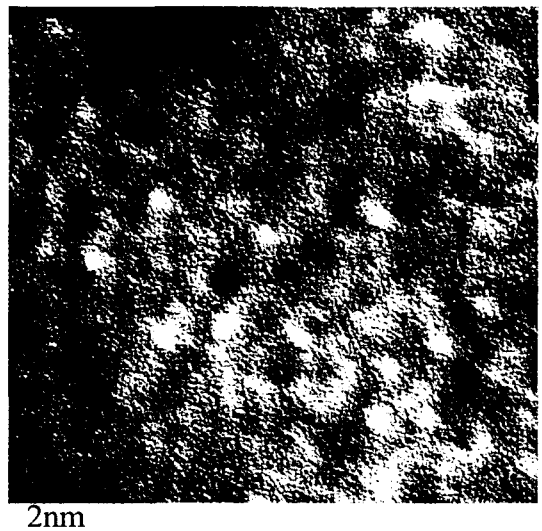
Annexe 5 :

Nous présentons ci-dessous la granulométrie de l'oxyde de cérium mesurée par MET.
La taille du plus petit grain est de l'ordre de 2 nm



0,5 micron

50nm




Granulométrie du cérium par MET : 2nm
PAA-Ce (R=5 : $\alpha$=0,4) / 350°C 1heure
Type : CeO

# Table des Matières

# Table des Matières


| | Pages |
|---|---|
| ➢ **Remerciement** | i |
| ➢ **Notation** | 2 |
| ➢ **Introduction** | 3 |
| • Introduction | 4 |
| • Plan | 5 |
| ➢ **Partie I, Bibliographie** | 7 |
| • Histoire des Matériaux, Synthèse des Céramiques | 8 |
| - A] Histoire et définition des matériaux | 8 |
| - B] Obtention des Céramiques | 10 |
| - C] Polymère précurseur des céramiques | 13 |
| - Les polymères organosiliciés | 13 |
| - Les polyphospagènes | 15 |
| - a) Les formates | 15 |
| - b) Les oxalates | 20 |
| - c) Les tartrates | 23 |
| - d) L'EDTA | 26 |

- e) Divers 31

- f) L'acide polyacrylique 34

- D] Bilan 46

- Bibliographie Partie I 47

➢ **Partie II, Les Complexes Simples.** 49

- Les complexes simples 50

- Etude structurale et potentiométrique générale 50

- 1) Rappels théoriques 50

- a) Courbes potentiométriques 50

- b) Etude de complexation 56

- 2) Etude expérimentale 61

- Etude du PAA 62

- Le Cuivre 63

- Etude des autres complexes 68

- Le Bismuth 68

- Le Vanadium 70

- Le Cérium 74

- Le Thorium 76

- Le Zinc, Le Nickel, Le Cobalt 78

- Analyse des résultats observés 82

- Analyse des valeurs de $\overline{n}$ 82

- Bilan de l'étude des courbes de titration 86

- Quelques expériences supplémentaires 96

- Etude de l'effet de concentration du PAA 100

- Etude de cas particuliers 112

- a) Le Cérium 112

- b) Le Bismuth 134

- c) Le Vanadium 144

- d) Conclusion 146

- Bibliographie Partie II 148

➢ **Partie III, Les Complexes Mixtes.** 150

- Les complexes mixtes 151

- 1) Introduction 151

- 2) Bismuth – Vanadium 152

- a) Intérêt du rapport 2/1 152

- b) Synthèse des BiVOX 158

- Méthode 1 158

- Méthode 1b 159

- Méthode 2 161

- Méthode 3 170

- c) Synthèse des BiMEVOX 171

- Méthode 2 171

- d) Conductivité 179

- 3) Bismuth – Cuivre 188

- Intérêts 188

- Méthode 1a 189

- 4) Analyse théorique 191
- 5) Uranium – Cérium 193
- Intérêts 193
- Méthode 4a 193
- 6 ) Plomb – Zirconium – Titane 203
- Intérêts 203
- Méthode 4a 207
- 7) Récapitulatif des Méthodes 214
- 8) Bilan 214

• Bibliographie Partie III 215

➢ **Conclusion Générale** 216

• Conclusion 217

➢ **Annexes** 219

• Annexe 1 220
• Annexe 2 226
- Diffraction des rayons X 226
- Microscopie électronique à balayage 230
- Mesure de surface spécifique (BET) 233
- Lyophilisation 233
- Fluorescence Pixe 233
- Granulométrie 234
- Analyse thermogravimétrique 234

- Annexe 3 235
- Annexe 4 240
- Annexe 5 243

➢ **Table des Matières Générale** 245

- Table des Matières 246


UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. LILLE
BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE