

## Decomposition thermique de quelques oxalates de zirconyle

Youssef SAIKALI<sup>a</sup>, Jean-Pierre DELOUME<sup>b</sup>, Marc ROUBIN<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Minérale I, associé au CNRS Libanis, Faculté des Sciences II, Université Libanaise, Beyrouth, Liban

<sup>b</sup> UPRES: Energétique et Synthèse Inorganique, Université Lyon I, Lyon, France

<sup>c</sup> Matériaux à finalités spécifiques (EA 1356), LPCM3, Université de Toulon et du Var. B. P. 132, 83957 La Garde Cedex, France

Received 27 July 1994; accepted 12 April 1996

---

### Zusammenfassung

Les complexes oxalatozirconyles de cobalt, de cadmium, de nickel et de cuivre ont été préparés et caractérisés par analyse chimique et par diffraction X. Leur évolution thermique a été étudiée par différentes techniques: ATD–ATG couplées, spectrométrie de masse et spectrométrie infra-rouge à température variable. Dans tous les cas, la décomposition thermique s'effectue en quatre étapes: déshydratation, décomposition des oxalates en oxycarbonates, en carbonates, puis en oxydes. L'étape finale conduit à un mélange d'oxydes simples, sauf dans le cas du cadmium où le terme ultime est le trioxyde de cadmium et de zirconium  $\text{CdZrO}_3$ .

*Mots Clés:* Zirconium; Cobalt; Nickel; Cuivre

---

## Thermal decomposition of some zirconyl oxalates

---

### Abstract

Zirconyl oxalates of cobalt, cadmium, nickel and copper were prepared and characterized by chemical analysis and X-ray powder diffraction. Their pyrolysis was investigated using TG, DTG, DTA, mass spectroscopy and infrared techniques. The decomposition, in all cases, takes place in four steps: dehydration, and decomposition of the oxalate groups to give oxycarbonate, carbonate and oxides. The end products are simple oxides, except in the case of cadmium when cadmium zirconate  $\text{CdZrO}_3$  is obtained. © 1997 Elsevier Science B.V.

*Keywords:* Cobalt; Copper; Nickel; Oxalates; Zirconium

---

\* Corresponding author. Fax: (33) 494 14 24 29.

## 1. Introduction

Suite à nos travaux sur la synthèse et la thermolyse des complexes oxaliques doubles, notamment les oxalatozirconates [1,2], nous traiterons dans cet article les complexes  $M^{II}ZrO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  où  $M^{II}$  Co, Cd, Ni et Cu, notés respectivement OCoZ, OCdZ, ONiZ et OCuZ. A notre connaissance, ces différents complexes ne semblent pas avoir été signalés.

## 2. Preparation et caracterisation des echantillons

Une première manière de préparer ces complexes consiste à mélanger, en quantités stoechiométriques, les solutions d'acide oxalatozirconyle et de sel  $M^{II}Cl_2 \cdot xH_2O$ . Le complexe double précipite immédiatement. Cette méthode peut entraîner des variations de stoechiométrie, lorsqu'on ajoute la solution de chlorure de métal bivalent.

Nous avons choisi de préparer les complexes  $M^{II}ZrO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  à l'aide d'un protocole opératoire analogue à celui qui est utilisé pour l'obtention de l'oxalatozirconyle de strontium [1]. Il s'agit, rappelons-le, d'ajouter une solution aqueuse d'acide oxalique à un mélange des deux sels en solution: un sel du métal bivalent avec un sel de zirconyle en proportions stoechiométriques. Le précipité obtenu est lavé à l'eau et à l'acétone puis séché à l'air.

Les solides ONiZ et OCuZ sont pratiquement amorphes en diffraction X; OCoZ donne un spectre de diffraction X difficile à interpréter, mais très

proche, a priori, de celui de l'oxalatozirconyle de zinc [3]. Le diffractogramme de OCdZ est le plus net et nous reproduisons dans le Tableau 1 les distances interréticulaires les plus significatives, non encore signalées, à notre connaissance.

Sur ces quatre produits, les analyses chimiques effectuées au Service central d'analyse du CNRS de Vernaison, ont conduit aux pourcentages massiques ressemblés dans le Tableau 2. Ces résultats permettent, en relation avec l'analyse thermogravimétrique, d'attribuer 6  $H_2O$  aux complexes OCoZ et ONiZ, 5  $H_2O$  à OCdZ et 4  $H_2O$  à OCuZ.

Tableau 1  
Diffraction X du complexe  $CdZrO(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$

$2\Theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	Intensité(%)
11.211	7.886	18.12
12.961	6.825	21.49
15.405	5.747	20.43
16.010	5.531	41.03
16.661	5.332	100
18.575	4.773	22.91
19.213	4.616	30.37
19.622	4.520	26.47
21.401	4.148	59.33
23.02	3.859	18.65
23.914	3.718	62.52
28.488	3.130	21.31
31.249	2.860	28.42
32.290	2.770	27.35
38.138	2.358	20.43
42.508	2.125	18.47

Tableau 2  
Analyse chimique des complexes

Composé	Métal bivalent %		Zr%		C%		H%	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
OCoZ	13.09	13.34	20.26	19.64	10.66	10.92	2.66	2.48
OCdZ	23.14	22.84	18.78	19.07	9.88	10.35	2.06	1.90
ONiZ	13.05	12.70	20.27	20.55	10.67	10.84	2.67	2.42
OCuZ	15.18	15.42	21.78	21.43	11.46	11.72	1.91	2.04

### 3. Thermolyse des complexes

Les différents complexes ont été soumis à un chauffage progressif à l'air à une vitesse de  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . La thermolyse a été suivie par ATD-ATG couplées (Thermoanalyseur Sétaram TGDTA 92).

L'identification des phases a été réalisée par diffraction X sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D 5000. La radiation utilisée est celle du cuivre ( $\lambda \text{ Cu K}\alpha = 15418 \text{ \AA}$ ).

Les différentes espèces gazeuses éliminées au cours de la pyrolyse ont été mises en évidence soit par spectrométrie IRTF, soit par spectrométrie de masse.

#### 3.1. Dioxalatozirconyle de cobalt (II)

D'après les courbes ATD-ATG (Fig. 1) et confirmation par spectrométrie de masse, le complexe

OCoZ se déshydrate en deux étapes: un faible départ d'eau s'effectue d'abord entre la température ambiante et  $160^{\circ}\text{C}$  suivi d'un autre, plus important, entre  $170$  et  $230^{\circ}\text{C}$ . La décomposition du complexe proprement dite débute à  $230^{\circ}\text{C}$  pour se terminer vers  $370^{\circ}\text{C}$ . La perte de masse due au dégagement de  $\text{CO}_2$  est très rapide entre  $230$  et  $265^{\circ}\text{C}$  puis se ralentit entre  $260$  et  $370^{\circ}\text{C}$ . Ces deux étapes distinctes sont traduites sur la courbe ATD par deux pics exothermiques vers  $255$  et  $320^{\circ}\text{C}$  respectivement. Ces pics peuvent résulter de la combustion du carbone mais plus probablement de l'oxydation partielle du cobalt (II) en cobalt (III).

Le chauffage de l'échantillon a été poursuivi jusqu'à  $650^{\circ}\text{C}$ , mais aucune perte de masse n'a été observée. Le résidu noir récupéré à cette température est encore amorphe en diffraction X. Maintenu pendant quelques heures à  $650^{\circ}\text{C}$ , il donne un diffractogramme permettant d'identifier deux phases:

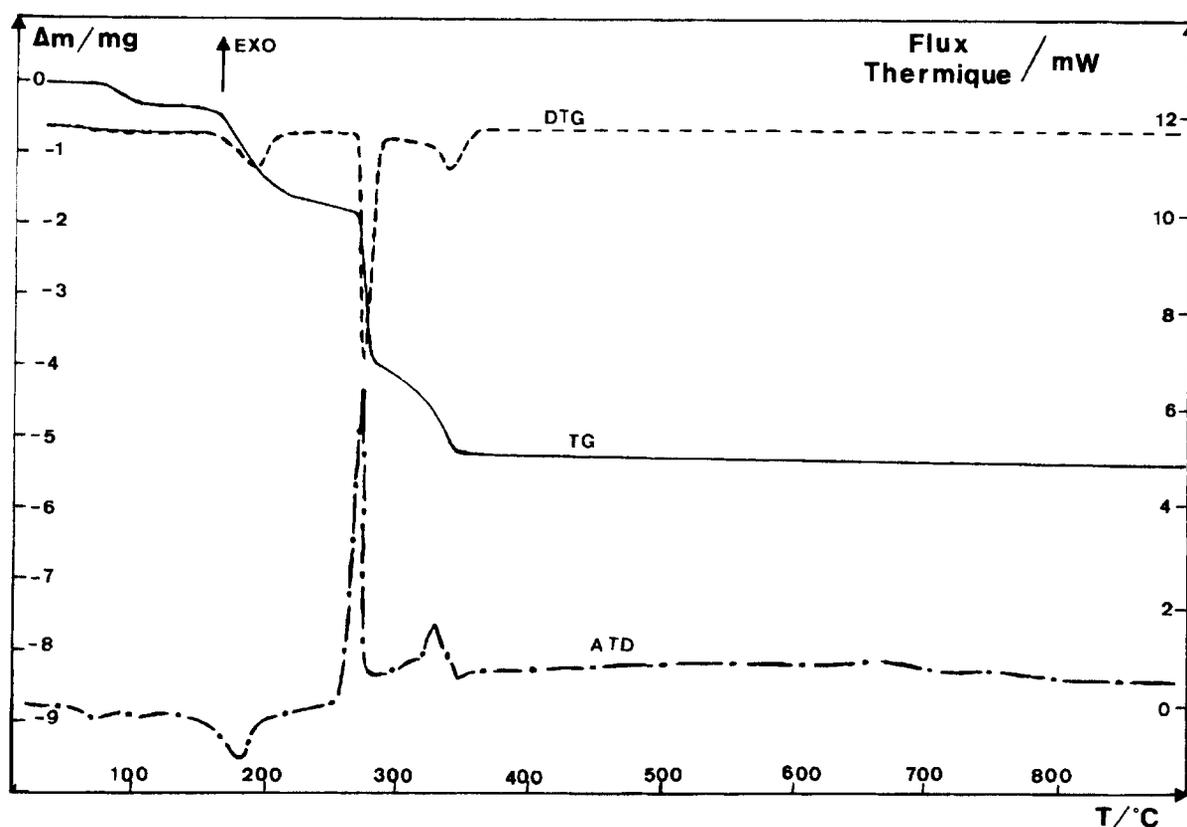
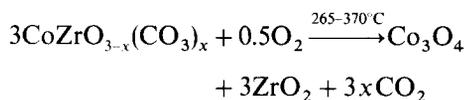
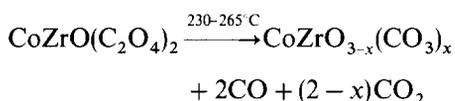
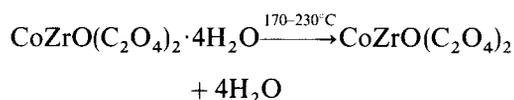
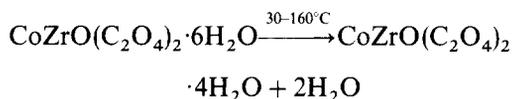


Fig. 1. Analyse thermique du complexe OCoZ.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  mal organisé et  $\text{ZrO}_2$  sous sa forme tétragonale [4]. Chauffé à plus haute température ( $850^\circ\text{C}$ ), la cristallisation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s'améliore et la phase  $\text{ZrO}_2$  tétragonale se transforme en la variété monoclinique identifiée sans ambiguïté [5]. Le schéma de la décomposition peut se résumer de la manière suivante



### 3.2. Dioxalatozirconyle de cadmium

Le complexe OCdZ semble se déshydrater en trois étapes (Fig. 2), contrairement à ce qui a été signalé par Reddy et Mehrotra [6] qui observent une déshydratation unique. Nos résultats sont plus proches de ceux de Sharma et Kaushik [7] qui signalent une perte d'eau en deux temps. En effet, une faible perte de masse est enregistrée entre  $35$  et  $65^\circ\text{C}$ , suivie de deux chutes plus importantes se situant entre  $80-180^\circ\text{C}$  et  $180-260^\circ\text{C}$  successivement. Cette dernière perte de masse interfère légèrement avec le début de la décomposition de la partie organique du complexe. La spectrométrie de masse

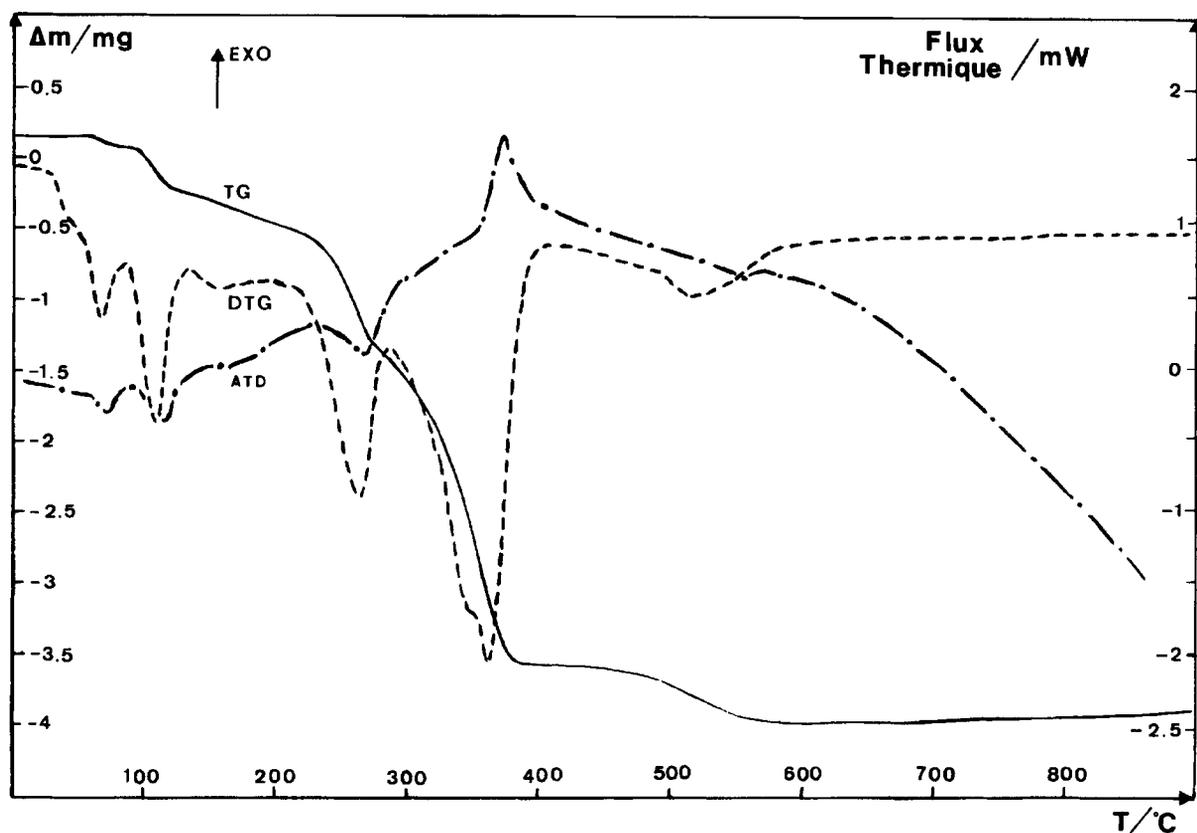
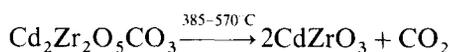
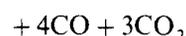
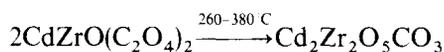
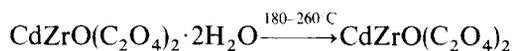
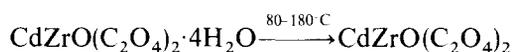
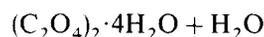


Fig. 2. Analyse thermique du complexe OCdZ.

permet de confirmer la présence des deux dernières étapes, la première étant à peine perceptible. La thermolyse de l'oxalate complexe débute alors vers 260°C et se transforme totalement en oxycarbonate  $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_5\text{CO}_3$  aux alentours de 380°C. Cette combustion qui provoque un dégagement de CO et de  $\text{CO}_2$  se traduit par une forte perte de masse sur le thermogramme et des pics prononcés sur les courbes DTG (Fig. 2). L'épaule figurant sur la courbe dérivée au voisinage de 350°C pourrait correspondre à la fixation partielle et momentanée du  $\text{CO}_2$  sur l'oxycarbonate. La dernière étape de cette pyrolyse s'étale entre 385 et 570°C; elle correspond à la décomposition de l'oxycarbonate de cadmium avec émission d'une faible quantité de  $\text{CO}_2$ . Toutes ces étapes ont été confirmées par spectrométrie infra-rouge à température variable. La Fig. 3 met bien en évidence le départ de dioxyde de carbone en deux étapes et le départ de monoxyde de carbone de façon continue jusqu'à 390°C.

Aucun changement significatif n'a pu être observé en poursuivant le chauffage jusqu'à 800°C. Le résidu blanc, présente alors un spectre de diffraction X identique à celui de l'oxyde  $\text{CdZrO}_3$  [7,8].

Les réactions suivantes traduisent les étapes essentielles de la thermolyse



### 3.3. Dioxalatozirconyle de nickel ou de cuivre

La décomposition thermique du complexe ONiZ (Fig. 4) ne semble présenter un processus particulier

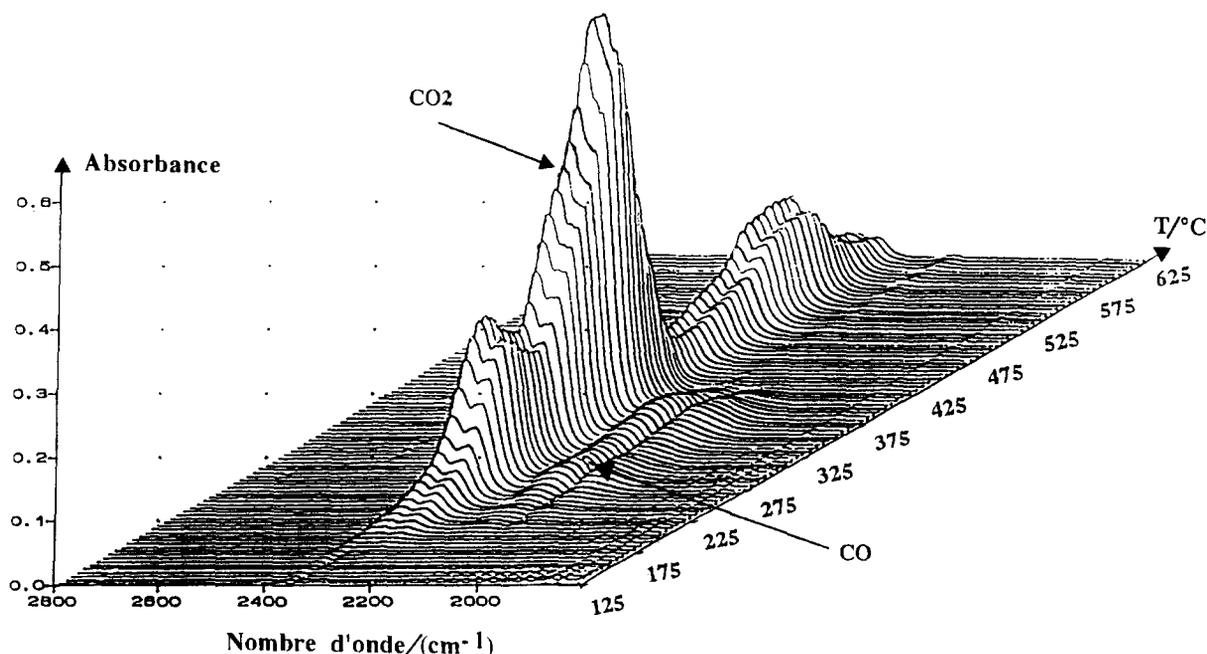


Fig. 3. Spectrométrie infra-rouge du complexe OCdZ.

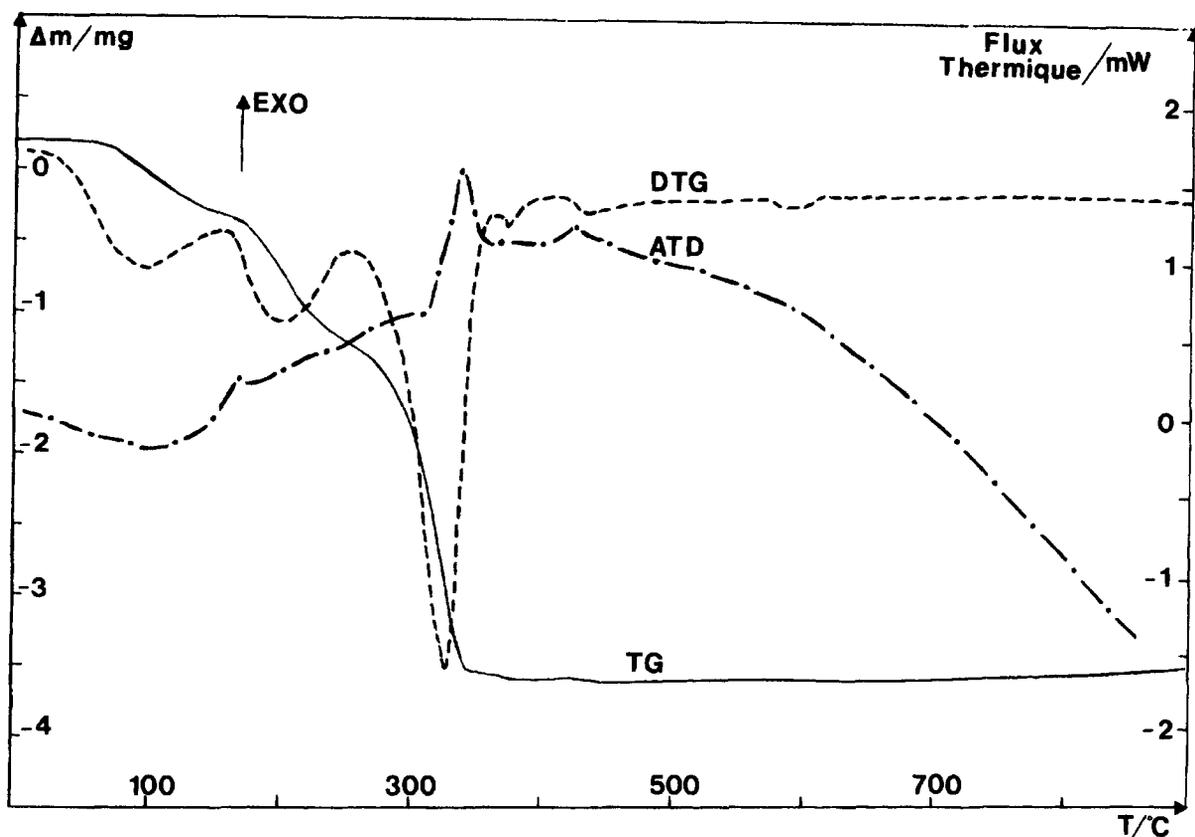
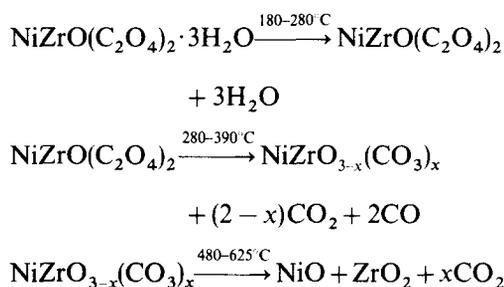
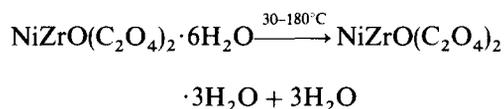


Fig. 4. Analyse thermique du complexe ONiZ.

que dans la phase de déshydratation. En effet, le produit de départ, fortement hydraté perd son eau graduellement entre la température ambiante et 280°C en deux étapes équivalentes, à peine distinctes l'une de l'autre, ce qui se traduit par des pics très larges sur la courbe DTG. Ce phénomène, faiblement endothermique, étalé dans le temps, passe pratiquement inaperçu sur la courbe ATD ainsi que sur la courbe obtenue par spectrométrie de masse.

On peut admettre les réactions de thermolyse suivantes



Le résidu verdâtre, récupéré après pyrolyse à 650°C, est amorphe en diffraction X. Après avoir maintenu le produit quelques heures à cette température, la diffraction X permet de mettre en évidence un système biphasé constitué d'oxyde NiO, faiblement visible et de zircon ZrO<sub>2</sub>, tétragonale. Un chauffage ultérieur à la température de 800°C

entraîne la cristallisation de NiO et le passage de  $ZrO_2$  de la forme tétragonale à la forme monoclinique.

Quant à la thermolyse du complexe OCuZ, son schéma de décomposition est très proche de celui qui est proposé par Reddy et al. [9]. En effet, ce composé se déshydrate en deux étapes: la première, lente, se situe entre 40 et 165°C et se traduit par un changement de pente faible sur la courbe ATG et des pics très peu accentués sur la courbe ATD (Fig. 5). Quant à la deuxième étape, elle interfère avec la décomposition de la partie organique du complexe avec départ des oxydes de carbone. Ce phénomène est mis nettement en évidence par spectrométrie de masse (Fig. 6) et par la perte de masse trop importante sur la courbe ATG (180–320°C) qu'on ne peut relier uniquement au départ de  $CO_2$ . En outre, l'épaulement légèrement endothermique, observé

sur la courbe ATD (vers 290°C) au voisinage immédiat du pic, accentué, dû au départ de carbone sous forme d'oxydes, pourrait bien correspondre au départ simultané de vapeur d'eau. Aux alentours de 320°C, l'oxalate semble être transformé entièrement en oxycarbonate; ce dernier reste stable jusqu'au voisinage de 550°C, température à laquelle on assiste à un départ ultime du carbone sous forme de dioxyde, ce qui provoque une légère perte de masse et deux faibles incidents thermiques successifs (Fig. 5). Ce processus s'arrête totalement vers 590°C. Il est à remarquer que le résidu noir ainsi obtenu est également constitué de deux phases distinctes: l'oxyde CuO et la zirconite monoclinique, contrairement aux résultats proposant la formation de trioxyde de cuivre et de zirconium  $CuZrO_3$  [8], mais en accord avec le diagramme de phases  $CuO-ZrO_2$  [10].

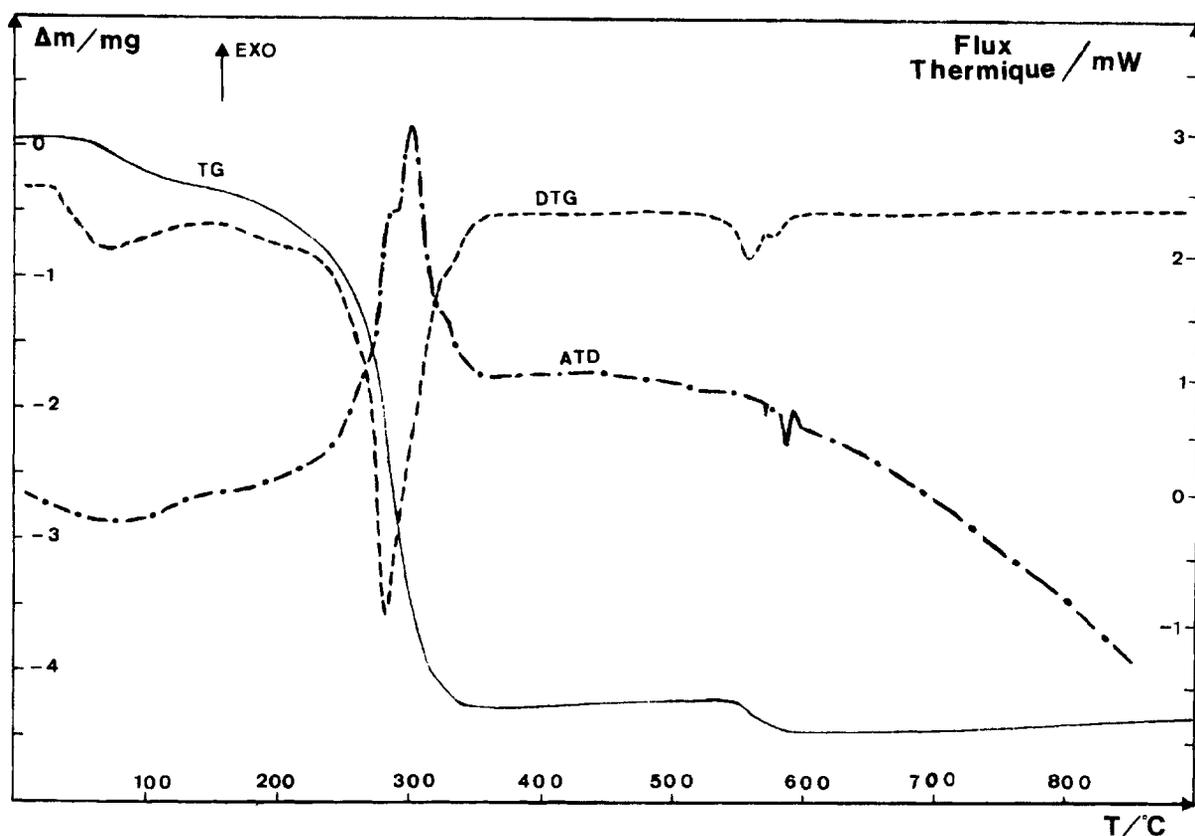


Fig. 5. Analyse thermique du complexe OCuZ.

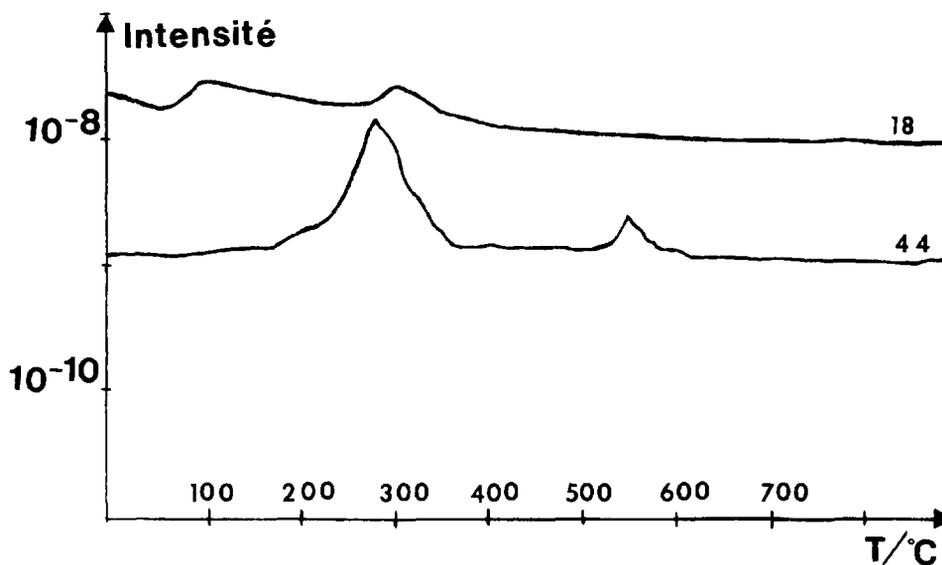
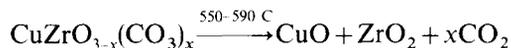
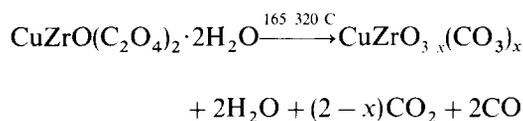
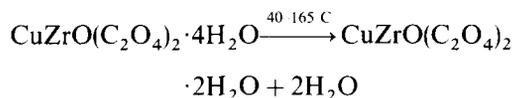


Fig. 6. Spectrométrie de masse du complexe OCuZ.

On peut alors admettre les réactions de thermolyse suivantes



#### 4. Conclusion

Les quatre complexes OCoZ, ONiZr, OCdZ, et OCuZ ont été synthétisés et caractérisés. Ils se déshydratent tous en plusieurs étapes. Seul celui du cuivre retient une partie de son eau jusqu'à une température relativement élevée, dépassant le début de la décomposition du ligand, ce qui permet de penser que des molécules H<sub>2</sub>O, fortement liées, se trouvent dans la sphère de coordination du com-

plexe. Leur évolution thermique après la déshydratation est pratiquement la même, mais à l'inverse des oxalatozirconyles de strontium ou de plomb [1] qui donnent des métazirconates comme terme ultime de la pyrolyse, ces complexes, à l'exception de celui de cadmium, aboutissent à un mélange biphasé d'oxydes simples.

La thermolyse de ce type de précurseurs présente un intérêt dans l'élaboration de dispersions particulièrement homogènes d'oxydes de cobalt, de nickel, de cuivre ou de cadmium dans la zircone. Les oxydes des éléments métalliques envisagés (Co, Cd, Ni, Cu) sont réductibles par le dihydrogène à des températures inférieures à 1000°C. Ces dispersions peuvent elles-mêmes servir de produits de départ dans la préparation de matériaux composites métal-oxyde de zirconium, la matrice métallique étant obtenue par réaction gaz-solide sous atmosphère réductrice.

#### Bibliographie

- [1] Y. Saïkali, M. Roubin et B. Durand, Ann. Chim. Fr., 17 (1992) 123.
- [2] A. Lakhlifi, P. Satre, Y. Saïkali, A. Sebaoun et M. Roubin, Ann. Chim. Fr., 19 (1994) 123.

- [3] V.B. Reddy and P.N. Mehrotra, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 39 (1980) 504.
- [4] Powder diffraction file, Inorganic compounds, Fiche JCPDS n° 24-1164.
- [5] Powder diffraction file, Inorganic compounds, Fiche JCPDS n° 37-1484.
- [6] V.B. Reddy and P.N. Mehrotra, *Thermochim. Acta*, 42 (1980) 363.
- [7] A.K. Sharma and N.K. Kaushik, *Thermochim. Acta*, 56 (1982) 222.
- [8] Powder diffraction file, Inorganic compounds, Fiche JCPDS n° 4-569
- [9] V.B. Reddy, C.R.M. Rao and P.N. Mehrotra, *Indian J. Chem.*, 20 (1981) 81.
- [10] A.M.M. Gadalla and J. White, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 65 (7) (1966) 387.