

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE L'OXALATE DE THORIUM

Z. GABELICA, J. KATIHABWA, M.-J. HUBIN-FRANSKIN ET R. HUBIN

Université de Liège au Sart-Tilman, Département de Chimie Générale et de Chimie-Physique, B-4000 par Liège I (Belgique)

(Reçu le 4 décembre 1975)

ABSTRACT

The combined thermal analysis techniques of thermogravimetry, mass spectrometry and EPR are used to investigate the mechanisms of the vacuum thermal decomposition of thorium oxalate hexahydrate. A complete decomposition scheme is proposed. Furthermore the mass spectrometry data reveal that two secondary reactions occur at the surface of the solid residue: reaction of CO with H₂O vapor and at higher temperature, dismutation of CO leading to coking of the solid surface. Neutral or weakly charged adsorbed paramagnetic CO radical species are identified by EPR between 225 and 900°C.

RÉSUMÉ

L'étude de la décomposition thermique sous vide de l'oxalate de thorium par les techniques combinées de thermogravimétrie, spectrométrie de masse et résonance paramagnétique électronique a permis de proposer un mécanisme détaillé pour cette décomposition. La spectrométrie de masse permet, en outre, de mettre en évidence deux réactions chimiques à la surface du résidu solide, dans lesquelles sont impliqués les composés gazeux produits lors de la décomposition de l'oxalate : réaction entre le CO et la vapeur d'eau et, à plus haute température, dismutation de CO. L'adsorption de CO sous forme de radicaux neutres ou faiblement chargés positivement est détectée par RPE lorsque les échantillons sont chauffés entre 225 et 900°C.

INTRODUCTION

L'utilisation de diverses techniques, telles que la spectrométrie de masse et la résonance paramagnétique électronique, en association avec la thermogravimétrie, a permis de préciser le mécanisme de la décomposition thermique de divers composés tels que les oxalates¹, les thiosulfates², les sulfites³. Dans ce travail, nous avons appliqué ces techniques à l'examen de la décomposition thermique de l'oxalate de thorium. Cette étude présente en effet un intérêt double :

(i) D'une part, jusqu'à présent, cette décomposition n'a été étudiée que par des méthodes thermogravimétriques^{4,5} qui, utilisées seules, ne permettent pas de proposer un mécanisme détaillé.

(ii) D'autre part, l'oxalate de thorium peut être utilisé comme précurseur dans la préparation de ThO_2 , dont les propriétés catalytiques sont bien connues; la connaissance exacte du mécanisme de décomposition du précurseur et de la présence d'éventuels résidus de décomposition en surface, lesquels constituent des facteurs susceptibles de modifier ou d'altérer les propriétés superficielles de l'oxyde, revêt une importance toute particulière dans les phénomènes de catalyse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits de départ

$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été préparé suivant la méthode classique décrite dans la littérature; les résultats obtenus ont été confirmés par des mesures effectuées à partir d'échantillons commerciaux vendus par la firme ROC/RIC (Sun Valley, Californie).

Analyse thermique

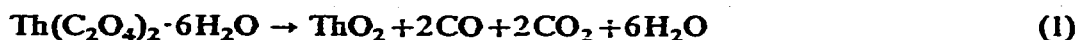
Les thermogravimétries ont été réalisées au moyen d'une thermobalance TH-59 Adamel, sous vide dynamique, la vitesse de chauffe étant de 150°C h^{-1} .

Spectrométrie de masse

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse MAT-Atlas CH 4. Les spectres de masse de la phase gazeuse ont été obtenus par impact d'électrons d'énergie de 30 eV.

La phase gazeuse, composée essentiellement de CO , CO_2 et H_2O dont les proportions varient en fonction de l'avancement de la décomposition, est recueillie en petites fractions dans le système d'introduction du spectromètre, puis analysée.

Les mesures des intensités des courants d'ions*, de la pression totale du mélange gazeux développée à la fin de la réaction (1) et des pressions des différentes portions du mélange recueilli à différents degrés d'avancement de la réaction, permet de déduire, pour une température donnée du traitement thermique, le degré d'avancement α de la réaction (1) :



avec

$$\alpha = \frac{\sum_1^i p_i}{p_t}$$

*Une correction est apportée aux mesures des courants d'ions de nombre de masse de $m/e = 28$ et 18 , afin de tenir compte des sections efficaces différentes de CO et H_2O , par rapport à celles de CO_2 et des ions CO^+ provenant de l'ionisation dissociative de CO_2 .

où

p_i est la pression du mélange $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ recueilli dans la fraction i .

p_t est la pression totale de ce mélange recueilli lorsque la réaction (1) est complètement achevée.

Ces données nous ont permis de porter en graphique la variation de la composition globale de la phase gazeuse ainsi que la variation du seul rapport $n \text{CO}/n \text{CO}_2$ en fonction de α , de la température et de la durée du traitement thermique (Figs. 1 et 2) : il devient dès lors possible d'identifier les différentes étapes intermédiaires de la décomposition et d'en préciser les mécanismes.

Résonance paramagnétique électronique

Les échantillons, soigneusement dégazés, sont chauffés progressivement depuis la température ambiante jusque 900°C , par paliers successifs de 20 à 25 min, tous les 25°C , sous une pression de 10^{-4} Torr. Après chaque palier, le spectre RPE de l'échantillon est enregistré, sous vide, à 77 et 300 K, à l'aide d'un spectromètre Varian E-12 opérant dans la bande X (9,56 GHz), le champ magnétique statique étant modulé à 100 kHz. La mesure précise des facteurs g est effectuée par rapport au DPPH (radical diphényl-picryl-hydrazyle) utilisé comme référence.

Résultats

Le seul enregistrement de la courbe de thermogravimétrie (Fig. 1) nous permet de confirmer les données existant dans la littérature^{4,5}, à savoir que la réaction globale (1) s'effectue en deux étapes : déshydratation suivie de la décomposition de l'oxalate anhydre :



Cette courbe ne présente cependant pas de palier correspondant à l'existence de l'oxalate anhydre : après une perte de masse correspondant plus ou moins au départ de six molécules d'eau, seul un changement de la pente de la courbe, vers 290°C , indique que la décomposition (3) devient importante.

L'évolution de la composition molaire de la phase gazeuse en fonction de la température (Fig. 1) permet en plus de préciser que la décomposition (3) commence à se manifester vers 260°C ($\alpha \approx 0,4$) alors que la déshydratation n'est pas encore achevée et ne devient importante ($\alpha \approx 0,6$) que vers 320°C quand la déshydratation est terminée.

L'analyse par spectrométrie de masse de la composition de la phase gazeuse au-delà de 320°C traduit une variation notable du rapport molaire $n \text{CO}/n \text{CO}_2$ au fur et à mesure de l'évolution de la réaction (3), ce qui suggère que les mécanismes fondamentaux de la décomposition ne sont pas simples. Dans le but d'éclaircir

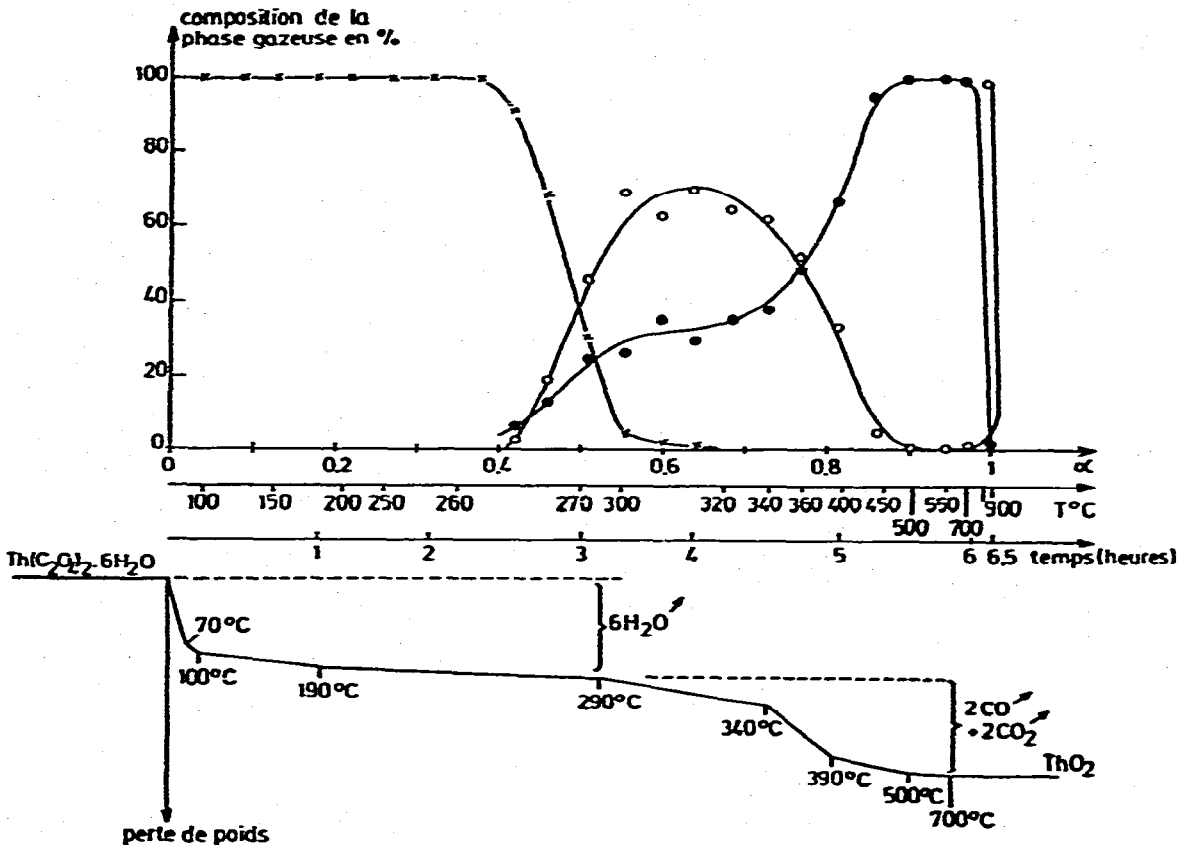


Fig. 1. Analyse thermogravimétrique de la décomposition sous vide de l'oxalate de thorium. Variation de la composition de la phase gazeuse en fonction de α , de la température et de la durée du traitement thermique. x = % H_2 ; O = % CO ; ● = % CO_2 .

le mécanisme de la décomposition, nous avons étudié la variation de ce rapport $n \text{CO}/n \text{CO}_2$ en fonction des paramètres α , température et durée du traitement. La courbe ainsi obtenue (Fig. 2) permet de distinguer trois domaines particuliers :

Domaine I ($T = 100$ à 310°C ; $\alpha = 0$ à $0,6$)

Lorsque la température est inférieure à 250°C , la phase gazeuse est essentiellement constituée par de la vapeur d'eau (Fig. 1). A partir de cette température, la présence de CO et de CO_2 devient détectable par spectrométrie de masse, la vapeur d'eau restant toutefois de très loin le constituant principal de la phase gazeuse.

Le rapport $n \text{CO}/n \text{CO}_2$, au début de la décomposition, est nettement inférieur à l'unité ($\approx 0,2$) (Fig. 2), ce qui indique que :

(i) Contrairement à ce qui a été suggéré précédemment⁵, la décomposition de l'oxalate de thorium ne conduit pas à la formation intermédiaire d'un carbonate. En effet, dans ce cas, le rapport $n \text{CO}/n \text{CO}_2$ devrait être initialement supérieur à l'unité puis décroître progressivement, ainsi que cela a été observé dans le cas de la décomposition de l'oxalate de magnésium¹.

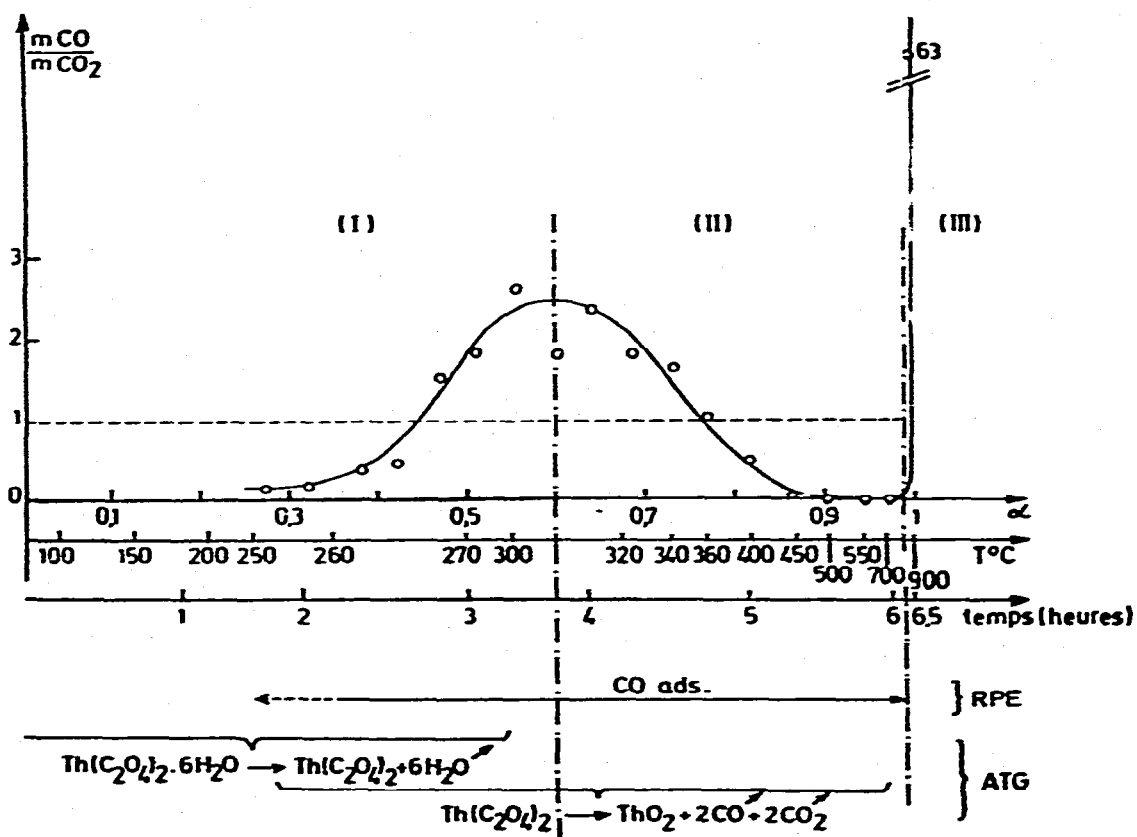


Fig. 2. Comparaison des résultats obtenus par spectrométrie de masse (variation du rapport $n CO/n CO_2$), thermogravimétrie (ATG) et RPE lors de la décomposition sous vide de $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$.

(ii) La réaction (3) étant la seule étape de décomposition de $Th(C_2O_4)_2$, l'observation d'un rapport $n CO/n CO_2$ nettement inférieur à l'unité indique que le monoxyde de carbone formé n'est pas totalement dégagé. Plusieurs processus secondaires peuvent être envisagés pour interpréter la consommation de CO.

(1) Une dismutation de CO à la surface du résidu solide :



Cette réaction devrait se traduire par un noircissement de l'échantillon (dépôt de carbone); toutefois celui-ci n'est observable qu'après un traitement thermique réalisé à une température nettement supérieure (de 310 à 700°C).

(2) Une rétention de CO à la surface du résidu solide. Cette rétention est effectivement détectée par RPE lorsque la température du traitement thermique est comprise entre 225 et 900°C. Cependant, l'intensité du signal observé après un traitement thermique réalisé entre 225 et 250°C est beaucoup trop faible pour pouvoir expliquer la faible valeur du rapport $n CO/n CO_2$ dans ce domaine.

(3) Étant donné que la déshydratation du composé de départ n'est pas encore

terminée, on pourrait envisager la réaction suivante :



Des mesures expérimentales et des calculs théoriques⁶ montrent en effet que cette réaction est limitée à un équilibre d'autant plus déplacé vers la formation de CO_2 et de H_2 que la température est basse. La réaction (5) est d'ailleurs mise à profit entre 200 et 300°C pour tester le pouvoir catalytique de divers composés solides.

Une analyse des spectres de masse des phases gazeuses dans ce domaine de température montre la formation de H_2 et, par conséquent, suggère que la réaction (5) a effectivement lieu dans le système.

Bien qu'il ne nous ait pas été possible, pour des raisons expérimentales, d'évaluer la quantité relative d'hydrogène (formé dans la réaction (5)) par rapport aux autres composants des mélanges gazeux, nous devons cependant retenir cette interprétation qui se révèle la seule capable d'expliquer les divers phénomènes expérimentaux observés.

Au-delà de 250°C, la décomposition s'accompagne d'une augmentation régulière du rapport $n \text{ CO}/n \text{ CO}_2$ qui devient égal à l'unité lorsque $\alpha \simeq 0,45$ et $T = 265^\circ\text{C}$. A plus haute température, un changement de la pente de la courbe indique que cette augmentation devient de moins en moins rapide; vers 310°C ($\alpha \simeq 0,6$), le rapport $n \text{ CO}/n \text{ CO}_2$ passe par un maximum, CO étant à ce moment le constituant principal de la phase gazeuse. L'allure de la courbe dans ce domaine de température montre que plusieurs réactions secondaires, dont l'importance varie suivant la température, contribuent finalement à la formation de CO au détriment de CO_2 . La réaction (5), importante à basse température, influence de moins en moins la composition de la phase gazeuse au fur et à mesure que la température augmente; en effet, la constante d'équilibre de la réaction (5) est d'autant plus petite que la température est élevée⁶ et, de plus, la quantité de vapeur d'eau encore disponible dans la phase gazeuse diminue fortement dans le domaine de température considéré.

Deux observations complémentaires permettent d'expliquer l'allure de la courbe entre 250 et 310°C :

(i) L'apparition en RPE vers 250°C d'un signal attribué au CO retenu à la surface du résidu solide :



L'intensité de ce signal augmente assez rapidement avec la température, traduisant ainsi une rétention de plus en plus importante du CO.

(ii) L'apparition d'un noircissement du résidu solide; la formation de ce dépôt de carbone indique que la réaction (4) a déjà lieu dans ce domaine de température, mais ne devient vraiment importante qu'au-delà de 310°C, contribuant alors à une inversion du rapport $n \text{ CO}/n \text{ CO}_2$.

Domaine II ($T = 310$ à 800°C ; $\alpha = 0,6$ à $0,98$)

A partir de 310°C, le rapport $n \text{ CO}/n \text{ CO}_2$ commence à diminuer : l'appauvris-

sement de la phase gazeuse en CO s'explique par les réactions (4) et (6). La réaction (4) devient vraiment très importante à une température voisine de 450°C⁷.

Vers 650°C, l'analyse thermogravimétrique (Fig. 1) montre que tout dégagement gazeux cesse ou du moins devient non décelable par cette technique. A ce moment en effet, la décomposition est pratiquement terminée ($\alpha \simeq 0,98$). Le gaz recueilli entre 500 et 800°C est alors essentiellement du CO₂ (plus de 99%); on peut dès lors supposer que, s'il reste encore du CO dans le système, celui-ci est, dans ce domaine de température, totalement retenu en surface.

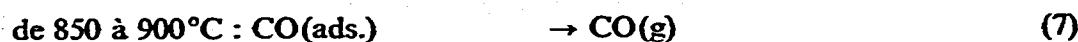
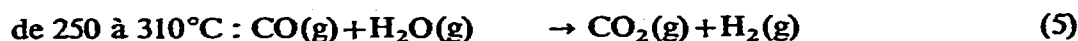
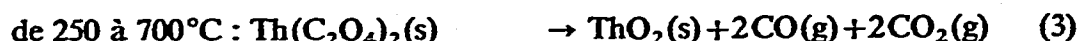
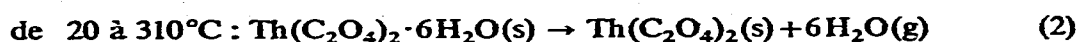
Domaine III (T = 800 à 900°C; $\alpha = 0,98$ à 1)

Entre 800 et 900°C, une dernière fraction de gaz se dégage. Comme le montre la courbe donnant la composition de la phase gazeuse (Fig. 1) et celle rapportant la valeur du rapport $n \text{ CO}/n \text{ CO}_2$ (Fig. 2) dans ce domaine de température, cette fraction est composée essentiellement de CO, qui, adsorbé progressivement au cours des étapes précédentes, se désorbe massivement. Cela est également confirmé par la diminution brutale de l'intensité du signal RPE attribué au CO adsorbé. Ce signal disparaît d'ailleurs totalement vers 900°C.

Il est intéressant de noter que, contrairement à ce qui est observé dans le cas de la thermolyse sous vide des oxalates de baryum et de strontium¹, l'échantillon reste souillé par le carbone après le traitement thermique à 900°C.

Mécanismes de la décomposition thermique de l'oxalate de thorium

L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par thermogravimétrie, spectrométrie de masse et résonance paramagnétique électronique conduit à proposer le schéma suivant pour la décomposition thermique sous vide de l'oxalate de thorium :



Dans ce schéma (s) désigne une espèce solide

(g) désigne une espèce à l'état gazeux

(ads.) désigne une espèce adsorbée

Nature de l'espèce adsorbée sur le résidu solide

Les échantillons traités sous vide à des températures comprises entre 250 et 850°C montrent un spectre RPE caractéristique (Fig. 3). Celui-ci consiste en un seul

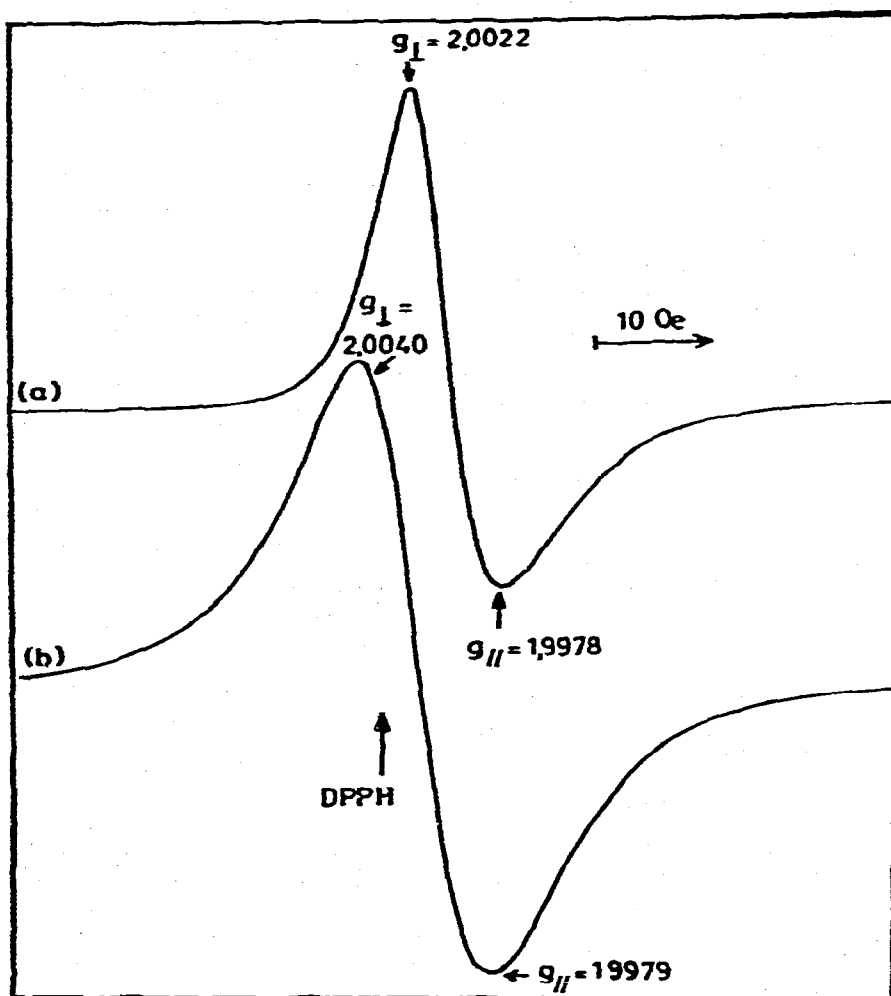


Fig. 3. Spectres RPE observés pour $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ traité sous vide. (a) Température de décomposition $\approx 325^\circ\text{C}$; (b) température de décomposition $\approx 475^\circ\text{C}$.

TABEAU I

FACTEURS g DU RADICAL CO FORMÉ LORS DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE SOUS VIDE DE L'OXALATE DE THORIUM

Temp. du traitement thermique ($^\circ\text{C}$)	g_{\parallel}	g_{\perp}	$g_{\text{iso}} = \frac{1}{2}(2g_{\perp} + g_{\parallel})$
325	1,9978	2,0022	2,0007
350	1,9979	2,0626	2,0010
375	1,9979	2,0033	2,0015
400-425	1,9979	2,0034	2,0016
475	1,9979	2,0040	2,0020
500-850	1,9979	2,0044	2,0022

TABLEAU 2
FACTEURS g DE RADICAUX CO

Matrice	Radical	$g_{ }$	g_{\perp}	g_{iso}	Référence
MgO	^{13}CO	2,0021	2,0055	2,0043	(8)
MgO (décomposition de l'oxalate)	^{12}CO	2,0026	2,0051	2,0043	(1)
BaCO ₃ + C (décomposition de l'oxalate)	$^{12}\text{CO}^+$	2,0058	2,0026	2,0037	(1)
SrCO ₃ + C (décomposition de l'oxalate)	$^{12}\text{CO}^+$ (A)	2,0058	2,0024	2,0035	(1)
	$^{12}\text{CO}^+$ (B)	2,0050	2,0024	2,0033	(1)
Zéolite H-Y	$^{13}\text{CO}^+$	2,0045	2,0005	2,0018	(9)
ThO ₂	^{12}CO (signal C)	1,982	1,998	1,993	(10)
ThO ₂	^{13}CO	1,981	1,998	1,992	(11)
ThO ₂ (décomposition de l'oxalate)	^{12}CO	1,9979	(2,0022 →2,0044) ^a	(2,0007 →2,0022) ^a	ce travail

* Voir Tableau 1.

signal asymétrique caractérisé par un $g_{||} = 1,9979$ et un g_{\perp} variant de 2,0022 à 2,0044 suivant la température du traitement thermique (Tableau 1). Ces valeurs de $g_{||}$ et g_{\perp} , comparées à celles mesurées lors de l'adsorption de CO sur divers supports (Tableau 2), indiquent que l'espèce adsorbée lors de la décomposition thermique de l'oxalate de thorium est une espèce radicalaire CO.

Bien que la décomposition thermique sous vide de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'accompagne d'un dépôt de carbone sur le résidu solide, comme cela est également observé lors de la décomposition des oxalates de baryum et de strontium¹⁻⁷, le mécanisme de l'adsorption de CO semble être totalement différent. Dans le cas des composés de baryum et de strontium, le CO s'adsorbe à l'état de radicaux CO^+ fortement positifs, la surface adsorbante étant essentiellement celle du carbone déposé¹; le signal RPE dû à ces radicaux est caractérisé par un $g_{\perp} < g_{||}$. Au contraire, lors de la décomposition de l'oxalate de thorium, le signal RPE est caractérisé par un $g_{\perp} > g_{||}$, comme cela est observé dans le cas du CO adsorbé sur MgO¹⁻⁸ ou directement sur ThO₂¹¹: par conséquent, les espèces adsorbées sont dans ce cas constituées par des radicaux CO neutres ou très faiblement chargés positivement. La liaison formée entre le radical et la surface a été discutée par Lunsford et Jayne⁸; elle résulterait du transfert d'un doublet électronique de l'orbitale 2σ de CO vers le site d'adsorption en surface, formant une liaison en retour par transfert d'un électron du site en surface vers l'orbitale $1\pi^*$ antiliante du CO adsorbé.

Alors que Meriaudeau et al.¹¹ observent pour CO adsorbé sur ThO₂ un signal RPE caractérisé par un g_{\perp} inférieur à celui de l'électron libre ($g_{E.L.} = 2,00237$), nous observons pour le radical adsorbé sur le résidu solide de la décomposition de l'oxalate de thorium, un facteur g_{\perp} supérieur à $g_{E.L.}$, ce qui montre que le radical CO

se trouve, dans ce cas, dans un état excité. La variation de g_1 en fonction de la température du traitement thermique traduit les bouleversements importants causés à la surface de l'échantillon par sa décomposition progressive. La valeur 2,0044 de g_1 correspond au CO adsorbé sur l'oxyde de thorium uniquement souillé par le dépôt de carbone, tandis que les valeurs légèrement plus basses observées pour un traitement thermique mené à basse température (Tableau 1) correspondent au CO adsorbé sur un support non homogène (oxalate de thorium partiellement décomposé).

Il est particulièrement intéressant de noter, dans tous les spectres RPE, l'absence de signal dû aux espèces CO_2^- . Cette absence est assez surprenante si on considère que l'adsorption de CO_2 sur ThO_2 (sous forme de CO_2^-) est très aisée¹¹ et qu'un dégagement abondant de CO_2 accompagne le CO lors de la décomposition thermique de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La non-rétention de CO_2 sur le résidu solide de la décomposition est probablement liée à la présence du dépôt de carbone à la surface de ce dernier : nous nous proposons d'approfondir cette question dans un prochain article.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur P. Tarte pour l'utilisation de la thermobalance, le Ministère Belge des Affaires Étrangères, du Commerce Extérieur et de la Coopération au Développement pour une bourse de recherche (J.K.) ainsi que le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour un mandat de chercheur qualifié (M.-J.H.-F.)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. G. Derouane, Z. Gabelica, R. Hubin et M.-J. Hubin-Franskin, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 287.
- 2 R. Hubin et Z. Gabelica, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 44 (1975) 297.
- 3 R. Hubin et Z. Gabelica, résultats non publiés.
- 4 D. Dollimore et D. L. Griffiths, *J. Therm. Anal.*, 2 (1970) 229 et références y incluses.
- 5 R. M. Dell et V. J. Wheeler, dans G. M. Schwab (ed.), *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 395.
- 6 G. Emschwiller, *Chimie Physique I*, Presses Universitaires de France, Paris, 1959 et références incluses.
- 7 A. H. Verdonk et A. Broersma, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 95.
- 8 J. H. Lunsford et J. P. Jayne, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1492.
- 9 J. C. Vadrine et C. Naccache, *Chem. Phys. Lett.*, 18 (1973) 190.
- 10 W. S. Brey, R. B. Gammage et Y. P. Virmani, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 895.
- 11 P. Meriaudeau, M. Breyse et B. Claudel, *J. Catal.*, 35 (1974) 184.