



**HAL**  
open science

# Évolution thermique des alumines de transition. Modélisation

Marc Dauzat

► **To cite this version:**

Marc Dauzat. Évolution thermique des alumines de transition. Modélisation. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1989. Français. NNT : 1989INPG4203 . tel-00845199

**HAL Id: tel-00845199**

**<https://theses.hal.science/tel-00845199>**

Submitted on 16 Jul 2013

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

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

# THESE

présentée par

**Marc DAUZAT**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

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

( Spécialité : GENIE DES PROCEDES )

## **EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES DE TRANSITION . MODELISATION**

soutenue à SAINT - ETIENNE le 13 Octobre 1989

*composition du jury :*

Messieurs	L. BONNETAIN P. COURTINE	Président et rapporteur Rapporteur
Madame Messieurs	M. PIJOLAT G. MABILLON M. SOUSTELLE B. VIALATTE	Examineurs



# THESE

présentée par

**Marc DAUZAT**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

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

( Spécialité : GENIE DES PROCÉDES )

## **EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES DE TRANSITION . MODELISATION**

soutenue à SAINT - ETIENNE le 13 Octobre 1989

*composition du jury :*

Messieurs	L. BONNETAIN P. COURTINE	Président et rapporteur Rapporteur
Madame Messieurs	M. PIJOLAT G. MABILLON M. SOUSTELLE B. VIALATTE	Examineurs



# INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE G R E N O B L E

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1989

Président de l'Institut  
Monsieur Georges LESPINARD

## PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGUEQUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERI E	Denis	ENSIEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORNY	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean .....	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.. .....	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles .....	30/09/1991

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME  
d'habilitation à diriger des recherches

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GEN ILL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

**CHERCHEURS DU C.N.R.S.**

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUDIER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE  
( DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE )

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc
	Laboratoire extérieurs :	
<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

*Ce travail a été réalisé au sein du Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint - Etienne .*

*Je tiens particulièrement à exprimer à Monsieur le Professeur SOUSTELLE, Directeur du Département, tous mes remerciements pour avoir dirigé cette étude, et toute ma reconnaissance pour la confiance et la sollicitude qu'il a toujours témoignées à mon égard .*

*Que Madame PIJOLAT trouve ici l'expression de mes remerciements pour le soutien important qu'elle a apporté tout au long de cette recherche, et pour sa participation au jury .*

*Je remercie vivement Monsieur le Professeur BONNETAIN et Monsieur le Professeur COURTINE qui ont bien voulu examiner ce mémoire en tant que rapporteurs et membres du jury .*

*Que Monsieur VIALATTE et Monsieur MABILLON trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur participation à ce jury .*

*Ma gratitude va tout particulièrement à Mademoiselle BERNE pour le soin qu'elle a apporté à la dactylographie de cette thèse .*

*Enfin, je ne saurais oublier mes camarades du laboratoire, et je leur adresse tout mes remerciements pour leur amicale collaboration et le sympathique climat que certains ont su créer .*



## SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	11
<u>CHAPITRE 1 : LES ALUMINES</u>	13
I) <u>OXYDES ET HYDROXYDES D'ALUMINIUM</u>	15
II) <u>LES ALUMINES DE TRANSITION</u>	15
II.1) Les différentes phases d'alumine de transition	
II.2) La séquence $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
II.3) Formulation des alumines de transition	
III) <u>L'ALUMINE <math>\alpha</math>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OU CORINDON</u>	22
III.1) Processus de formation du corindon	
III.2) Modélisation de la formation de $\alpha$ .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<u>CONCLUSION DU CHAPITRE 1</u>	25
<u>CHAPITRE 2 : CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE DANS LES</u>	
<u>OXYDES</u>	27
I) <u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	29
II) <u>MODELISATION D'UN MECANISME DE CHUTE DE</u>	
<u>SURFACE SPECIFIQUE</u>	29
<u>CONCLUSION DU CHAPITRE 2</u>	40
<u>CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU DOPAGE SUR L'EVOLUTION</u>	
<u>THERMIQUE DES ALUMINES</u>	41
I) <u>SOLUBILITE SOLIDE / SOLIDE</u>	43
II) <u>INFLUENCE DU DOPAGE SUR LES CONCENTRATIONS EN</u>	
<u>DEFAUTS DE L'ALUMINE <math>\gamma</math>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	44

III) <u>EFFET DU DOPAGE SUR LA TRANSFORMATION DES ALUMINES</u>	48
III.1) Evolution de l'alumine $\gamma$ .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
III.2) Formation de la phase $\theta$ .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
III.3) Formation du corindon	
<u>CONCLUSION DU CHAPITRE III</u>	55
<b><u>CHAPITRE 4 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u></b>	57
I) <u>TECHNIQUE DE DOPAGE</u>	59
II) <u>CALCINATION</u>	59
II.1) Calcination sous air	
II.2) Calcination sous pressions de gaz contrôlées	
II.2.1) Description de l'appareillage	
II.2.2) Mesure des pressions partielles des gaz	
II.2.3) Mode opératoire	
III) <u>CARACTERISATION DES ECHANTILLONS</u>	63
III.1) Spectroscopie de diffraction des rayons X	
III.1.1) Appareillage	
III.1.2) Analyse quantitative	
III.2) Analyse thermique différentielle	
III.3) Thermoluminescence	
III.3.1) Description sommaire des mécanismes de luminescence	
III.3.2) Méthode expérimentale	
III.4) Mesure des surfaces spécifiques	
III.5) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
<u>CONCLUSION DU CHAPITRE 4</u>	69

## **CHAPITRE 5 : ETUDE DES PRODUITS PURS OU DOPES AVANT**

<b>RECUIT A HAUTE TEMPERATURE</b>	71
<b>I) <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS</u></b>	73
<b>II) <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u></b>	73
II.1) Diffraction des rayons X	
II.2) Analyse thermique différentielle	
II.3) Thermoluminescence	
II.3.1) Produit pur	
II.3.2) Produits dopés	
II.4) Spectroscopie infra-rouge	
II.4.1) Effet du dopage aux ions nitrates	
II.4.2) Dopage par différents cations à la même concentration	
II.4.2.1) Groupements hydroxyles	
II.4.2.2) Groupements carbonates	
II.4.3) Influence de la concentration en élément étranger	
<b>III) <u>INTERPRETATION DES RESULTATS</u></b>	90
III.1) Etude du système alumine / vapeur d'eau	
III.2) Influence des dopants sur les concentrations en défauts	
III.3) Etude du système alumine / dioxyde de carbone	
<b><u>CONCLUSION DU CHAPITRE 5</u></b>	96

## **CHAPITRE 6 : METHODE DE CALCUL DES DEGRES**

### **D'AVANCEMENT DES TRANSFORMATIONS**

**SUCCESSIVES  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  DE L'ALUMINE** 97

**I) RESULTATS EXPERIMENTAUX** 99

I.1) Diffraction des rayons X

I.1.a) Identification des phases d'alumine de transition

I.1.b) Quantités d'alumines $\theta$ et $\alpha$ formées lors d'une calcination à 1378K	
I.2) Etude de la chute de surface spécifique	
II) <u>CALCUL DES AVANCEMENTS DES DIFFERENTES TRANSFORMATIONS</u>	105
II.1) Définition	
II.2) Transformations successives $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
II.3) Calcul de $n_\delta$	
II.4) Précision des résultats	
<u>CONCLUSION DU CHAPITRE 6</u>	114
<b><u>CHAPITRE 7 : ETUDE DE LA TRANSFORMATION <math>\gamma \rightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3</math></u></b>	115
D) <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	117
I.1) Exploitation des résultats	
I.2) Influence de l'addition de cations	
I.3) Influence de $\text{PH}_2\text{O}$	
I.4) Influence de $\text{PO}_2$	
I.5) Influence de $\text{PCO}_2$	
II) <u>INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	140
II.1) Produit de référence	
II.2) Produits dopés	
II.2.1) Calcul des concentrations en éléments dopants	
II.2.2) Produits dopés	
II.2.3) Cas particulier : le dopage aux ions $\text{K}^+$	
<u>CONCLUSION DU CHAPITRE 7</u>	149

<b><u>CHAPITRE 8 : ETUDE DE LA FORMATION DE L'ALUMINE <math>\theta</math>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b>	151
<b><u>I) RESULTATS EXPERIMENTAUX</u></b>	153
I.1) Influence de l'atmosphère gazeuse	
I.2) Influence de l'addition de dopants	
<b><u>II) INTERPRETATION DES RESULTATS</u></b>	157
II.1) Calcul des concentrations en éléments dopants en solution solide dans l'alumine	
II.2) Influence de l'addition de cations sur la transformation $\delta \rightarrow \theta$ .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b><u>CONCLUSION DU CHAPITRE 8</u></b>	159
<b><u>CHAPITRE 9 : ETUDE DE LA CINETIQUE D'APPARITION DE LA PHASE <math>\alpha</math>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OU CORINDON</u></b>	161
<b><u>I) INTERET DE L'UTILISATION DE L'AVANCEMENT <math>\xi_{\theta\alpha}</math></u></b>	
<b><u>POUR SUIVRE LA FORMATION DE L'ALUMINE <math>\alpha</math></u></b>	163
<b><u>II) RESULTATS EXPERIMENTAUX</u></b>	168
<b><u>III) EXPLOITATION DES RESULTATS</u></b>	168
<b><u>CONCLUSION DU CHAPITRE 9</u></b>	173
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	175
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b>	177
<b><u>ANNEXE 1 : RAYONS IONIQUES ET ELECTRONEGATIVITES</u></b>	183
<b><u>ANNEXE 2 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE L'ALUMINE SCM 129 X</u></b>	199

**ANNEXE 3 : EXEMPLE DE CALCUL DES VITESSES DU  
MECANISME DE CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE  
POUR UNE ALUMINE CONTENANT UN AUTRE  
DEFAUT PONCTUEL** 201

**ANNEXE 4 : INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE  
VAPEUR D'EAU SUR LA TRANSFORMATION  
 $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  POUR DIFFERENTS ECHANTILLONS DOPES** 211

**ANNEXE 5 : INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE  
D'OXYGENE GAZEUX SUR LA TRANSFORMATION  
 $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  POUR DIFFERENTS ECHANTILLONS DOPES** 219

## INTRODUCTION

Parmi les nombreuses phases d'oxydes utilisés dans les processus catalytiques, les oxydes d'aluminium sont très fréquemment employés. Une des applications des alumines est l'utilisation de ce matériau comme support de catalyseur de post-combustion soit sous la forme de billes macroporeuses, soit à l'aide de céramiques monolithiques pourvues de petits canaux et recouvertes d'alumine.

Mais le catalyseur a généralement une durée de vie limitée, car, par suite de réactions généralement lentes, il est chimiquement altéré et perd son activité et sa sélectivité. Plusieurs phénomènes peuvent en être la cause :

- agglomération ou frittage des éléments actifs (principalement des métaux précieux) avec formation d'alliages.
- diffusion du dépôt catalytique dans le support.
- accumulation d'espèces étrangères lors des réactions chimiques localisées à la surface de contact solide-fluide (par exemple dépôt de carbone lors de la décomposition d'hydrocarbures).
- transformation du support avec diminution de la surface spécifique, réduction du volume poreux...

Le but de cette étude est donc d'étudier l'évolution thermique d'un support de catalyseur de post-combustion (alumine SCM 129X commercialisé par la société Rhône-Poulenc), et de mettre en évidence l'influence de différents paramètres physico-chimiques (atmosphère gazeuse, impuretés) sur les transformations successives  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  des alumines.

Or, à l'aide de résultats issus d'une étude bibliographique, nous verrons dans les trois premiers chapitres que cet oxyde est le siège de différentes modifications texturales et structurales dont les principales sont :

- Les phases de transition peuvent subir une réduction de leur surface spécifique et de leur porosité sous l'action d'un traitement thermique par suite du réarrangement spatial des éléments constitutifs du réseau solide : ce phénomène porte le nom générique d'étape initiale du frittage des poudres.
- Par ailleurs, l'apparition de la phase de transition la mieux cristallisée  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  est liée à la réorganisation du sous-réseau cationique.
- Enfin, quelles que soient les phases métastables observées, un traitement thermique de quelques heures à une température supérieure à 1478 K rétablit la seule forme stable de l'alumine, le corindon.

Après avoir étudié, l'influence de l'opération de dopage sur certaines caractéristiques physico-chimiques de l'alumine gamma (concentrations en défauts ponctuels, réactivité du matériau vis à vis de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone gazeux) nous verrons que à l'aide de résultats expérimentaux de mesure des surfaces spécifiques et de diffraction des rayons X, il est possible de calculer les avancements de chacune des transformations successives  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  des alumines.

Cette méthode va nous permettre d'étudier successivement dans les trois derniers chapitres l'influence de différents paramètres (impuretés, atmosphère gazeuse) sur :

- la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  dont nous démontrerons qu'elle se produit simultanément avec l'étape de frittage initial.
- la réorganisation du sous-réseau cationique lors de la transformation  $\delta \rightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- la précipitation de la phase  $\alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir de l'alumine  $\theta.\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ainsi, la comparaison de ces résultats expérimentaux avec ceux issus de modèles théoriques proposés dans la bibliographie, doit nous apporter une meilleure compréhension des transformations des oxydes métalliques, et en particulier des oxydes d'aluminium, lors de traitements thermiques.

## CHAPITRE 1

### LES ALUMINES

De très nombreuses études ont été consacrées aux oxydes d'aluminium anhydres ou hydratés, et particulièrement à la décomposition thermique des hydrates et à la caractérisation des produits obtenus.

Tout d'abord, nous allons dans ce chapitre nous intéresser aux travaux concernant la caractérisation des différentes phases d'alumine, et en particulier celles issues de la déshydratation de l'oxyhydroxyde d'aluminium ou boehmite.

Ensuite nous verrons que ces phases d'oxydes subissent d'importantes modifications structurales jusqu'à l'obtention de la seule forme stable de l'alumine : le corindon ou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



## I) OXYDES ET HYDROXYDES D'ALUMINIUM

Le terme alumine est utilisé indifféremment dans la littérature pour désigner tous les types de matériaux alumineux. Plus de 25 phases solides d'alumine ont été décrites parmi lesquelles on peut distinguer trois grandes familles :

- les hydroxydes d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) : bayérite, gibbsite, nordstrandite.
- les oxyhydroxydes d'aluminium ou monohydrates d'alumine : boehmite, diaspore.
- les oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : alumines de transition et corindon.

Deux grands systèmes de nomenclature sont employés pour désigner les variantes dans chaque famille (Tableau I) :

- Le système européen dû principalement à Haber, Weiser et Milligan (1, 2).
- Le système américain dénommé ALCOA (3).

Au cours de cette étude, nous adopterons le système ALCOA qui permet de différencier aisément les différentes phases d'alumines de transition par des lettres grecques :  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ...

## II) LES ALUMINES DE TRANSITION

### II.1) Les différentes phases d'alumine de transition

La décomposition thermique des hydroxydes ou des oxyhydroxydes d'aluminium permet d'obtenir des produits, les alumines de transition, dont les caractéristiques texturales dépendent de plusieurs paramètres :

- la nature du matériau de départ (4) (5) (6)
- la taille des particules (5) (7)
- le degré de cristallinité (4)
- les conditions de traitement (4) (8).

La structure de ces différentes phases n'est pas très bien établie. Des premiers travaux (9), il ressortait que toutes ces "phases" possédaient la même structure cubique faces centrées se transformant irréversiblement en alumine  $\alpha$  ou corindon.

Nom minéralogique	Système ALCOA	Système européen
HYDROXYDES		
Gibbsite	$\alpha - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$\gamma - Al(OH)_3$
Bayérite	$\beta - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$\alpha - Al(OH)_3$
Boehmite	$\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$	$\gamma - AlOOH$
Diaspore	$\beta - Al_2O_3 \cdot H_2O$	$\alpha - AlOOH$
ALUMINES DE TRANSITION		
Basses températures ( T < 900 K )	$\left( \begin{array}{c} \chi \\ \eta \\ \gamma \\ \delta \end{array} \right)$	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \gamma$
Hautes températures ( T > 900 K )		
Corindon ( forme stable )	$\alpha$	$\alpha$

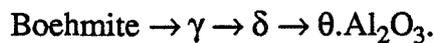
Tableau I : Nomenclature des différentes phases d'alumine

Mais, plus tard, Stumpf et al (10) observent des différences dans les diagrammes de diffraction des rayons X et proposent que les alumines de transition consistent en six phases qui se succèdent irréversiblement au cours d'un traitement thermique pour donner finalement  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Désignées par les lettres grecques  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\kappa$ , elles possèdent toutes une structure spinelle plus ou moins déformée.

Par ailleurs, Lippens (11) classe les alumines de transition en deux groupes : les formes basse température contenant plus de 0,6 % d'eau ( $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ) et celles haute température, presque anhydres, obtenues vers 1300K ( $\kappa$ ,  $\theta$  et  $\delta$ ).

L'existence de plusieurs autres phases a été proposée par différents auteurs : on peut citer par exemple l'alumine rho obtenue par déshydratation de la gibbsite (11) (12) ou la phase epsilon préparée par oxydation de l'aluminium (13).

Par la suite, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la séquence de phases de transition issues de la déshydratation de la boehmite, c'est-à-dire :



## II.2) La séquence $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$

Parmi les alumines de transition, la forme basse température  $\gamma$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est décrite comme ayant une structure spinelle (11) (14). Ceci implique un arrangement des atomes d'oxygène selon un système cubique faces centrées avec des ions aluminium occupant les positions tétraédriques et octaédriques. Mais la répartition des cations dans les interstices est telle que le matériau présente une distorsion tétragonale avec un rapport c/a égal à 0,982 (le paramètre de maille a = 0,790 nm) (15).

Pour la phase  $\delta$ , des observations expérimentales ont conduit Saalfeld (14) à conclure que la structure est une déformation tétragonale de la structure spinelle de paramètres a = 0,791 nm et c = 0,780 nm. D'autres auteurs mettent en évidence des raies de diffraction des rayons X supplémentaires, qui ne sont pas interprétables avec cette structure. Par exemple, Rooksby (16) (17) propose une maille tétragonale de paramètres a = 0,796 nm et c = 1,170 nm mais conclut qu'un examen attentif de certaines raies peu intenses suggère le doublement du paramètre c. C'est cette hypothèse que retiennent Lippens et al (11), en se référant aux travaux de Van Oosterhout et al (18) (19) sur  $\gamma$ .Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : la maille de la phase  $\delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est composée de trois blocs spinelles conduisant à a = b = 0,794 nm et c = 2,350 nm. Cette structure est généralement admise pour l'alumine  $\delta$ .

La phase  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apparaît comme une modification de  $\delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isomorphe à la structure de la galline,  $\beta$ .Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui a été étudiée par Geller (20). Cette structure a été décrite par Tertian (21) comme étant la forme la mieux cristallisée des alumines de transition.

Yamaguchi et al (22) ont isolé la phase  $\theta$  en partant de boehmite ou d'un gel d'alumine, mais d'une manière générale, cette phase semble difficile à étudier car elle apparaît toujours en présence d'alumine  $\delta$ .

L'évolution des alumines de transition selon la séquence  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble donc correspondre à une réorganisation du sous-réseau cationique car, de nombreux auteurs notent une redistribution des cations dans les deux types de sites octaédriques et tétraédriques.

Ainsi, Wilson (23) suggère que la séquence  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$  est basée sur la migration des cations Al<sup>3+</sup> des positions octaédriques vers les positions tétraédriques accompagnée d'une modification des paramètres du réseau cristallin. Cependant, cette hypothèse est en contradiction avec d'autres résultats, qui montrent que les lacunes cationiques se trouvent dans les positions octaédriques de l'alumine  $\gamma$  (24-28) ; la migration des ions Al<sup>3+</sup> se fait en direction des sites octaédriques lors de la formation de l'alumine  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (28-31).

### II.3) Formulation des alumines de transition

Afin d'établir les bases d'une modélisation de l'évolution thermique des alumines de transition, il est primordial de pouvoir en donner une représentation quasichimique.

D'après ce qui précède, il faut tenir compte de :

- la structure spinelle de formule générale AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans laquelle les ions oxygène forment très approximativement un empilement cubique compact dont les vides sont comblés par les ions métalliques. Ces derniers peuvent occuper deux catégories de sites : les sites A, tétraédriques entourés de 4 ions oxygène et les sites B, octaédriques entourés de 6 ions (5) (32) (33) (figure 1). De plus, nous prendrons comme structure de référence le spinelle normal (de type Mg Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dans lequel :
  - . les positions octaédriques et tétraédriques sont confondues respectivement avec les sites cationiques trivalents et divalents.
  - . le rapport entre les sites cationiques trivalents et les sites cationiques divalents est égal à 2.
  - . le rapport des sites anioniques aux sites cationiques est égal à 4/3.
- La présence de groupements hydroxyles substitués aux ions oxygène dans ou sur la surface des particules mis en évidence dans certains travaux (28) (34).
- La répartition des ions aluminium dans les deux types de sites cationiques.

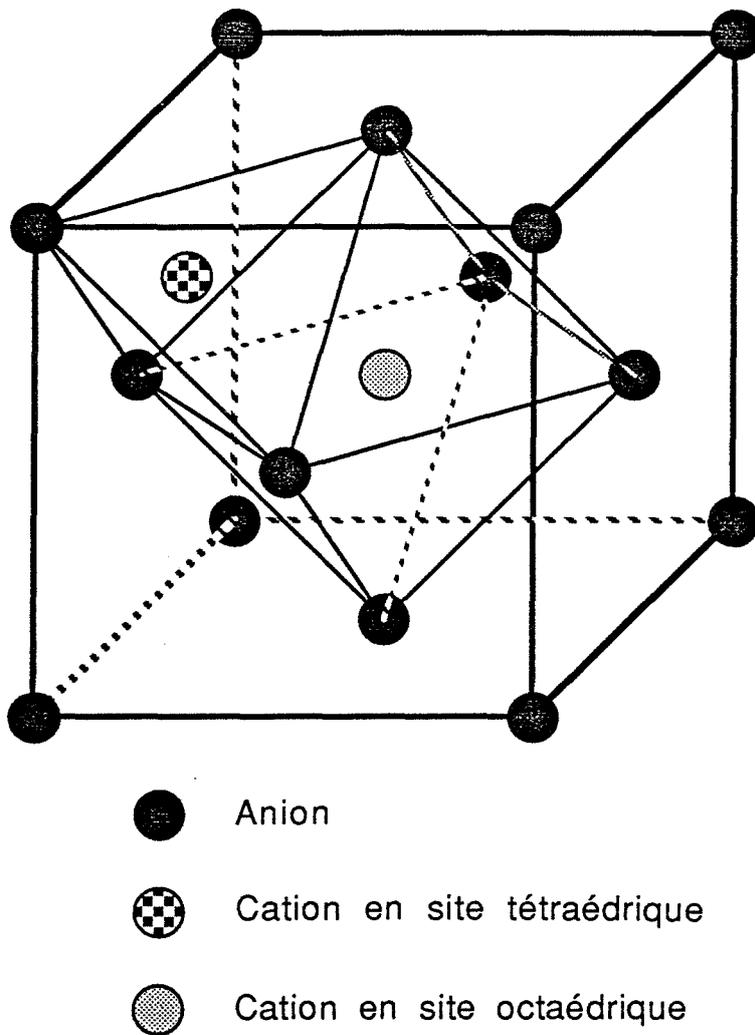
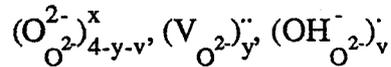
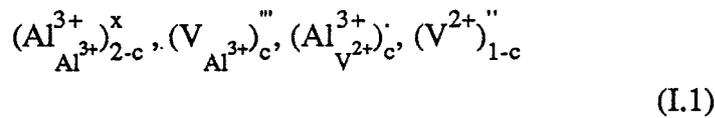


figure 1 : Représentation d'un huitième de maille spinelle

Ainsi, la nature des sites (et en particulier leur charge) n'étant pas modifiée par la distribution des cations  $Al^{3+}$ , et en utilisant la notation de Kroëger (35) (Tableau II), il est possible de donner une représentation quasichimique d'une alumine de transition à l'aide de la formule :



où  $c$  représente le nombre d'ions  $Al^{3+}$  contenus dans les sites cationiques divalents ( $V^{2+}$ ).

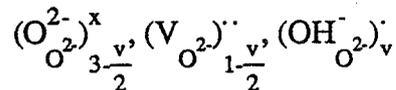
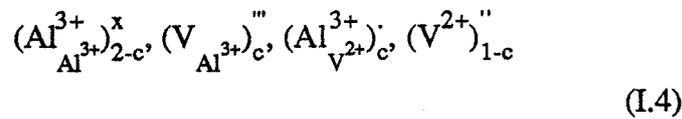
De plus, la neutralité électrique impose :

$$v + 2y = 2 \quad (I.2)$$

Soit

$$y = 1 - v/2 \quad (I.3)$$

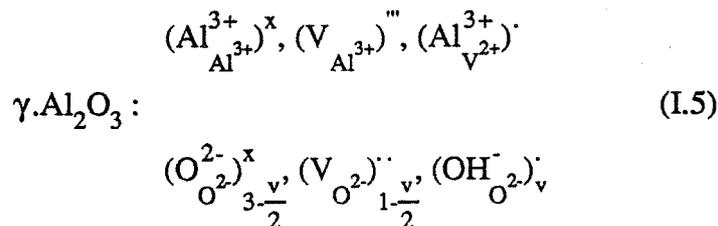
Cette relation entre  $v$  et  $y$  permet de simplifier l'écriture quasichimique des aluminés de transition :



*Remarque :*

Ceci est une extension de la formulation de Burtin (5, 32) qui ne prenait en compte qu'un seul type d'élément de structure contenant les ions  $Al^{3+}$ .

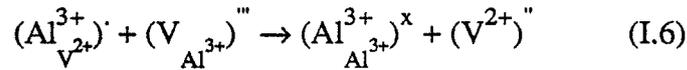
Par ailleurs, nous avons vu que dans l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$  les lacunes cationiques se trouvent dans les sites trivalents (24-28). Donc, nous considérerons que la phase gamma idéale se représente sous la forme d'un spinelle inverse parfait, en posant  $c = 1$  dans l'équation (I.4) :



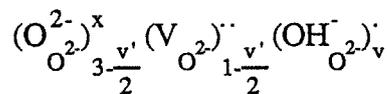
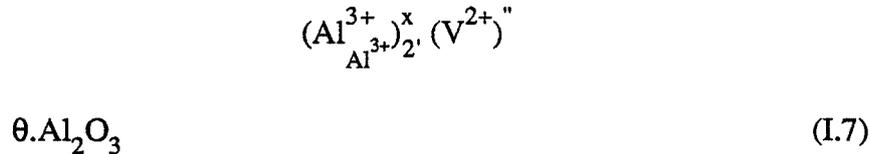
Type de défauts ou de sites	Notation de Kroeger
Oxygène en site normal	$(\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x$
Lacune d'oxygène	$(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{''}$
Groupement $\text{OH}^-$ substitué à un oxygène	$(\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{\cdot}$
Aluminium en site trivalent	$(\text{Al}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x$
Aluminium en site divalent	$(\text{Al}_{\text{V}^{2+}}^{3+})^{\cdot}$
Lacune cationique trivalente	$(\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''''}$
Lacune cationique divalente	$(\text{V}^{2+})^{''}$
$\text{M}^{z+}$ substitué en site cationique trivalent	$(\text{M}_{\text{Al}^{3+}}^{z+})^{z-3}$
$\text{M}^{z+}$ substitué en site cationique divalent	$(\text{M}_{\text{V}^{2+}}^{z+})^{z-2}$
Electron interstitiel	$(e_i^-)^{\cdot}$

Tableau II : Notation des différents types de défauts ponctuels rencontrés dans cette étude

De plus, la formation de l'alumine  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est décrite par de nombreux auteurs (28-31) par la migration des ions Al<sup>3+</sup> des positions divalentes vers les positions trivalentes. Cet échange peut se représenter sous la forme de l'équation quasichimique suivante :



En conséquence, nous écrivons la phase  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> idéale sous la forme d'un spinelle normal parfait (dans ce cas  $c = 0$ ), c'est-à-dire :



Les deux formulations  $\gamma$  et  $\theta$  tiennent compte de la présence des groupements hydroxyles et des distributions différentes des ions Al<sup>3+</sup> dans les deux types d'éléments de structure.

### III) L'ALUMINE $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OU CORINDON

#### III.1) Processus de formation du corindon

Quelles que soient les phases métastables observées, un traitement thermique de quelques heures à une température supérieure à 1500K permet d'obtenir la seule forme stable de l'alumine : le corindon ou  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10). Lors de cette transformation, le réseau anionique devient hexagonal avec des paramètres de maille  $a = 0,4758$  nm et  $c = 1,2991$  nm (37). Une conséquence importante de cette transformation est l'accroissement de la masse volumique d'environ 8,5 % par rapport à la phase  $\gamma$ . De nombreuses études cinétiques ont été effectuées sur la transformation des alumines de transition en alumine  $\alpha$ .

Certaines, menées à l'aide de diffraction des rayons X, mettent en évidence un mécanisme de germination croissance (5) (15) (32) (38) (39).

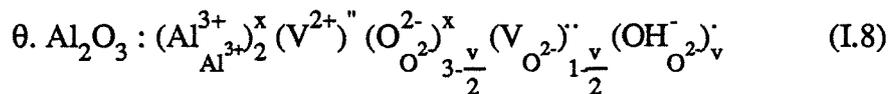
En suivant l'évolution de la microstructure par microscopie électronique à transmission, Tucker (39) suggère que ce processus se fait à partir d'un germe à la surface des particules et que les cols entre deux particules en contact sont des sites de nucléation privilégiés.

Par contre Wynnyckyj (40) propose une alternative à ce mécanisme en postulant que la transformation en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se fait par l'intermédiaire d'un processus à deux étapes dénommé cisaillement synchrone : premièrement une croissance des cristallites jusqu'à une taille critique dans certaines directions cristallographiques ; deuxièmement un réarrangement rapide et non diffusionnel des deux sous-réseaux anionique et cationique. De même Fargeot (41) admet que ce mécanisme pourrait être appliqué à la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mais remarque qu'il ne bénéficie d'aucun support expérimental dans le cas de l'alumine.

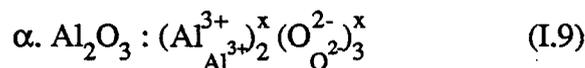
Par la suite, nous allons nous intéresser plus particulièrement au modèle proposé par Burtin (5) (32) qui permet de représenter les phénomènes d'évolution par des équations quasichimiques et de donner une formulation du degré d'avancement et de la vitesse de formation de l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction des concentrations des espèces réactionnelles.

### III.2) Modélisation de la formation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

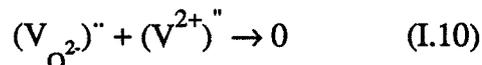
Pour établir un modèle représentatif de la formation d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Burtin (5) (32) fait les remarques suivantes : après déshydroxylation de l'alumine de transition et le réarrangement cationique, la différence de composition entre les alumines  $\theta$  et  $\alpha$  est essentiellement due à la présence de lacunes anioniques et cationiques :



avec  $v \approx 0$



Le modèle de la formation du corindon est décrit par l'annihilation des différents types de lacunes qui existent, c'est-à-dire :



De plus, le modèle cinétique correspondant est établi à partir des hypothèses suivantes :

- les particules d'alumine sont des sphères de rayon initial  $r_0$
- la transformation se fait à la surface des particules
- la diffusion des ions et des lacunes est très rapide par rapport à la réaction
- les lois cinétiques ne sont valables que dans la partie représentant la croissance des particules.

Soient  $n_0$  et  $n$  les nombres de moles d'alumine avant et pendant la réaction, la variation de  $n$  au cours du temps est proportionnelle à la surface de l'interface réactionnelle et à la concentration en lacunes cationiques  $x$  et en lacunes anioniques  $y$ , donc :

$$\frac{dn}{dt} = -k \cdot 4\pi r^2 x \cdot y \quad (I.11)$$

où  $r$  est le rayon de la particule.

De cette équation, on peut déduire l'avancement de la transformation donnant  $\alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  que nous noterons  $\xi_{\theta\alpha}$  :

$$\xi_{\theta\alpha} = 1 - \left(1 - \frac{k M S_0}{3} x \cdot y \cdot t\right)^3 \quad (I.12)$$

où  $M$  et  $S_0$  sont la masse molaire et la surface spécifique initiale de l'alumine respectivement.

En reprenant la formulation de l'alumine  $\theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  on obtient :

$$x \cdot y = 1 - \frac{v}{2} \quad (I.13)$$

Mais l'alumine  $\theta$  est anhydre ou presque ce qui nous conduit à :

$$v \ll 1 \text{ donc } x \cdot y \approx 1$$

Ce qui amène :

$$\xi_{\theta\alpha} = 1 - \left(1 - \frac{k M S_0}{3} t\right)^3 \quad (I.14)$$

A l'aide de cette relation, on peut obtenir la vitesse de la transformation  $\theta \rightarrow \alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de l'avancement sous la forme :

$$\left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right) = k M S_0 (1 - \xi_{\theta\alpha})^{2/3} \quad (I.15)$$

On peut remarquer, que cette méthode permet de calculer à la fois l'avancement de la transformation en fonction des paramètres caractéristiques de l'alumine de départ et la vitesse d'apparition de la phase  $\alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## CONCLUSION DU CHAPITRE 1

A partir de cette étude bibliographique sur les alumines, nous pouvons conclure que la décomposition thermique de la boehmite ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ) permet d'obtenir successivement les phases d'alumine  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Les phases de transition issues de cette décomposition sont généralement décrites comme ayant une structure spinelle plus ou moins ordonnée. Nous décrivons par une spinelle inverse le cas de la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  où les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont également répartis dans les deux types de sites cationiques, et par une spinelle directe l'alumine  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  dans laquelle tous les cations  $\text{Al}^{3+}$  se trouvent en sites trivalents.

Par ailleurs, la transformation  $\gamma \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  peut être considérée comme une simple modification des paramètres de la maille cristallographique, sans réarrangement du sous-réseau cationique.

De plus, la formation de la phase  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  peut se représenter par le changement de sites des cations  $\text{Al}^{3+}$  en direction des positions trivalentes de la structure spinelle.

Enfin, la précipitation de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est décrite par l'annihilation des différents types de sites vacants présents dans les alumines de transition.



## CHAPITRE 2

### CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE DANS LES OXYDES

Nous verrons dans ce chapitre que de nombreux oxydes métalliques peuvent sous l'action de traitements thermiques à basse température subir une baisse sensible de leur surface spécifique due à un grossissement continu des particules.

La modélisation de cette réduction de surface permettra, en se plaçant dans l'hypothèse des régimes purs, de prévoir l'influence théorique de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de ce phénomène dans le cas d'une alumine de transition  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et ce, sans aucune hypothèse sur la géométrie des grains élémentaires du matériau.



## I) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

De nombreuses études ont mis en évidence une réduction de la surface spécifique de différents oxydes métalliques, due à un grossissement continu des particules à basse température. Ce phénomène peut s'effectuer sans changement de phase cristalline et constitue ce que l'on appelle le frittage initial des poudres : par exemple Waters (42) et Schapers (38) remarquent que la surface spécifique d'une alumine  $\gamma$  évolue fortement avant l'apparition du corindon. De même, Hébrard (43) constate que la surface du dioxyde de titane anatase chute sans que le matériau ne se transforme en  $\text{TiO}_2$  rutil. Nous le démontrerons également dans la suite de notre étude en ce qui concerne l'alumine  $\gamma$  (44).

Par ailleurs, cette réduction de surface spécifique semble être fortement influencée par l'atmosphère gazeuse et en particulier par la présence de vapeur d'eau : en effet, plusieurs études ont montré que la présence de vapeur d'eau favorise la croissance des cristallites de zircon (45), d'alumine de transition (46), accélère le frittage de l'oxyde de magnésium (47) (48) (49) (50), ou augmente la vitesse de chute de surface spécifique de certains oxydes (51) (52) (53).

Ces phénomènes sont, généralement, décrits par des transferts de matière par la surface, la mobilité des groupements hydroxyles, issus de l'adsorption dissociative de l'eau sur le solide, pouvant accroître la vitesse des diffusions de surface.

A partir de ces observations, Hébrard (43) propose une modélisation de la réduction de la surface spécifique, permettant de prévoir l'influence théorique des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène sur la cinétique du phénomène de frittage initial des poudres.

Dans ce qui va suivre, nous allons appliquer ce modèle aux aluminés de transition, pour décrire la chute de surface spécifique qui précède la formation de corindon, observée par plusieurs auteurs (38) (42) (44) (53).

## II) MODELISATION D'UN MECANISME DE CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE

Le mécanisme proposé par Hébrard (43) a été appliqué à la réduction de surface spécifique du dioxyde de titane anatase à une température inférieure à celle de la transformation de phase.

Le frittage de deux grains sphériques, schématisé sur la figure 2 permet de distinguer deux types de surface sur le matériau : celles à rayon de courbure positif (notées  $R > 0$ ) et celles à rayon de courbure négatif (notées  $R < 0$ ).

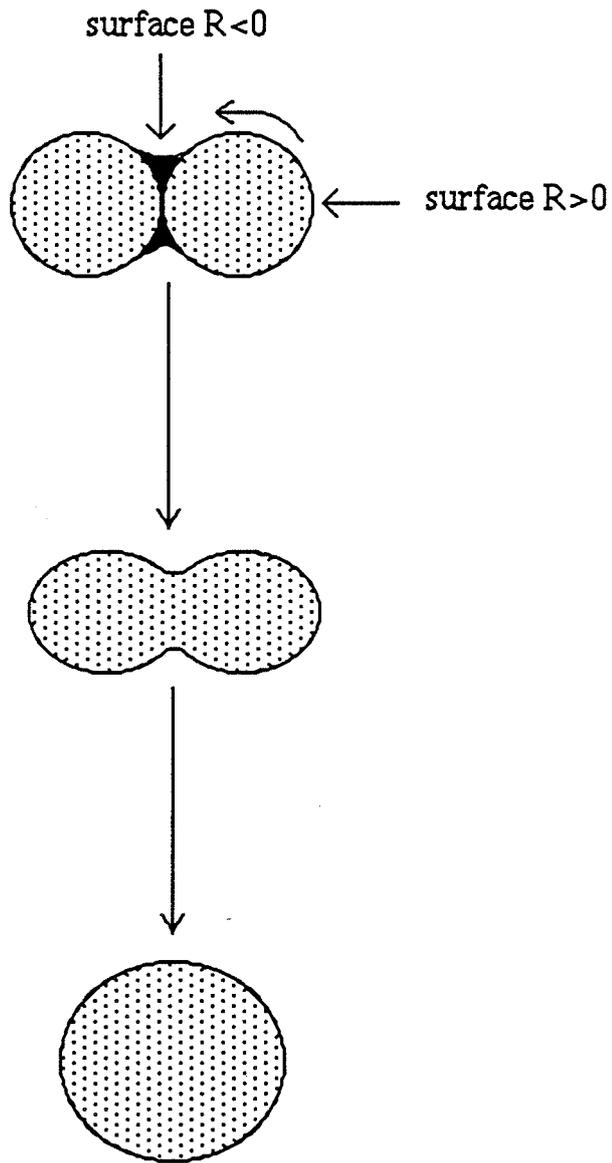
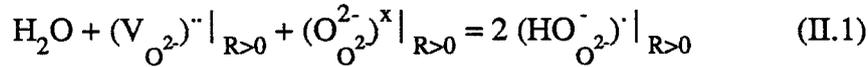


Figure 2 : Evolution de deux grains élémentaires au cours du processus de frittage

La réduction de la surface spécifique est le résultat de la diffusion de la matière de la surface ( $R > 0$ ) vers la surface ( $R < 0$ ). En régime permanent, ce transfert pourra être décomposé en six étapes élémentaires (représentées sur la figure 3), qui s'écrivent dans le cas d'un oxyde métallique MO :

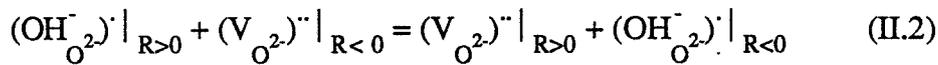
1ère étape :

Adsorption dissociative de l'eau, principalement sur la surface ( $R > 0$ ) du fait de la différence importante des ordres de grandeur des zones ( $R > 0$ ) et ( $R < 0$ ) :



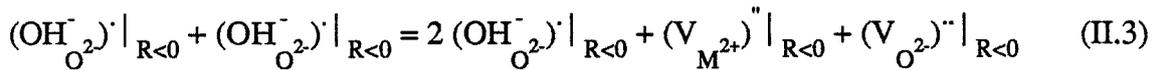
2ème étape :

Diffusion des groupements hydroxyles, accompagnée d'une migration des lacunes en sens inverse :



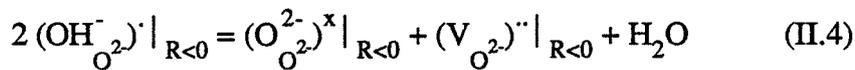
3ème étape :

Création d'une lacune cationique (et d'une lacune anionique pour conserver l'électroneutralité et les rapports de sites) lors du contact de 2 groupements (OH) :



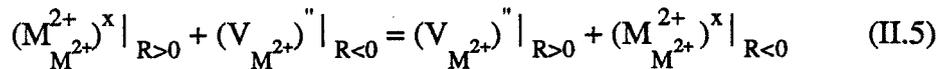
4ème étape :

Désorption d'eau sur la surface ( $R < 0$ ) :



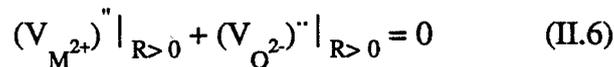
5ème étape :

Diffusion d'un cation  $\text{M}^{2+}$  vers la surface ( $R < 0$ ) avec migration d'une lacune en sens inverse :

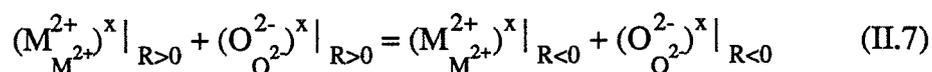


6ème étape :

Annihilation des lacunes à la surface ( $R > 0$ ) :

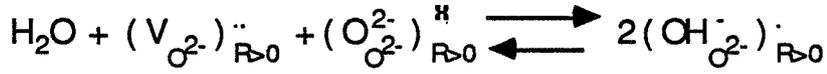
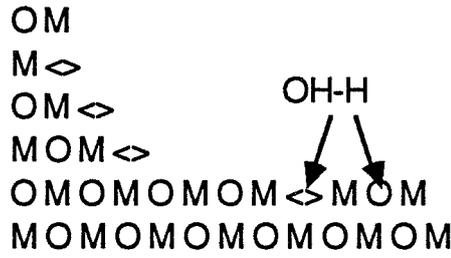


En multipliant, l'équation représentative de l'étape 2, par 2, la combinaison linéaire des étapes du mécanisme s'écrit sous la forme :

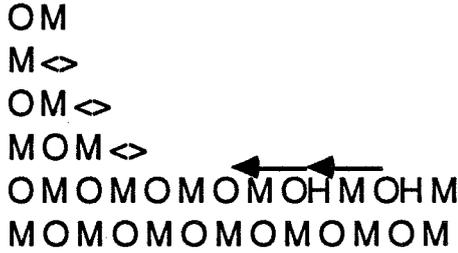


Cette équation représente effectivement le transport de la matière de la surface ( $R > 0$ ) vers la surface ( $R < 0$ ).

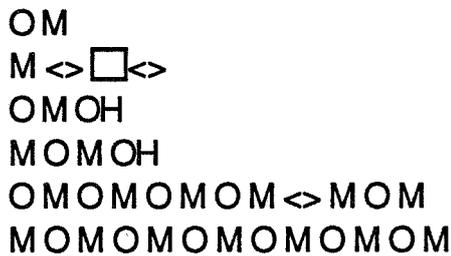
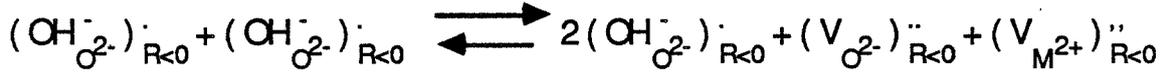
étape 1



étape 2



étape 3



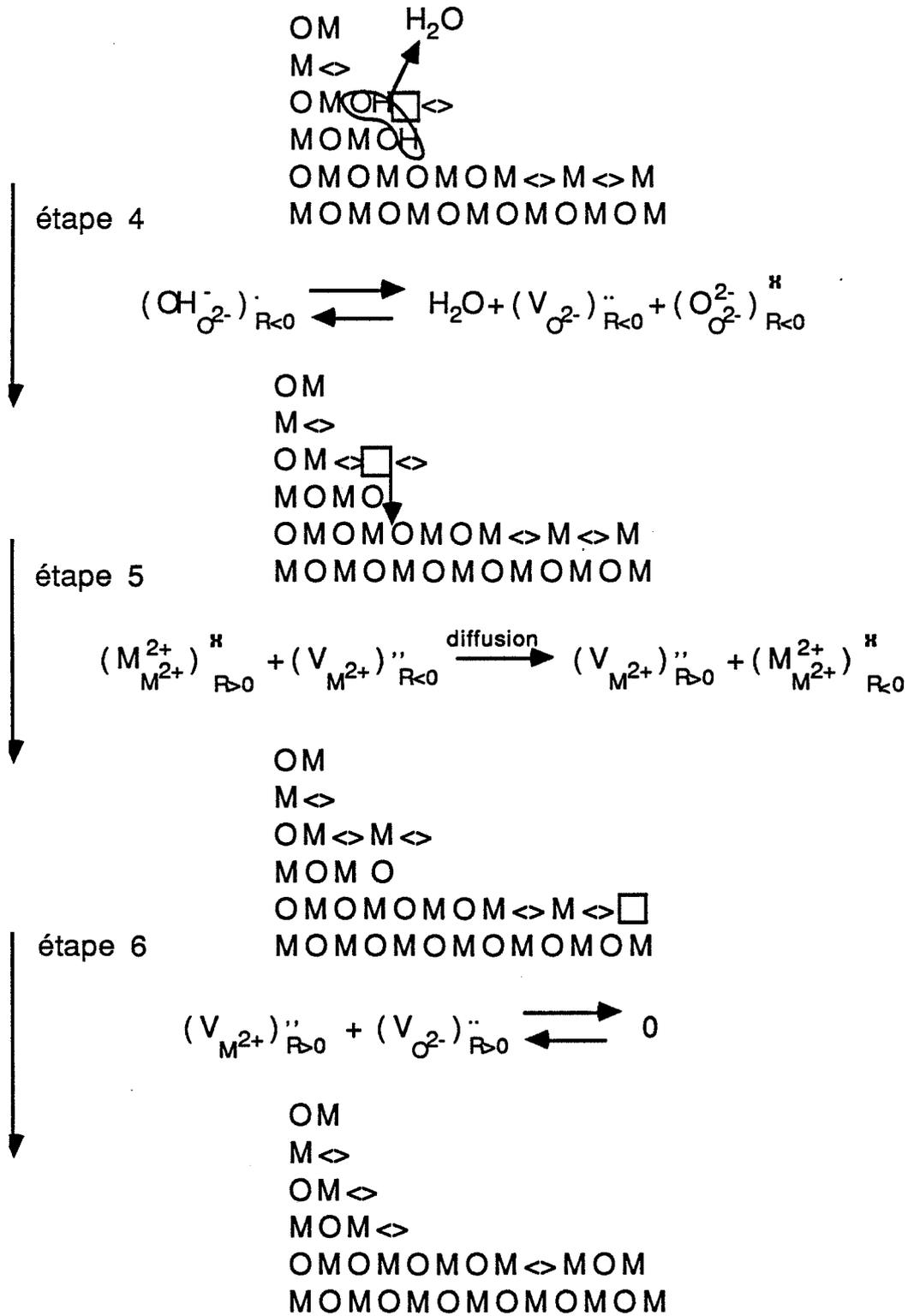


figure 3 : Schéma du mécanisme de frittage

Il convient maintenant d'écrire ces 6 équations dans le cas de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dont la formule quasichimique est :

$$(\text{Al}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x (\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''' } (\text{Al}_{\text{V}^{2+}}^{3+}) \quad (\text{II.8})$$

$$(\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x_{(3-\frac{v}{2})} (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{'' }_{1-\frac{v}{2}} (\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'}_v$$

On constate que, dans ce cas, il existe deux types de sites cationiques à cause de la structure spinelle des alumines de transition.

Dans ce qui suit, nous allons supposer qu'il n'y a pas de redistribution des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans chaque type de sites lors de la chute de surface spécifique. Donc nous écrivons l'étape 5 sous la forme des deux équations suivantes :

$$\text{étape 5.1 : } (\text{Al}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x |_{\text{R}>0} + (\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''' } |_{\text{R}<0} = (\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''' } |_{\text{R}>0} + (\text{Al}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x |_{\text{R}<0} \quad (\text{II.9})$$

$$\text{étape 5.2 : } (\text{Al}_{\text{V}^{2+}}^{3+})^{\cdot} |_{\text{R}>0} + (\text{V}^{2+})^{\cdot} |_{\text{R}<0} = (\text{V}^{2+})^{\cdot} |_{\text{R}>0} + (\text{Al}_{\text{V}^{2+}}^{3+})^{\cdot} |_{\text{R}<0} \quad (\text{II.10})$$

Ainsi, le mécanisme de chute de surface spécifique s'écrit, dans le cas de l'alumine :

$$\text{H}_2\text{O} + (\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x |_{\text{R}>0} + (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{'' } |_{\text{R}>0} = 2 (\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'} |_{\text{R}>0} \quad (\text{II.11})$$

$$(\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'} |_{\text{R}>0} + (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{'' } |_{\text{R}<0} = (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{'' } |_{\text{R}>0} + (\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'} |_{\text{R}<0} \quad (\text{II.12})$$

$$5 (\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'} |_{\text{R}<0} + (\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'} |_{\text{R}<0} = 6 (\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'} |_{\text{R}<0} + 2 (\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''' } |_{\text{R}<0} + (\text{V}^{2+})^{\cdot} |_{\text{R}<0} + 4 (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{'' } |_{\text{R}<0} \quad (\text{II.13})$$

$$2 (\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)^{'} |_{\text{R}<0} = (\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x |_{\text{R}<0} + (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{'' } |_{\text{R}<0} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{II.14})$$

$$(\text{Al}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x |_{\text{R}>0} + (\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''' } |_{\text{R}<0} = (\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''' } |_{\text{R}>0} + (\text{Al}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x |_{\text{R}<0} \quad (\text{II.15})$$

$$(\text{Al}_{\text{V}^{2+}}^{3+})^{\cdot} |_{\text{R}>0} + (\text{V}^{2+})^{\cdot} |_{\text{R}<0} = (\text{V}^{2+})^{\cdot} |_{\text{R}>0} + (\text{Al}_{\text{V}^{2+}}^{3+})^{\cdot} |_{\text{R}<0} \quad (\text{II.16})$$

$$2 (\text{V}_{\text{Al}^{3+}})^{''' } |_{\text{R}>0} + (\text{V}^{2+})^{\cdot} |_{\text{R}>0} + 4 (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{'' } |_{\text{R}>0} = 0 \quad (\text{II.17})$$

Pour exprimer les vitesses de chacune de ces étapes élémentaires, nous utiliserons les notations suivantes :

$$\left[ (V_{O^{2-}})'' \right] = y \quad \left[ (V_{O^{2-}})'' \right]_{R>0} = y^+ \quad \left[ (V_{O^{2-}})'' \right]_{R<0} = y^-$$

$$\left[ (OH_{O^{2-}}^-)' \right] = v \quad \left[ (OH_{O^{2-}}^-)' \right]_{R>0} = v^+ \quad \left[ (OH_{O^{2-}}^-)' \right]_{R<0} = v^-$$

$$\left[ (V^{2+})'' \right] = x \quad \left[ (V^{2+})'' \right]_{R>0} = x^+ \quad \left[ (V^{2+})'' \right]_{R<0} = x^-$$

$$\left[ (V_{Al^{3+}})''' \right] = z \quad \left[ (V_{Al^{3+}})''' \right]_{R>0} = z^+ \quad \left[ (V_{Al^{3+}})''' \right]_{R<0} = z^-$$

$P_{H_2O}$  : pression de vapeur d'eau.

$k_i$  et  $k'_i$  : constantes de vitesse des réactions directes et inverses de l'étape i.

*Remarque :*

Dans les calculs, les concentrations :

$$\left[ (Al_{Al^{3+}}^{3+})^x \right], \left[ (O_{O^{2-}}^{2-})^x \right], \left[ (Al_{V^{2+}}^{3+})^x \right]$$

seront considérées constantes car très importantes par rapport aux autres. Dans le cas des réactions chimiques (étapes 1, 3, 4 et 6) et en supposant qu'elles sont élémentaires, il vient :

$$v_1 = k_1 P_{H_2O} (y^+) - k'_1 (v^+)^2 \quad (II.18)$$

$$v_3 = k_3 (v^-)^6 - k'_3 (v^-)^6 (y^-)^4 (z^-)^2 (x^-) \quad (II.19)$$

$$v_4 = k_4 (v^-)^2 - k'_4 P_{H_2O} (y^-) \quad (II.20)$$

$$v_6 = k_6 (y^+)^4 (z^+)^2 (x^+) - k'_6 \quad (II.21)$$

Pour les étapes de diffusion et dans l'hypothèse de Wagner de l'état quasi-stationnaire, la vitesse est proportionnelle au flux de diffusion déterminé à l'aide de la première loi de Fick, d'où par exemple :

$$v_2 = k \frac{((v^+) - (v^-))}{l(r)} \quad (II.22)$$

avec :

$l_{(r)}$  : longueur moyenne de diffusion considérée comme constante à degré d'avancement donné.

donc :

$$v_2 = k_2 ((v^+) - (v)) \quad (\text{II.23})$$

et de même :

$$v_{5.1} = k_{5.1} ((z^-) - (z^+)) \quad (\text{II.24})$$

et :

$$v_{5.2} = k_{5.2} ((x^-) - (x^+)) \quad (\text{II.25})$$

A partir de ces expressions, il est possible d'obtenir un système d'équations différentielles permettant de calculer les concentrations des différentes espèces en fonction du temps. En constatant que la vitesse de transfert d'une unité de construction  $V$  peut être confondue avec  $v_6$ , il sera théoriquement possible de déterminer, à chaque instant, la vitesse de transfert des unités de construction de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mais ce système est très complexe à résoudre et nous allons pour simplifier, faire l'hypothèse des régimes purs : c'est-à-dire que toutes les réactions  $i$  sont constamment à l'équilibre sauf l'une d'entre elles, la  $j^{\text{ème}}$  ; on dit alors que l'on a un régime pur  $j$ . Une telle hypothèse se traduit mathématiquement par le fait que les constantes de vitesse directes et inverses sont infinies (et du même ordre d'infinitude) pour tout  $i$  différent de  $j$ . De plus, dans ce cas, le système se trouve à l'état quasi-stationnaire, c'est-à-dire que les concentrations des espèces intermédiaires sont faibles et pratiquement constantes ; on écrit alors :

$$\frac{v_1}{4} = \frac{v_2}{8} = v_3 = \frac{v_4}{4} = v_{5.1} = v_{5.2} = v_6 = V \quad (\text{II.26})$$

Pour illustrer cette hypothèse, nous allons effectuer le calcul de la vitesse ( $V$ ) de transfert de la matière dans un cas : par exemple, celui où le régime est limité par l'étape de diffusion (2).

On peut donc écrire que les réactions (1) (3) (4) (6) sont en équilibre, c'est-à-dire :

$$K_1 = \frac{(v^+)^2}{y^+ \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{II.27})$$

$$K_3 = (z^-)^2 (x^-) (y^-)^4 \quad (\text{II.28})$$

$$K_4 = \frac{(y^-) P_{H_2O}}{(v^-)^2} \quad (\text{II.29})$$

$$K_6 = \frac{1}{(z^+)^2 (x^+) (y^+)^4} \quad (\text{II.30})$$

De plus :

$$V = \frac{v_2}{8} = \frac{k_2}{8} ((v^+) - (v^-)) \quad (\text{II.31})$$

En négligeant la réaction inverse de l'étape (2) qui n'est pas à l'équilibre, il vient :

$$V = \frac{k_2}{8} (v^+) \quad (\text{II.32})$$

Il convient maintenant de considérer que les espèces présentes à la surface du solide forment un système électriquement neutre d'où :

$$v + 2y = 2 \quad (\text{II.33})$$

Or :

$$y = \frac{(y^+) S^+ + (y^-) S^-}{S^+ + S^-} \quad (\text{II.34})$$

$$v = \frac{(v^+) S^+ + (v^-) S^-}{S^+ + S^-} \quad (\text{II.35})$$

où  $S^+$  et  $S^-$  sont les surfaces respectivement de la zone ( $R > 0$ ) et de la zone ( $R < 0$ ).

Par ailleurs, nous avons vu que  $S^- \ll S^+$ , donc :

$$y \approx y^+$$

et :

$$v \approx v^+$$

Ce qui amène :

$$v^+ + 2y^+ = 2 \quad (\text{II.37})$$

Utilisons, maintenant l'approximation de Brouwer (54) qui consiste à ne considérer dans l'expression de conservation des charges que le terme le plus important, soit :

Cas I	$v^+ = 2$	(ou $2y^+ \ll v^+$ )
Cas II	$2y^+ = 2$	(ou $v^+ \ll 2y^+$ ).

Ce qui donne pour l'expression de la vitesse  $V$  du mécanisme de frittage (à l'aide de l'équation (II.25) :

$$\text{Cas I} \quad V = \frac{k_2}{4} \quad (\text{II.38})$$

$$\text{Cas II} \quad V = \frac{k_2}{8} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (\text{II.39})$$

A l'aide de cette méthode, il est possible d'effectuer le calcul de  $V$  dans chaque cas d'étape limitante. Les expressions obtenues sont regroupées dans le tableau III et s'écrivent toutes sous la forme :

$$V = A P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_1} \quad (\text{II.40})$$

où  $A$  est une constante qui ne dépend que de la température et des constantes de vitesse des différentes étapes.

*Remarque :*

Dans le cas de l'alumine gamma, l'expression de la vitesse de chute de surface spécifique ne fait pas intervenir la pression d'oxygène gazeux. Ceci pour deux raisons principales :

- La structure spinelle de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  implique l'existence de très nombreuses lacunes cationiques et anioniques, ce qui restreint considérablement les possibilités d'existence de cations interstitiels qui rendent généralement le matériau très réactif vis-à-vis de l'oxygène.
- L'écriture que nous avons utilisée (II.8) pour représenter l'alumine  $\gamma$  est très simplifiée car elle ne tient pas compte :
  - . des impuretés se trouvant dans le réseau (dûes à la méthode de fabrication du matériau)
  - . des diverses espèces qui peuvent réagir à la surface de l'alumine ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,...).

Cas de Brouwer Etape limitante	$[(\text{U}_{0^{2-}})'' ] = 1$	$[(\text{OH}_{0^{2-}})^{\cdot} ] = 2$
1	$\frac{1}{4} k_1 P_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_1 K_4$
2	$\frac{1}{8} k_2 K_1^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{4} k_2$
3	$k_3 K_1^3 P_{\text{H}_2\text{O}}^3$	$64 k_3$
4	$\frac{1}{4} k_4 K_1 P_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_4$
5.1	$k_{5.1} K_3^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{16} k_{5.1} K_1^2 K_3^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2\text{O}}^2$
5.2	$k_{5.2} K_3$	$\frac{1}{256} k_{5.2} K_1^4 K_3 P_{\text{H}_2\text{O}}^4$
6	$k_6 K_3$	$k_6 K_3$

Tableau III : Expression de la vitesse de transfert d'une unité de construction de l'alumine gamma de la surface ( $R > 0$ ) vers celle ( $R < 0$ ).

## CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Le modèle de grossissement de grains que nous venons d'appliquer à l'alumine gamma, est valable à condition que l'oxyde possède des sites de surface pouvant dissocier la molécule d'eau, à la température du traitement thermique considéré.

On peut remarquer le rôle catalytique joué par la vapeur d'eau au cours du mécanisme, dont le bilan réactionnel ne fait apparaître aucune création ou consommation de molécule d'eau.

De plus, les calculs de vitesse développés à partir des équations quasichimiques selon l'hypothèse de régimes purs ne font intervenir aucune considération d'ordre géométrique.

Enfin, les expressions des vitesses se différencient par les puissances qui affectent les valeurs des pressions de vapeur d'eau. Par la suite, il conviendra de comparer ces valeurs à celles obtenues expérimentalement lors de calcinations d'alumines gamma sous atmosphère contrôlée.

## CHAPITRE 3

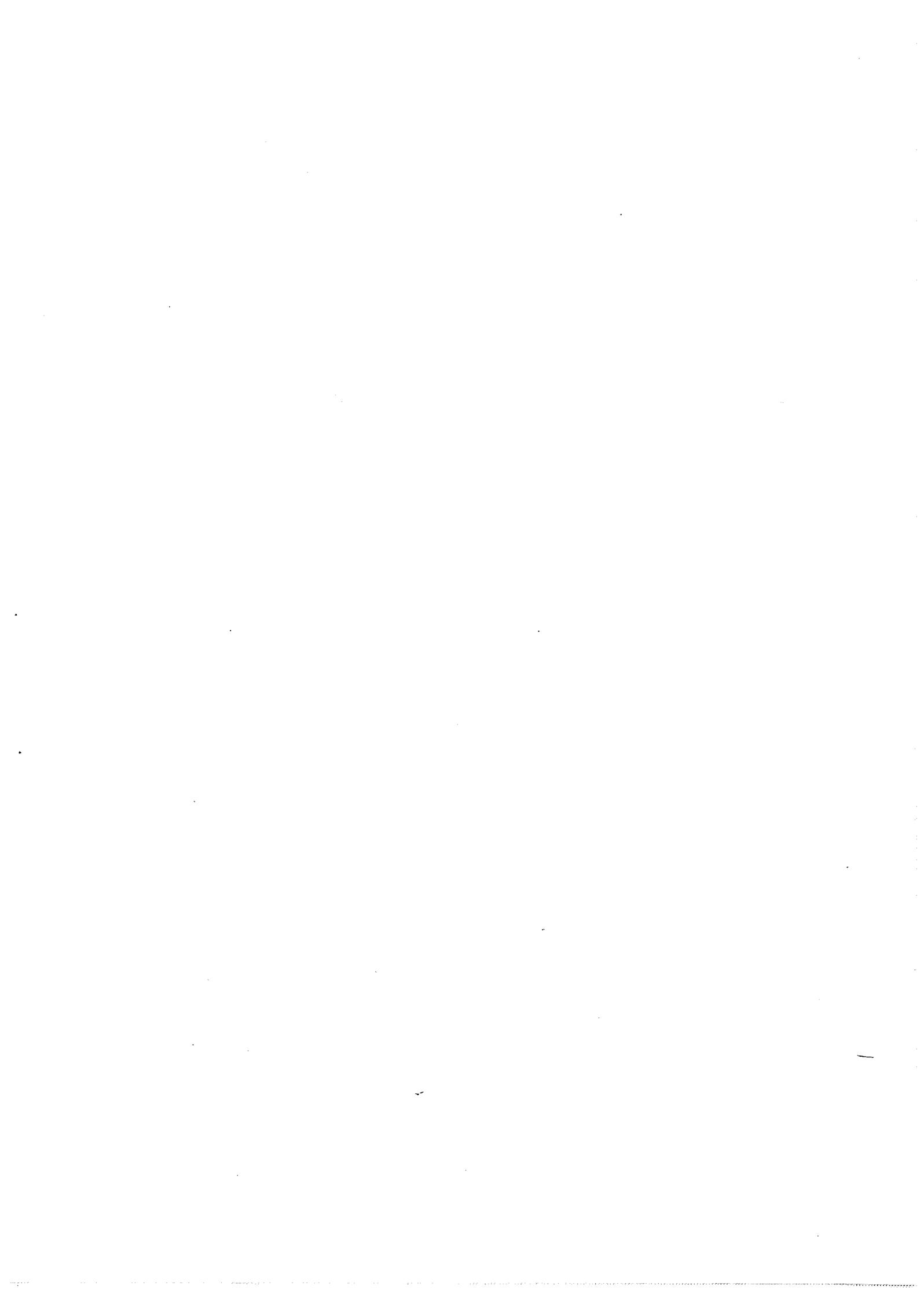
# INFLUENCE DU DOPAGE SUR L'EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES

L'influence du dopage sur la transformation des alumines a fait objet de nombreux travaux bien que la plupart soient consacrés à l'effet de l'addition d'éléments étrangers sur la cinétique d'apparition de la phase  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Or les mécanismes généralement proposés suggèrent que cette introduction d'ions dans le cristal modifie les répartitions des charges du solide, entraînant ainsi la variation des concentrations en défauts ponctuels de l'alumine de départ.

Donc, nous verrons dans ce chapitre l'influence théorique de l'addition d'éléments étrangers sur :

- les concentrations en défauts ponctuels de l'alumine  $\gamma$
- la chute de surface décrite dans le chapitre II
- la formation de l'alumine  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- la formation du corindon  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



## D) SOLUBILITE SOLIDE/SOLIDE

Le dopage est l'opération qui consiste à insérer dans un solide un élément étranger, ce qui a souvent pour conséquence de modifier la quantité de défauts ponctuels dans ce solide. Le problème posé est donc de connaître, à l'équilibre, les modifications apportées au solide du fait de ce dopage.

Mais la solubilité d'une impureté dans un réseau dépend de plusieurs paramètres. Dans le cas de solides métalliques, quatre facteurs régissent les phénomènes qui se produisent lorsqu'on ajoute un métal à un autre et ont été regroupés sous le nom de "règles de Hume-Rothery" (55) (56).

- Le facteur de dimension :  
Lorsqu'un atome pénètre dans une solution solide, il déforme le réseau qui l'entoure à cause de ses dimensions, différentes de celles des autres atomes.
- La structure électronique :  
Cet effet, appelé "effet de valence électronégative" ou "effet d'affinité chimique" souligne le fait que seuls des métaux ayant un nombre de couches électroniques identiques peuvent former entre eux des solutions extensives.
- L'effet de valence :  
La solubilité d'un métal dans un autre est envisagée comme étant une fonction de la différence de valence entre les atomes du solide et celle de l'impureté.
- L'effet de structure :  
La structure d'un métal est déterminée en grande partie par ses forces de liaison. Des éléments d'une même période, cristallisant suivant la même structure, dénotent une similitude de liaison. Il est par conséquent raisonnable de s'attendre à ce que les métaux ayant des structures semblables présentent une grande intersolubilité.

Malheureusement, il n'est pas possible, à l'aide de ces critères, de dégager une loi générale permettant le calcul de la limite de solubilité d'un ion dans un réseau cristallin.

La seule conclusion que nous pouvons tirer de cette étude, est que la solubilité d'une impureté cationique dans un oxyde sera fonction des trois paramètres caractéristiques de l'ion (57) :

- la charge
- le rayon ionique
- l'électronégativité (58).

Par ailleurs, lorsque les atomes étrangers sont présents, ils peuvent occuper tous les types de sites normaux ou interstitiels. L'alumine gamma, présentant deux types de sites cationiques, il convient donc de déterminer un paramètre caractérisant la répartition des impuretés dans les deux types de sites trivalents et divalents.

En première approximation, nous utiliserons la méthode proposée par Burtin (5) (32) ; la proportion de cations s'insérant dans les sites trivalents peut être calculée à partir d'un paramètre seulement : le rayon ionique de l'élément ajouté. En faisant correspondre à  $N = 1$  le rayon de l'aluminium (tous les ajouts se trouvent en sites trivalents), et à  $N = 0$ , le rayon le plus grand (rayon de l'ion potassium par exemple), il est possible de calculer la valeur de  $N$  pour tout cation. Le schéma de la figure 4 donne les valeurs de ce nombre pour quelques cations.

*Remarque :*

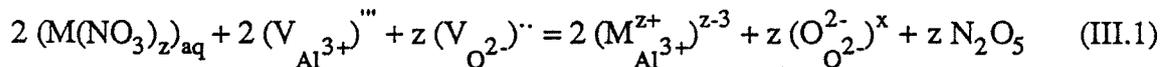
Les valeurs des rayons ioniques et des électronégativités (Tableau IV) sont issues d'une étude bibliographique reportée en Annexe 1.

## II) INFLUENCE DU DOPAGE SUR LES CONCENTRATION EN DEFAUTS DE L'ALUMINE $\gamma$ - $Al_2O_3$

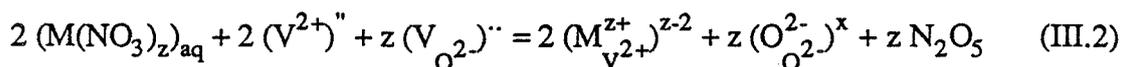
Dans ce qui va suivre, nous allons écrire les équilibres de dissolution d'une impureté dans le réseau de l'alumine  $\gamma$  en utilisant les hypothèses suivantes :

- Le cation est introduit sous la forme d'un sel (le nitrate) qui se décompose en donnant un ou plusieurs oxydes d'azote.
- La formule de l'alumine gamma est celle donnée par l'équation (I.5) qui fait intervenir deux types de sites cationiques (trivalents et divalents).
- Le paramètre  $N$  caractérise la répartition en ajouts dans les différents sites cationiques.
- La concentration exprimée en nombre d'atomes de dopant par rapport au nombre total d'ions  $Al^{3+}$  sera notée  $2\beta$ .

Par exemple, la décomposition du nitrate et l'insertion d'un cation  $M$  (charge  $z$ ,  $N$ ) dans les deux types de sites cationiques de l'alumine gamma peut s'écrire :



et



L'anhydride azotique ( $N_2O_5$ ) peut se décomposer en oxyde azotique (NO) ou en peroxyde d'azote ( $NO_2$ ).

Mais au-dessus de 420 K, le peroxyde d'azote se décompose lui-même en un mélange d'oxygène et d'oxyde azotique (59). Nous écrivons donc la décomposition de l'anhydride azotique sous la forme :

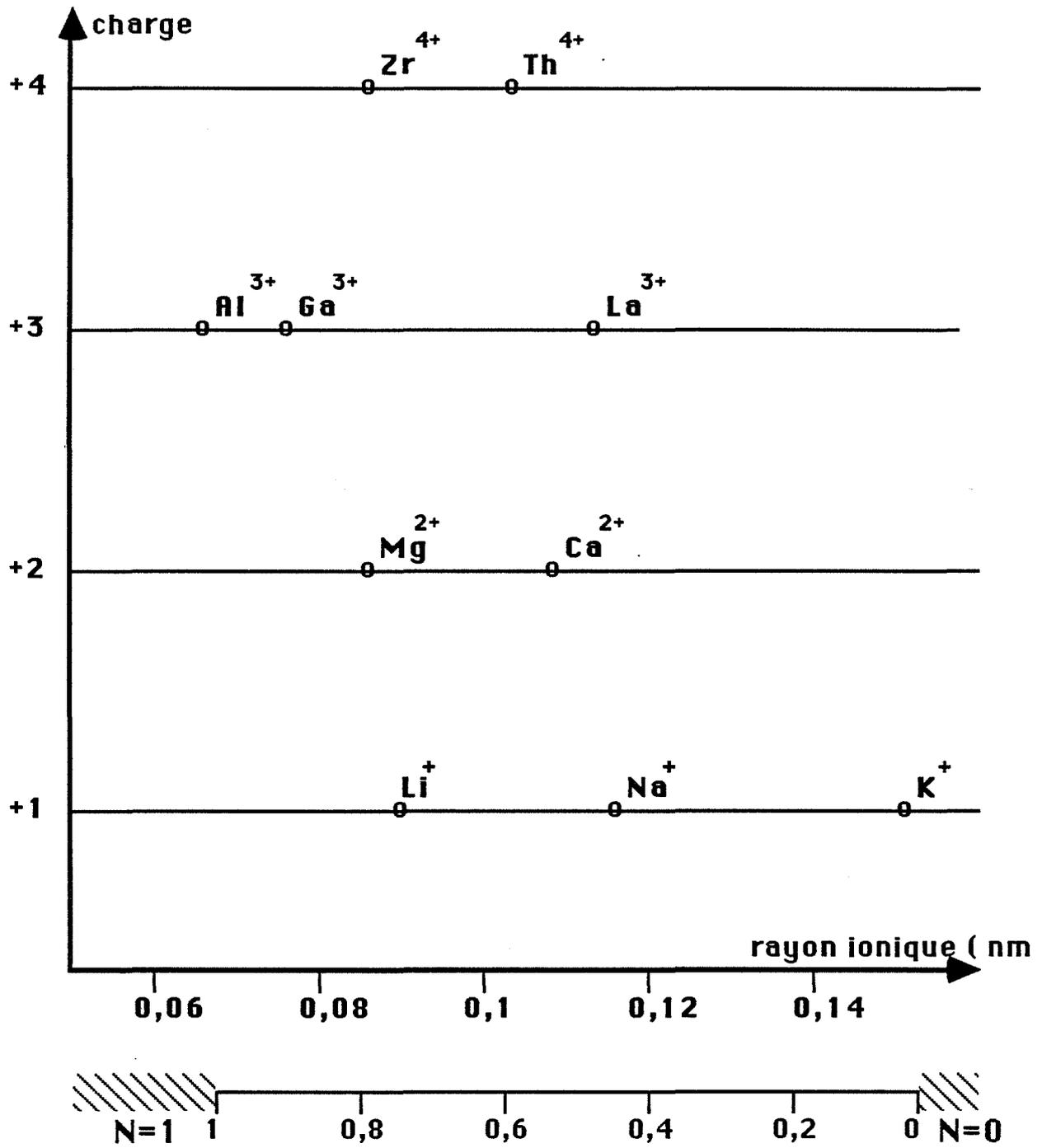


figure 4 : Schéma permettant le calcul du paramètre N

H+																He	
2,2																	
Li+	Be2+											B3+	C4+	N3-	O2-	F-	Ne
0,9 1	0,59 1,6											0,41 2	0,3 2,6	1,32 3	1,26 3,4	1,19 4	
Na+	Mg2+											Al3+	Si4+	P5+	S6+	Cl-	Ar
1,16 0,9	0,86 1,3											0,68 1,6	0,54 1,9	0,52 2,2	0,43 2,6	1,67 3,2	
K+	Ca2+	Sc3+	Ti4+	V5+	Cr3+	Mn2+	Fe3+	Co2+	Ni2+	Cu2+	Zn2+	Ga3+	Ge4+	As3+	Se4+	Br-	Kr
1,52 0,8	1,14 1	0,89 1,4	0,75 1,5	0,68 1,6	0,76 1,7	0,97 1,6	0,79 2	0,89 1,9	0,83 1,9	0,6 2	0,88 1,7	0,76 1,8	0,67 2	0,72 2,2	0,64 2,6	1,82 3	3
Rb+	Sr2+	Y3+	Zr4+	Nb5+	Mo6+	Tc7+	Ru4+	Rh3+	Pd2+	Ag+	Cd2+	In3+	Sn4+	Sb5+	Te4+	I-	Xe
1,66 0,8	1,32 1	1,04 1,2	0,86 1,3	0,78 1,6	0,73 2,2	0,7 1,9	0,76 2,2	0,81 2,3	1 2,2	1,29 1,9	1,09 1,7	0,94 1,8	0,83 2	0,74 2,1	1,11 2,1	2,06 2,7	0,62 2,6
Cs+	Ba2+	La3+	Hf4+	Ta5+	W6+	Re7+	Os4+	Ir4+	Pt4+	Au3+	Hg2+	Tl3+	Pb2+	Bi5+	Po4+	At7+	Rn
1,81 0,8	1,49 0,9	1,17 1,1	0,85 1,3	0,78 1,5	0,74 2,4	0,67 1,9	0,77 2,2	0,77 2,2	0,77 2,3	0,99 2,5	1,16 2	1,03 2	1,33 0,9	0,9 2	1,08 2	0,76 2,2	
Fr+	Ra2+	Ac3+															
1,94 0,7	1,62 0,9	1,26 1,1															

Nb5+ *Element avec son degre d'oxydation*  
 0,78 *Rayon ionique de Shannon*  
 1,6 *Electronegativite de Pauling*

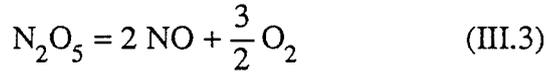
*Lanthanides*

Ce4+	Pr3+	Nd3+	Pm3+	Sm3+	Eu3+	Gd3+	Tb3+	Dy3+	Ho3+	Er3+	Tm3+	Yb3+	Lu3+
1,01 1,1	1,13 1,1	1,12 1,1	1,11	1,1 1,2	1,09	1,08 1,2	1,06	1,05 1,2	1,04 1,2	1,03 1,2	1,02 1,3	1,01	1 1,3

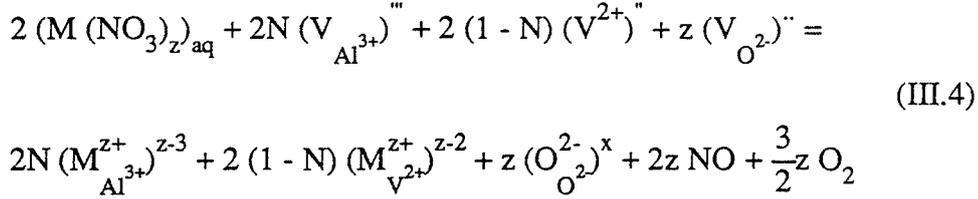
*Actinides*

Th4+	Pa5+	U6+	Np5+	Pu4+	Am3+	Cm3+	Bk3+	Cf3+	Es	Fm	Md	No2+	Lw
1,08 1,3	0,92 1,5	0,87 1,7	0,89 1,3	1 1,3	1,12 1,3	1,11 1,3	1,1 1,3	1,09 1,3	1,3	1,3	1,3	1,24 1,3	

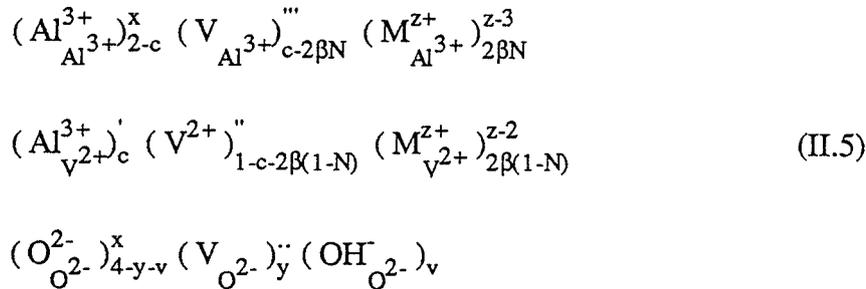
Tableau IV : Rayon ionique et électronégativité des éléments



Par ailleurs, il est possible de représenter la décomposition du nitrate M (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et l'insertion du cation M (z, N) dans le réseau de l'alumine gamma par une seule équation qui est la combinaison linéaire des trois précédentes :



A l'issue de l'opération de dopage la phase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne peut plus être considérée comme une spinelle inverse parfaite. Ainsi, la représentation quasichimique de l'alumine gamma dopée sera donnée sous la forme :

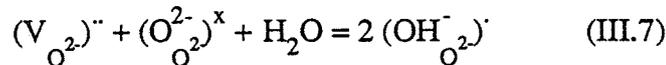


où c représente la quantité d'ions Al<sup>3+</sup> en sites divalents.

Dans ce cas, la neutralité électrique s'écrit :

$$v + 2y = 2 (1 - \beta z) \quad (III.6)$$

De plus le cristal dopé est en équilibre avec l'atmosphère gazeuse et en particulier avec la vapeur d'eau ; donc il vient :



En considérant que la concentration [(O<sub>O<sup>2-</sup></sub>)<sup>x</sup>] est constante lors du dopage (solution très diluée), l'expression de la loi d'action de masse relative à l'équation (III.7) s'écrit :

$$K_{H_2O} = \frac{v^2}{y \cdot P_{H_2O}} \quad (III.8)$$

Pour simplifier les calculs de concentrations en défauts, nous allons nous placer dans les différents cas de l'approximation de Brouwer (54) :

Cas I :  $2y = 2 (1 - \beta z)$

Cas II :  $v = 2 (1 - \beta z)$

Dans ces deux cas, il est possible de calculer les expressions de  $v$  et  $y$  en fonction de  $P_{H_2O}$ ,  $\beta$ , et  $z$  :

Cas I :

$$y = 1 - \beta z \quad (III.9)$$

$$\text{d'où } v = (1 - \beta z)^{1/2} K_{H_2O}^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} \quad (III.10)$$

Cas II :

$$v = 2 (1 - \beta z) \quad (III.11)$$

$$y = 4 (1 - \beta z)^2 K_{H_2O}^{-1} P_{H_2O}^{-1} \quad (III.12)$$

Ainsi, il est intéressant de remarquer que l'introduction de cations dans le réseau de l'alumine gamma fait décroître les concentrations en lacunes anioniques et en groupements hydroxyles substitués aux ions oxygène.

### III) EFFET DU DOPAGE SUR LA TRANSFORMATION DES ALUMINES

#### III.1) Evolution de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la phase gamma se transforme en alumine delta et que cette transformation peut être considérée comme une simple modification des paramètres de la maille cristallographique sans réarrangement du sous-réseau cationique.

De plus, nous démontrerons dans un chapitre ultérieur qu'il existe une relation simple entre la transformation  $\gamma \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et la chute de surface des alumines de transition de la forme :

$$\left( \frac{dS}{dt} \right) = -k \left( \frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} \right) \quad (III.13)$$

où  $\xi_{\gamma\delta}$  est l'avancement de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Donc nous allons, dans ce paragraphe, nous intéresser plus particulièrement à l'influence de l'addition d'éléments étrangers sur la chute de surface spécifique dont un mécanisme a été proposé dans le chapitre II.

A l'aide des hypothèses simplificatrices données dans le paragraphe II du chapitre 2, il est possible de calculer la vitesse V de transfert d'une unité de construction de la surface ( $R > 0$ ) vers la surface ( $R < 0$ ), dans les deux cas de Brouwer définis précédemment à partir de l'équation de neutralité électrique (III.6) :

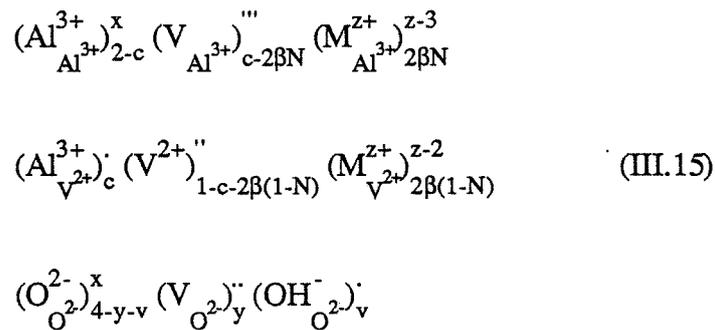
$$\text{Cas I :} \quad y = 1 - \beta z \quad (\text{III.14})$$

$$\text{Cas II :} \quad v = 2 (1 - \beta z)$$

Le tableau V donne, dans chaque cas, pour un régime limité successivement par les étapes 1 à 6, l'expression de la vitesse V en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau  $P_{H_2O}$  et de la concentration en éléments étrangers ( $2\beta$ ).

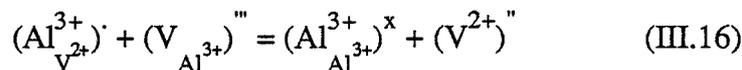
### III.2) Formation de la phase $\theta$ . $Al_2O_3$

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la représentation quasichimique d'une alumine de transition dopée par un cation M ( $z, N$ ) peut se donner sous la forme :



Cette représentation suppose que les cations  $Al^{3+}$  sont distribués dans les deux types de sites cationiques quelle que soit la phase d'alumine de transition dopée  $\gamma, \delta$  ou  $\theta$ .

Par ailleurs, la réaction d'échange des cations  $Al^{3+}$  qui permet d'obtenir la phase  $\theta$ .  $Al_2O_3$  s'écrit :



Il s'agit d'une réaction homogène ne faisant intervenir qu'un seul saut, donc elle peut être considérée comme élémentaire et sa vitesse s'écrit :

$$V_{\theta} = k_{\theta} \left[ (Al_{V^{2+}}^{3+})_c \right] \cdot \left[ (V_{Al^{3+}})^{c-2\beta N} \right] - k'_{\theta} \left[ (Al_{Al^{3+}}^{3+})_x \right] \left[ (V^{2+})_{1-c-2\beta(1-N)}^{''} \right] \quad (\text{III.17})$$

où  $k_{\theta}$  et  $k'_{\theta}$  sont les constantes de vitesse directe et inverse.

Cas de Brouwer Etape limitante	$[(V_{O_2}^-)] = (1 - \beta z)$	$[(OH_{O_2}^-)] = 2(1 - \beta z)$
1	$\frac{1}{4} k_1 P_{H_2O} (1 - \beta z)$	$k_1 K_4 (1 - \beta z)^2$
2	$\frac{1}{8} k_2 K_1^{\frac{1}{2}} P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} (1 - \beta z)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{4} k_2 (1 - \beta z)$
3	$k_3 K_1^3 P_{H_2O}^3 (1 - \beta z)^3$	$64 k_3 (1 - \beta z)^6$
4	$\frac{1}{4} k_4 K_1 P_{H_2O} (1 - \beta z)$	$k_4 (1 - \beta z)^2$
5.1	$\frac{1}{2} k_{5.1} K_3^{\frac{1}{2}} (1 - \beta z)^{-2}$	$\frac{1}{32} k_{5.1} K_3^{\frac{1}{2}} K_1^2 P_{H_2O}^2 (1 - \beta z)^{-4}$
5.2	$\frac{1}{4} k_{5.2} K_3 (1 - \beta z)^{-4}$	$2^{-10} k_{5.2} K_3 K_1^4 P_{H_2O}^4 (1 - \beta z)^{-8}$
6	$k_6 K_3$	$k_6 K_3$

Tableau V : Expressions de la vitesse de transfert d'une unité de construction dans les deux cas de Brouwer issus de l'équation de neutralité électrique

Or, nous avons montré, dans le chapitre 1, que la distribution des ions  $Al^{3+}$  dans les deux types de sites cationiques est différente dans les phases  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$  dopées d'alumine. Lors de la formation de  $\theta.Al_2O_3$ , la migration des  $Al^{3+}$  se fait en direction des sites trivalents, ceci permettant une réorganisation cationique mise en évidence par de nombreux auteurs (24-31).

Donc, lors d'une élévation de la température, la réaction qui permet de donner des ions  $Al^{3+}$  en sites trivalents est favorisée.

Nous supposons alors que la formation de la phase d'alumine de transition haute température  $\theta.Al_2O_3$  peut se représenter à l'aide de l'équation (III.16).

De plus, nous ferons l'hypothèse que cette réaction est suffisamment loin de l'équilibre pour écrire la vitesse  $V_\theta$  sous la forme :

$$V_\theta = k_\theta \left[ (Al_{V^{2+}}^{3+}) \right] \cdot \left[ (V_{Al^{3+}}) \right] \quad (III.18)$$

soit :

$$V_\theta = k_\theta c (c - 2\beta N) \quad (III.19)$$

avec :

$$c = [(Al_{V^{2+}}^{3+})]$$

$2\beta =$  nombre de cations étrangers en solution solide

$N =$  coefficient de répartition des impuretés dans les deux types de sites cationiques.

Par ailleurs :

$$V_\theta = - \frac{dc}{dt} \quad (III.20)$$

donc :

$$- \frac{dc}{dt} = k_\theta c (c - 2\beta N) \quad (III.21)$$

et :

$$2\beta N k_\theta dt = \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c - 2\beta N} \right) dc \quad (III.22)$$

En supposant que à  $t = 0$ , la fraction de sites occupés par les ions  $Al^{3+}$  est égale à  $c_0$ , on obtient :

$$2\beta N k_{\theta} t = \ln \left( \frac{c}{c - 2\beta N} \right) - \ln \left( \frac{c_0}{c_0 - 2\beta N} \right) \quad (\text{III.23})$$

d'où il vient :

$$c = \frac{2\beta N e^{2\beta N k_{\theta} t}}{e^{2\beta N k_{\theta} t} - \frac{c_0 - 2\beta N}{c_0}} \quad (\text{III.24})$$

Par ailleurs, l'avancement de la transformation  $\delta \rightarrow \theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut s'exprimer sous la forme :

$$\xi_{\delta\theta} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (\text{III.25})$$

donc :

$$\xi_{\delta\theta} = \frac{(c_0 - 2\beta N) (e^{2\beta N k_{\theta} t} - 1)}{c_0 (e^{2\beta N k_{\theta} t} - 1) + 2\beta N} \quad (\text{III.26})$$

*Remarque :*

Lorsque la quantité en éléments étrangers ( $2\beta$ ) tend vers 0, l'équation (III.26) devient :

$$\xi_{\delta\theta} = \frac{c_0 k_{\theta} t}{1 + c_0 k_{\theta} t} \quad (\text{III.27})$$

De plus, dans les phases  $\gamma$  et  $\delta$  pures, nous avons vu que :

$$c_0 = 1 \quad (\text{III.28})$$

donc :

$$\xi_{\delta\theta} = \frac{k_{\theta} t}{1 + k_{\theta} t} \quad (\text{III.29})$$

Ce qui conduit à un résultat identique à celui obtenu en calculant cet avancement par l'intégration de l'équation (III.21) dans le cas du produit pur :

$$-\frac{dc}{dt} = k_{\theta} c^2 \quad (\text{III.30})$$

### III.3) Formation du corindon

De nombreuses études ont montré que les impuretés jouent un rôle important dans la transformation des phases d'alumines de transition en corindon.

Par exemple, Bye et Simpkin (53) trouvent que l'addition de 2 à 5% en poids de fer dans un hydroxyde d'aluminium amorphe accroît le taux de formation de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  alors que l'addition de 2 à 4% en poids de chrome fait décroître ce taux. De même, en étudiant les effets de l'addition de 1 à 10% de MgO, CuO, NiO, MnO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , Wakao et Hibino (60) montrent que la température de transformation décroît lorsque le rayon cationique de l'impureté s'accroît. De plus, Schapers montre que la stabilisation de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est plus importante pour des échantillons contenant  $\text{La}_2\text{O}_3$  (61) que pour ceux contenant MgO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZrO}_2$  (62) et Verschagin (63) obtient un effet inhibiteur pour la formation de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  lors de l'addition  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et un effet accélérateur pour l'addition de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Par ailleurs, l'étude menée par P. Burtin (5) (32) permet aussi de prévoir l'effet de l'addition de cations sur la transformation  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En effet, nous avons vu (Chapitre 1) que la formation de corindon peut être liée à l'annihilation des différents types de sites vacants qui existent dans l'alumine de transition  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , c'est-à-dire :

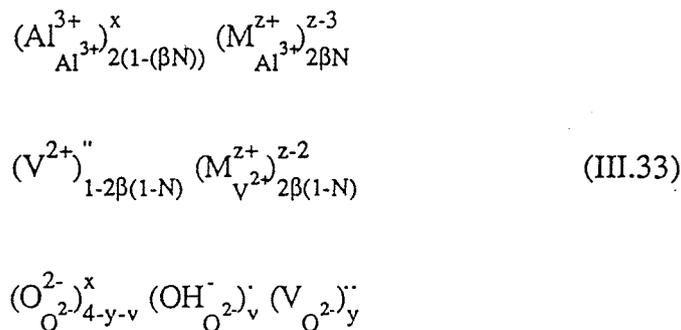
$$(\text{V}_{\text{O}_2})^{\cdot\cdot} + (\text{V}^{2+})^{\cdot\cdot} = 0 \quad (\text{III.31})$$

Ceci amène à l'expression de l'avancement  $\xi_{\theta\alpha}$  sous la forme :

$$\xi_{\theta\alpha} = 1 - \left(1 - \frac{k \cdot M \cdot S_0}{3} \left[ (\text{V}_{\text{O}_2})^{\cdot\cdot} \right] \cdot \left[ (\text{V}^{2+})^{\cdot\cdot} \right] t \right)^3 \quad (\text{III.32})$$

où k est la constante de vitesse de la réaction (III.31), M la masse molaire de l'alumine et  $S_0$  la surface spécifique de l'alumine de départ.

Or, nous avons vu que la phase  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  est considérée comme un spinelle direct parfait (tous les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont en sites trivalents). Donc la représentation de cette alumine dopée peut se donner sous la forme :



Par ailleurs, la conservation des charges s'écrit :

$$v + 2y = 2 + 2\beta (3N - z) \quad (\text{III.34})$$

L'alumine  $\theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  étant anhydre ou presque, il vient :

$$y = 1 + \beta (3N - z) \quad (\text{III.35})$$

Or :

$$x = 1 - 2\beta (1 - N) \quad (\text{III.36})$$

Donc en négligeant les termes du second degré, on obtient :

$$x \cdot y = 1 + \beta (5N - z - 2) \quad (\text{III.37})$$

En reportant cette valeur dans l'équation ( III.32 ), l'avancement de la transformation s'écrit :

$$\xi_{\theta\alpha} = 1 - \left(1 + \frac{k M S_0}{3} (1 + \beta (5N - z - 2)) \cdot t\right)^3 \quad (\text{III.38})$$

Et, la vitesse de cette transformation :

$$\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt} = (1 - \xi_{\theta\alpha})^{2/3} k M S_0 (1 + \beta (5N - z - 2)) \quad (\text{III.39})$$

On peut remarquer que, à avancement constant, l'expression  $(1 - \xi_{\theta\alpha})^{2/3} k M S_0$  correspond à la vitesse de transformation d'une alumine  $\theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  pure .

Donc :

$$\left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{dopé}} = \left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{pur}} \cdot (1 + \beta (5N - z - 2)) \quad (\text{III.40})$$

L'effet de l'addition d'un cation M (N, z) sera donc donné par le signe de  $(5N - z - 2)$  : effet ralentisseur si ce terme est négatif, accélérateur si il est positif.

*Remarque :*

Le coefficient N est déterminé à partir de la figure 4.

### CONCLUSION DU CHAPITRE 3

Ce chapitre met en évidence la variation de la concentration en défauts ponctuels de l'alumine  $\gamma$ , à l'issue de l'opération de dopage par une impureté cationique, et notamment de la quantité de lacunes anioniques et de groupements hydroxyles substitués aux ions oxygène.

Par conséquent, toutes les transformations subies par les alumines lors d'un traitement thermique sont affectées par l'introduction d'éléments étrangers :

- chute de surface spécifique
- changement de sites des ions  $\text{Al}^{3+}$  lors de la formation de l'alumine  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
- apparition de la phase stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Il faut maintenant, comparer ces données théoriques aux résultats expérimentaux issus des caractérisations de divers échantillons.

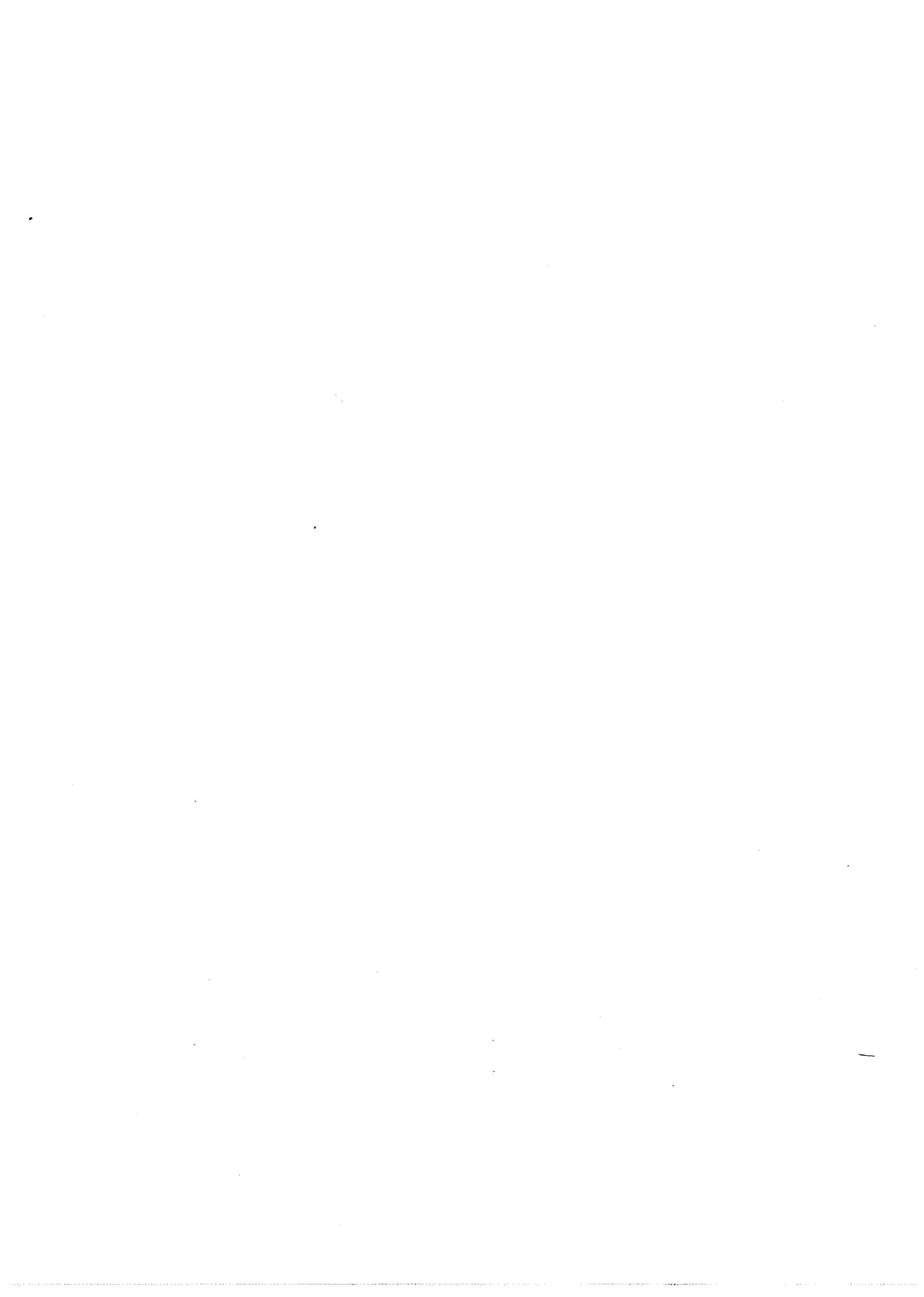


## CHAPITRE 4

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques expérimentales utilisées au cours cette étude peuvent être classées en deux groupes :

- D'une part, celles qui permettent la préparation des échantillons d'alumine : technique de dopage par imprégnation à sec, calcinations sous air ou sous pressions partielles de gaz contrôlées.
- D'autre part, celles permettant de caractériser et de suivre l'évolution des paramètres physico-chimiques d'une phase solide : spectroscopie de diffraction des rayons X, thermoluminescence, mesure des surfaces spécifiques, analyse thermique différentielle, spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.



## I) TECHNIQUE DE DOPAGE

L'introduction d'un cation dans le réseau de l'alumine  $\gamma$  est effectuée par la méthode d'imprégnation à sec.

Le produit de départ, sous forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre, est placé dans un cristalliseur incliné de 30° sur son axe et tournant à la vitesse de 50 tours par minute.

L'élément dopant est sous la forme d'un de ses sels en solution aqueuse (le nitrate). Cette solution est placée dans une burette puis versée, goutte à goutte, sur l'alumine de telle sorte que les billes ne s'agglutinent pas entre elles et ne collent pas sur la paroi du cristalliseur.

Une quantité de billes déterminée est imprégnée avec un volume de solution (de concentration connue) correspondant au volume de rétention du solide mesuré préalablement, par la même méthode, avec de l'eau pure.

La quantité de dopants introduite est exprimée sous la forme de fraction cationique, c'est-à-dire du rapport du nombre de cations étrangers ajoutés au nombre total de cations. De plus, pour s'affranchir de l'effet de l'anion (nitrates introduits lors du dopage) un produit de référence est préparé par imprégnation du solide initial avec une solution d'acide nitrique telle que le rapport du nombre total d'anions  $\text{NO}_3^-$  au nombre total de cations soit égal à 12 %.

Cette quantité est, par la suite, maintenue constante pour tous les produits dopés.

Les billes sont ensuite séchées à l'étuve pendant 24 heures à 383 K puis calcinées à 873 K pendant 24 heures afin de provoquer la décomposition thermique des ions nitrate et assurer la diffusion de l'élément ajouté dans l'alumine  $\gamma$ .

## II) CALCINATION

### II.1) Calcination sous air

Les différentes calcinations sous air des alumines sont réalisées dans un four à moufle "NETSCH 417".

Il est équipé d'un système de régulation qui permet de stabiliser la température de travail à  $\pm 2$  K de la valeur de consigne entre 700 K et 1 900 K.

Le profil thermique de ce four a été examiné pour connaître la zone homogène de température (5) : les dimensions importantes de cette plage à gradient de température faible (80 x 100 mm) permettent de traiter plusieurs échantillons simultanément.

La température du four étant fixée, le temps de calcination isotherme est compté entre l'instant où l'échantillon est brusquement introduit dans le four, et l'instant où il est sorti directement à l'air ambiant.

Les calcinations effectuées pour suivre les différentes transformations des alumines seront réalisées à la température de 1 378 K avec cet appareillage.

## II.2) Calcination sous pressions partielles de gaz contrôlées

### II.2.1) Description de l'appareillage

Pour réaliser des calcinations sous atmosphère contrôlée, nous utilisons un four comportant un système de balayage dynamique de gaz (représenté sur la figure 5). L'ensemble comprend donc :

- un four tubulaire vertical "PYROX B 80" équipé d'un système de régulation "WEST 2050".
- un système de régulation de gaz composé de trois débitmètres Brooks "SHORATE 150" et dont le débit maximal peut varier entre 2,6 et 15,8 litres / heure suivant le flotteur utilisé.
- un bain thermostaté "HUEBER MINISTAT" à recirculation permettant la régulation de la température d'un saturateur, contenant de l'eau, à travers duquel circule le mélange de gaz choisi pour constituer l'atmosphère de calcination des échantillons (la pression de vapeur d'eau est comprise entre 100 et 1 300 Pa environ).
- deux points de mesure de l'humidité relative dans lesquels se trouve un capteur d'humidité et de température relié à un hygromètre "CORECI HUMICOR HRT" permettant de déterminer la pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange des gaz.
- une pompe à palettes (vide primaire).

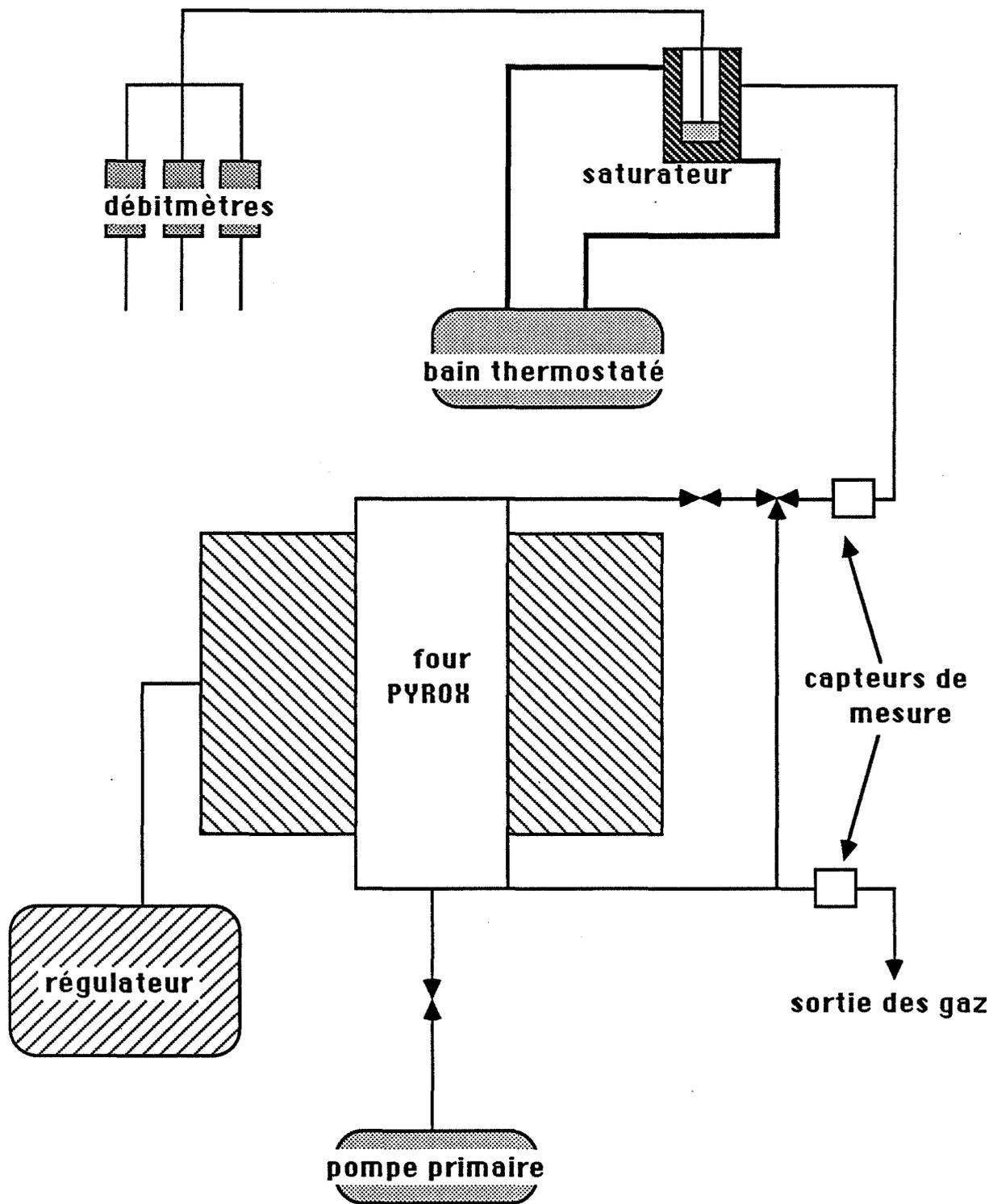


figure 5 : Schéma du montage permettant d'effectuer des calcinations sous atmosphère contrôlée

## II.2.2) Mesure des pressions partielles des gaz

Au moyen de débitmètres, il est possible de mélanger deux gaz réactifs (dans notre cas l'oxygène et le dioxyde de carbone) à un gaz porteur (hélium). Connaissant le débit total (environ 18 litres/heure) et les débits des deux autres gaz  $O_2$  et  $CO_2$  il est aisé de déterminer les pressions partielles  $P_{O_2}$  et  $P_{CO_2}$  dans l'atmosphère de calcination.

Les fluctuations enregistrées sur les valeurs des débits ne permettent pas d'obtenir une précision inférieure à 8 % sur la mesure de ceux-ci lors d'un traitement isotherme.

La valeur de la pression partielle de l'eau est fixée par le saturateur, et obtenue au moyen de l'hygromètre qui mesure l'humidité relative et la température des gaz. Connaissant la pression de vapeur saturante de l'eau dans ces conditions, on calcule la pression partielle de vapeur d'eau par :

$$P_{H_2O} = (\text{Humidité Relative (HR)}) \cdot P_{\text{sat, H}_2\text{O, T}}$$

La valeur de l'humidité relative est obtenue avec une précision relative de  $\pm 0,8$  % (HR). Dans ces conditions et pour des pressions de vapeur d'eau faibles (de l'ordre de 100 Pa), l'erreur sur la valeur de  $P_{H_2O}$  est de l'ordre de 20 %. Pour réduire cette valeur, il suffit de réaliser une circulation d'eau autour du point de mesure, permettant d'abaisser la température de la sonde de  $25^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$  (abaissant aussi la pression de vapeur saturante de l'eau) pour calculer  $P_{H_2O}$  avec une précision inférieure à 8 %.

## II.2.3) Mode opératoire

La reproductibilité des résultats exige l'utilisation d'un protocole opératoire rigoureusement identique pour toutes les calcinations . Celui - ci peut se diviser en cinq opérations :

- Stabilisation de la température du four à 1378 K
- Introduction des échantillons ; étant donnée la zone isotherme importante, ils peuvent être au nombre de 6
- Vide primaire pendant deux minutes
- Remplissage du four avec le mélange de gaz (cette opération dure environ 4 mn)
- Mesure des valeurs des débits des gaz et de la pression de vapeur d'eau toutes les demi-heures.

### III) CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

#### III.1) Spectroscopie de diffraction des rayons X

##### III.1.1 Appareillage

Les clichés de diffraction des rayons X sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre "SIEMENS D 501" muni d'un compteur linéaire. Le générateur de rayons X est un tube à anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15418 \text{ nm}$ ).

L'ensemble est piloté par un ordinateur "DIGITAL PDP 11/23" qui fournit l'angle de diffraction (en degré  $2\theta$ ), la distance interréticulaire, et les intensités des pics.

##### III.1.2) Analyse quantitative

L'intensité des pics de diffraction des rayons X peut servir à déterminer les quantités d'une des phases d'alumine contenues dans un mélange.

Deux méthodes seront utilisées :

- Dans le cas du calcul de la quantité d'alumine  $\theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  contenue dans un échantillon, la comparaison entre les intensités d'un pic caractéristique de cette phase ( $d_{\text{hkl}} = 0,2859 \text{ nm}$ ) d'un échantillon et d'un étalon  $\theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  préalablement préparé permet d'obtenir le pourcentage de cette phase  $\theta$  dans un mélange.
- Dans le cas du calcul de la quantité de  $\alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'analyse détermine le rapport des pics 113 du corindon ( $d_{\text{hkl}} = 0,2085 \text{ nm}$ ) dans un mélange d'alumine et d'une quantité de  $\text{ZrO}_2$  connue (25 % en poids). Le rapport des intensités est converti en pourcentage de  $\alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  par comparaison avec une courbe étalon. Le mélange des deux constituants est réalisé par agitation dans l'eau et permet d'obtenir une reproductibilité inférieure à 2 % pour des quantités de  $\alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  comprises entre 5 et 90 %. La courbe d'étalonnage est donnée sur la figure 6.

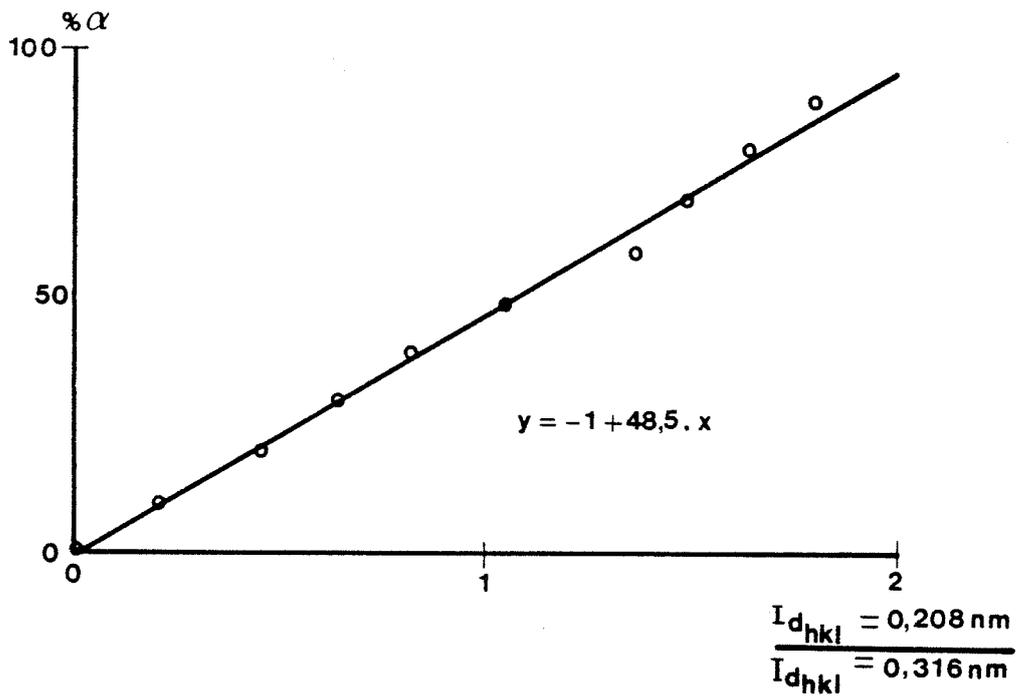


figure 6 : Droite d'étalonnage permettant de calculer la quantité d'alumine  $\alpha$  contenue dans un mélange de phases

### III.2) Analyse thermique différentielle

La comparaison des températures instantanées d'un échantillon et d'une référence au cours de leur chauffage dans un four permet de visualiser le signe de l'effet thermique qui accompagne une réaction. Pour ceci, l'analyse thermique différentielle est réalisée avec un appareillage "PERKIN ELMER" comprenant :

- Un contrôleur d'analyse thermique programmable "Système 7/4"
- Un four haute température "DTA 1700"
- Un enregistreur "SEFRAM TGM 164" qui trace les graphes  $\Delta T = f(T)$ .

Il est également possible d'effectuer l'acquisition et le stockage des données avec un micro-ordinateur "Hewlett-Packard HP 86". L'échantillon (30 mg environ) est chauffé jusqu'à 1 673 K à la vitesse de 20 K par minute sous balayage d'argon.

### III.3) Thermoluminescence

#### III.3.1) Description sommaire des mécanismes de luminescence

La théorie des bandes d'énergie pour un cristal ionique indique que les largeurs des bandes interdites peuvent être élevées. Mais les défauts et les impuretés présents dans un solide détruisent la périodicité du réseau et introduisent localement des niveaux supplémentaires d'énergie permise. Ceux-ci sont à l'origine des phénomènes de luminescence cristalline.

Lorsqu'un cristal est soumis à une irradiation (U.V., X,  $\gamma$ ...) des électrons de la bande de valence sont excités et transférés dans la bande de conduction, laissant des trous d'électrons dans le niveau fondamental. Ces derniers sont capturés par des défauts appelés centres luminogènes, tandis que les électrons peuvent se comporter de différentes façons.

Les charges piégées dans des états métastables retournent directement vers les centres luminogènes donnant lieu à une luminescence qui peut être détectée pendant l'irradiation (**Fluorescence**).

L'autre partie des électrons excités est piégée dans des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite. Si la probabilité de dépeuplement de ces niveaux est suffisamment importante (piège peu profond par exemple), l'agitation thermique du réseau peut suffire pour que les charges retournent à l'équilibre avec émission d'une radiation (**Phosphorescence**).

Par contre, par augmentation de la température du cristal, les niveaux pièges plus profonds se dépeuplent et la recombinaison des électrons avec des trous situés dans les centres luminogènes, provoque une émission de photons correspondant au phénomène de **thermoluminescence** (Ces trois phénomènes de luminescence sont représentés sur la

figure 7). La technique de thermoluminescence consiste donc à enregistrer la courbe de l'intensité lumineuse émise par le cristal en fonction de sa température.

Par ailleurs, certains matériaux peuvent présenter une luminescence sans irradiation préalable : ce phénomène (**Tribothermoluminescence**) est caractéristique de solides ayant subi diverses contraintes : irradiation naturelle, traitement thermique...

### III.3.2) Méthode expérimentale

L'appareillage se compose de différents éléments :

- Un dispositif porte-échantillon en acier inoxydable contenant une résistance chauffante sur laquelle un logement pour le solide pulvérulent a été prévu.
- Un programmeur de température DIGITEC permet d'effectuer des montées linéaires de l'ambiante à 773 K.
- Un dispositif d'excitation à lampe à décharge de mercure "ORIEL 6036" alimenté par une source haute tension "ORIEL 6047".
- Un dispositif de détection comportant un photomultiplicateur EMI 60945. L'intensité lumineuse émise est transformée en un signal électrique dont la valeur est fournie par un picoampèremètre "KEITHLEY 4145".
- Un micro-ordinateur HP 86 permet d'enregistrer et de traiter (64) les données expérimentales.

Le protocole expérimental est le suivant : le solide sous forme de poudre (10 mg environ) mis en suspension dans l'acétone puis déposé sur une coupelle en inox est irradié pendant quarante minutes. Après un délai de dix minutes, permettant d'éliminer le phénomène de phosphorescence, l'échantillon est chauffé jusqu'à 573 K à la vitesse de 1 K par seconde.

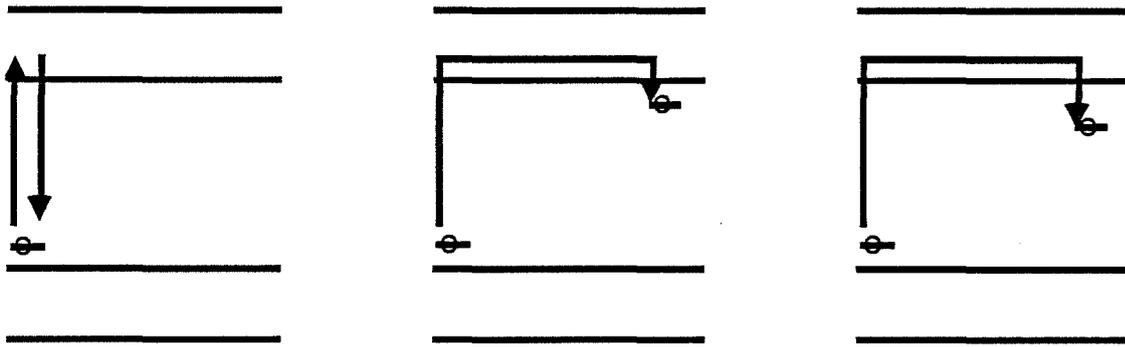
### III.4) Mesure des surfaces spécifiques

Le calcul de la surface spécifique se résume à l'évaluation du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface d'un échantillon.

D'après la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (65) l'équation représentant l'isotherme d'adsorption d'un gaz à très basse température s'écrit :

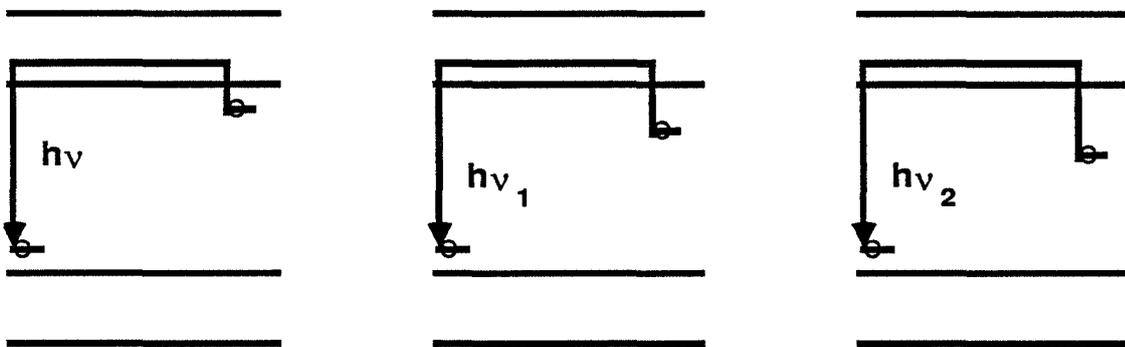
$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{c V_m} + \frac{c - 1}{c V_m} (P/P_0)$$

Pendant l'irradiation



FLUORESCENCE

Après l'irradiation



T ambiante

$T_1 > T$

$T_2 > T_1$

PHOSPHORESCENCE

THERMOLUMINESCENCE

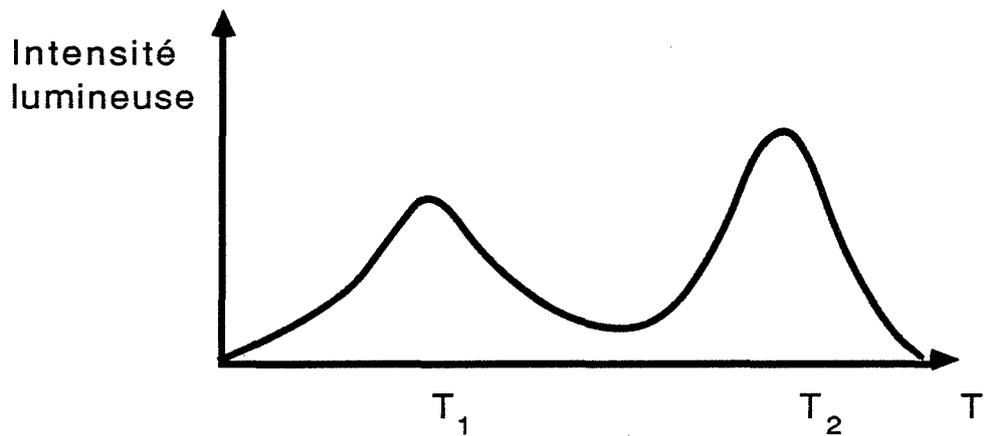


Figure 7 : Schématisation des principaux phénomènes de luminescence

où :

V est le volume de gaz adsorbé à la pression P

$P_0$  la pression de vapeur saturante du gaz

$V_m$  volume gazeux de la monocouche

c constante faisant intervenir la chaleur d'adsorption  $E_a$  dans la première couche et la chaleur de liquéfaction  $E_e$  de la vapeur adsorbée par la relation :

$$c = \exp\left(\frac{E_a - E_e}{RT}\right)$$

Cette équation décrit la majorité des phénomènes d'adsorption pour des pressions relative  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,35 et est appelée habituellement "équation BET". Elle permet de calculer le volume  $V_m$  puis le nombre de molécules  $n_m$  nécessaires pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire à l'aide de la relation :

$$n_m = \frac{6,02 \times 10^{23}}{22\,414} V_m \text{ (cm}^3\text{)}$$

Connaissant l'encombrement  $\sigma_m$  d'une molécule adsorbée à la surface d'un solide, il est possible de calculer la surface spécifique S (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à l'aide de :

$$S = \frac{6,022 \times 10^{23}}{22\,414} \times V_m \times \sigma_m$$

Dans le cas d'adsorption d'azote ( $\sigma_m = 0,163 \text{ nm}^2$ ) et si  $V_m$  est exprimé en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , on obtient :

$$S \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} = 4,37 \times V_m$$

La mesure sera effectuée avec un appareil "MICROMERITICS 2100 E" à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) sous pression atmosphérique.

### III.5) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres de spectrométrie infrarouge ont été réalisés au laboratoire de spectrochimie de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement de l'Université de Caen.

Les échantillons se présentent sous la forme de pastilles de 30 mg environ (poudres pressées à  $2,5 \text{ tonnes}/2 \text{ cm}^2$ ) et sont analysés sous vide de la température ambiante jusqu'à 973 K par paliers d'une heure et de 100 K (Pression résiduelle  $2,7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ). Un spectre est pris à chaque palier dans des zones comprises entre  $3200$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (où se trouvent les bandes caractéristiques des groupements hydroxyyles) et  $1200$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  (carbonates et hydrogénocarbonates).

## CONCLUSION DU CHAPITRE 4

L'ensemble des techniques décrites dans ce chapitre vont nous permettre de caractériser les différents échantillons d'alumine :

- soit à l'issue de l'opération de dopage par imprégnation à sec
- soit après que les billes d'alumine aient été calcinées dans diverses conditions (sous air ou sous pressions partielles de gaz contrôlées) à haute température (1378 K).



## CHAPITRE 5

### ETUDE DES PRODUITS PURS OU DOPES AVANT RECUITS A HAUTE TEMPERATURE

La technique de dopage par imprégnation à sec permet de faire pénétrer une impureté dans un réseau solide ce qui a pour conséquence de modifier la quantité de défauts ponctuels dans ce matériau.

Ainsi, le rôle de ces additifs en solution solide, est multiple, car ils peuvent par exemple :

- modifier l'activité, la sélectivité ou la stabilité d'un catalyseur
- ralentir les phénomènes de surface
- agir sur les cinétiques de frittage d'oxydes.

Le but de ce chapitre est, donc, d'étudier qualitativement les modifications apportées à l'alumine gamma lors de l'opération de dopage et notamment l'évolution de la réactivité de ce matériau vis à vis de la pression de vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.



## I) PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le produit de départ est constitué par des billes d'alumine SCM 129 X (support de catalyseur commercialisé par la Société Rhône-Poulenc) calcinées à 1183 K pendant 1 heure. Les principales caractéristiques et la composition de ce produit sont données dans l'Annexe 2.

Divers éléments dopants ont été choisis de telle façon que :

- Leur rayon ionique soit ou très proche ou très différent de celui de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ . Cette caractéristique peut avoir une influence sur le mécanisme de diffusion et sur la nature du site occupé par l'élément étranger (5).
- Leur valence soit unique, ceci pour éviter les réactions d'oxydo-réduction internes de l'élément ajouté. Par exemple, les ions  $\text{Cr}^{6+}$  dans  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se réduisent en  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (53).

Huit cations, répondant à ces critères ont donc été sélectionnés :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ . Le pourcentage atomique en éléments étrangers pourra varier entre 0 et  $0,12/z$  ( $z$  étant la charge du cation). Cette valeur est imposée par le fait que la concentration en ions  $\text{NO}_3^-$  dans chaque solution de dopage est maintenue constante et telle que le rapport du nombre total de groupements  $\text{NO}_3^-$  sur le nombre total de cation est égal à 0,12. Ainsi, tous les produits pourront être comparés à un produit de référence constitué par des billes d'alumine imprégnées avec une solution d'acide nitrique, à condition que le taux résiduel en ions nitrates après calcination à 873 K soit le même pour tous les cations.

## II) RESULTATS EXPERIMENTAUX

### II.1) Diffraction des rayons X

Le produit de départ ainsi que tous les produits dopés sauf au potassium donnent des clichés de diffraction des rayons X caractéristiques d'un mélange des phases  $\gamma$  et  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  avec prédominance de la phase  $\gamma$  (figure 8). Ainsi, l'opération de dopage ainsi que la calcination 24 heures à 873 K ne font pas évoluer l'alumine  $\gamma$  vers une autre phase mieux cristallisée.

Par contre, on peut remarquer que dans le cas du dopage aux ions  $\text{K}^+$ , il y a apparition de plusieurs pics (repérés par une étoile sur la figure 9) caractéristiques d'un composé de formule  $\text{KAlCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (66).

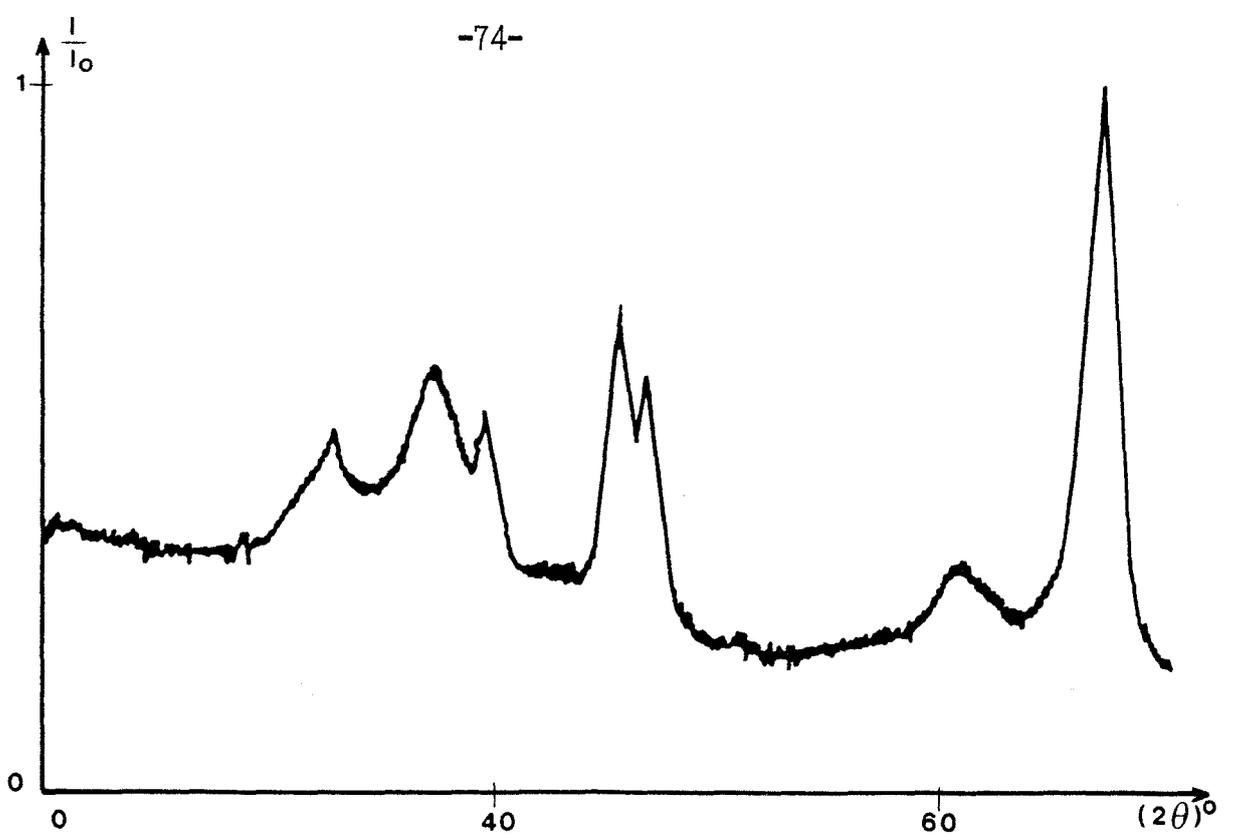


figure 8 : Spectre de diffraction des rayons X du produit pur SCM 129X

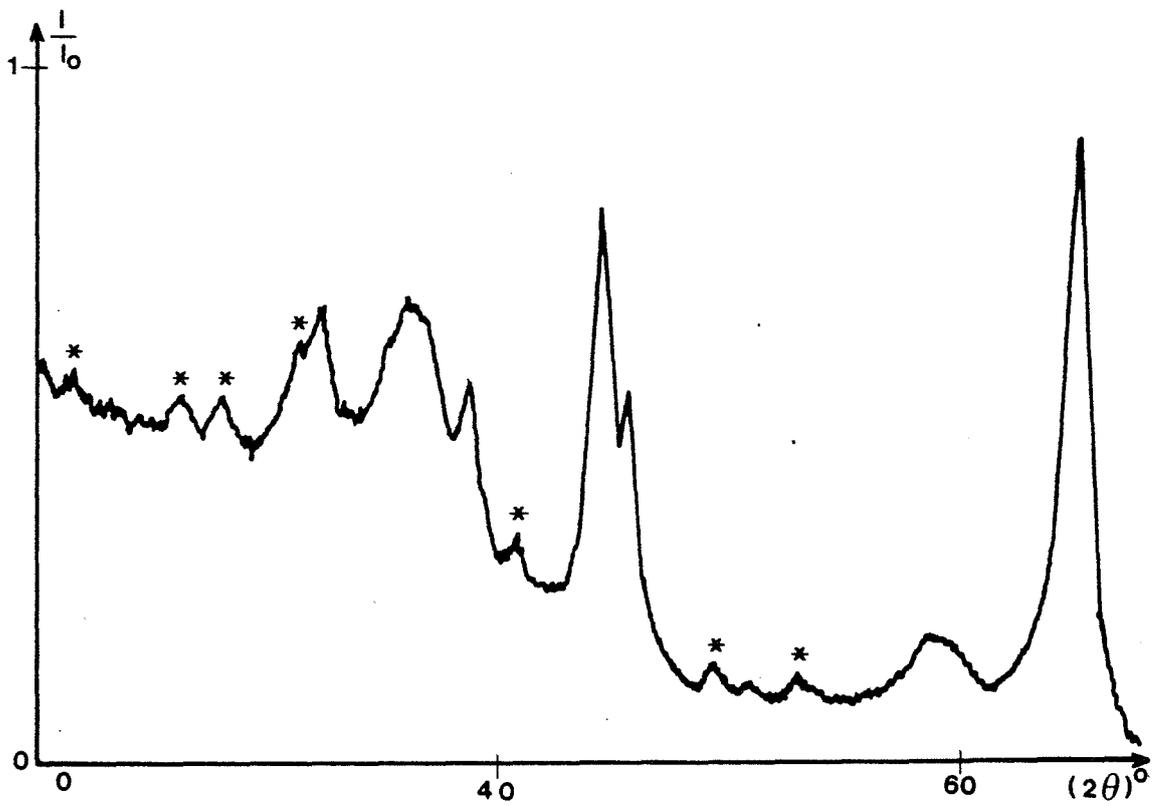


figure 9 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon dopé aux ions  $K^+$  sur lequel les pics caractéristiques du composé  $KAlCO_4 \cdot H_2O$  ont été repérés par le signe \*

## II.2) Analyse thermique différentielle

Les enregistrements d'analyse thermique différentielle donnés sur la figure 10 sont effectués à basse température sur le produit de référence ainsi que sur trois produits dopés aux ions  $K^+$ ,  $La^{3+}$ ,  $In^{3+}$  (à concentration constante 1,5 %).

L'échantillon dopé aux ions  $K^+$  présente deux pics endothermiques à 385 K et 553 K, alors que les autres ne révèlent qu'un seul phénomène dont le minimum est situé vers 390 K.

## II.3) Thermoluminescence

### II.3.1) Produit pur

Il est important de souligner que les alumines de transition sont des produits dont la thermoluminescence est relativement faible comparée à celle de l'alumine  $\alpha$ . Ceci explique que l'obtention des thermogrammes nécessite un temps d'irradiation long (40 minutes au lieu de 10 habituellement).

Une série d'échantillons a été préparée en calcinant le produit de départ SCM 129 X pendant une heure à différentes températures comprises entre 773 K et 1073 K.

La procédure d'exploitation est la même pour toutes les courbes : après déduction du bruit de fond à l'enregistrement donné sur la figure 11, un programme informatique de désomation permet de calculer les aires des deux pics constituant le thermogramme (figure 12). Les valeurs de ces surfaces, données dans le tableau VI, permettent de suivre l'évolution des quantités de centre luminogènes (liés à des défauts ponctuels de l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$ ) en fonction du traitement à basse température.

### II.3.2) Produits dopés

Deux séries d'échantillons dopés ont été analysées à l'aide de cette technique expérimentale :

- La première concerne des produits contenant des éléments étrangers différents ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ) à concentration fixée (1,5 %).
- La seconde est constituée par des billes d'alumine auxquelles a été ajouté le même élément ( $La^{3+}$ ) à des concentrations variables (0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 et 4 %).

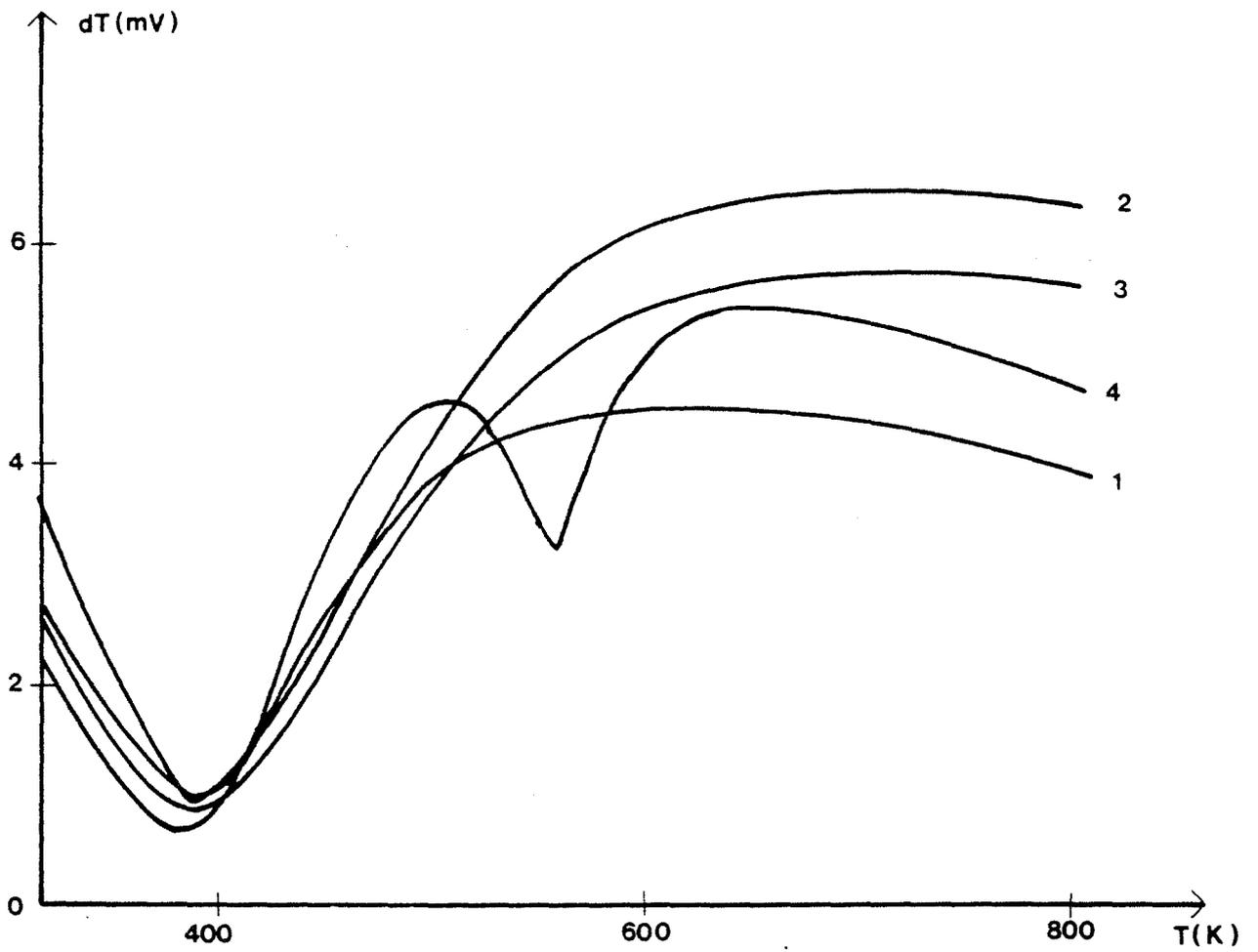


figure 10 : Thermogrammes d'analyse thermique différentielle avec : Référence (1)  
et dopés In<sup>3+</sup> 1,5% (2) ; La<sup>3+</sup> 1,5% (3) ; K<sup>+</sup> 1,5% (4)

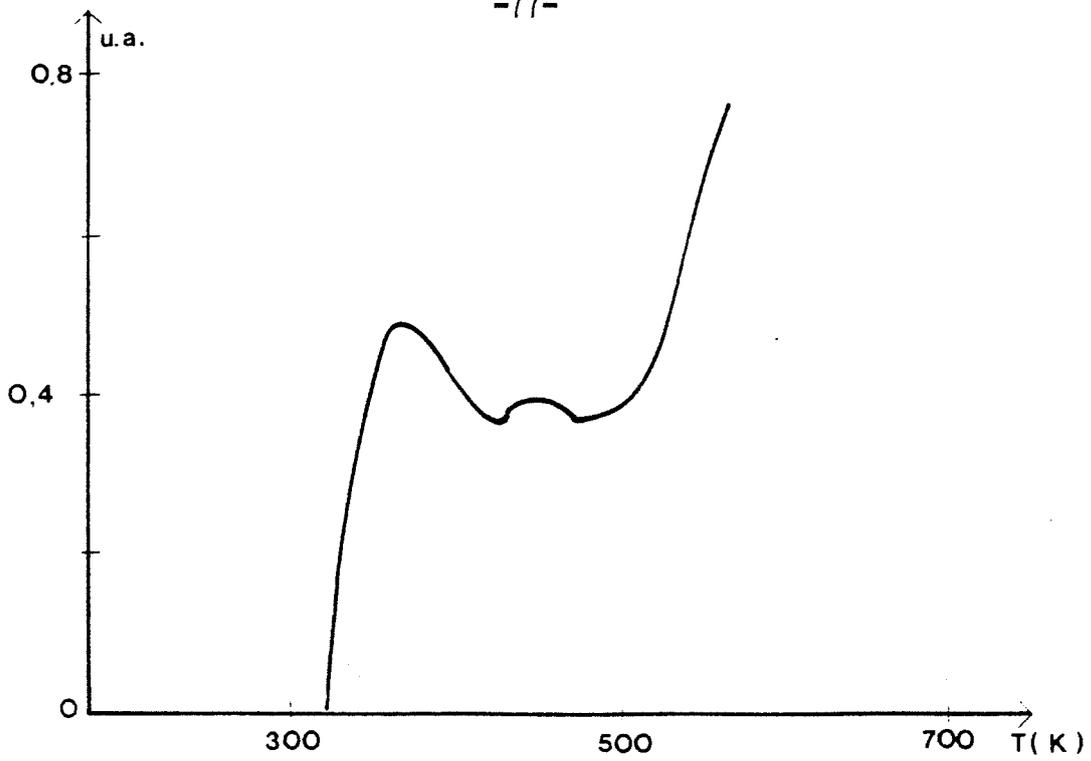


figure 11 : Thermogramme de thermoluminescence du produit SCM 129X  
( Courbe brute )

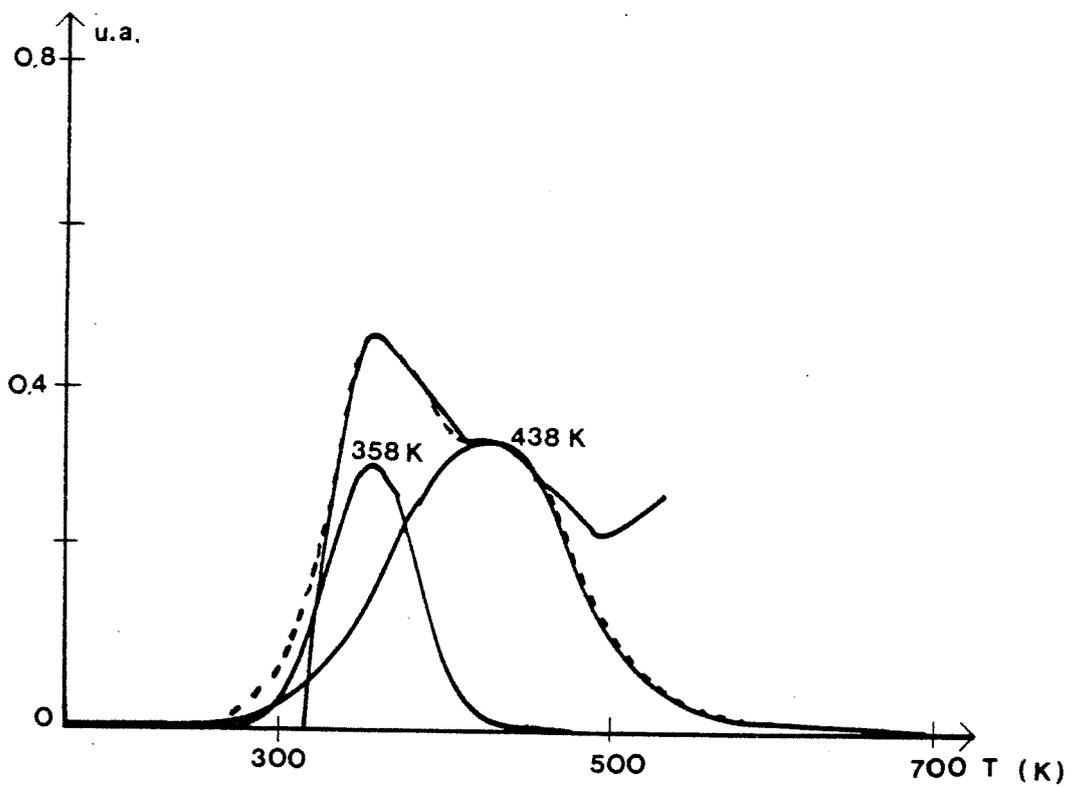


figure 12 : Thermogramme de thermoluminescence du produit SCM 129X ( après  
déduction du bruit de fond ) : Exemple de désomation en deux pics avec en  
pointillés la courbe somme de ceux-ci .

Température du traitement thermique (K)	Surface du pic maximum à T=358 K en $mV.K^1.g^{-1}.10^{-5}$	Surface du pic maximum à T=438 K en $mV.K^1.g^{-1}.10^{-5}$
non recuit	5,77	8,99
773	6,47	9,04
823	6,48	9,09
873	6,77	8,47
973	6,91	8,64
1023	7,13	8,62
1073	7,21	8,92
1123	7,16	7,92
1173	7,41	7,21

Tableau VI : Surfaces des pics de thermoluminescence pour le produit pur calciné à différentes températures

Cation introduit à la concentration de 1,5 %	Surface du pic maximum à T=358 K en $mV.K^1.g^{-1}.10^{-5}$	Surface du pic maximum à T=438 K en $mV.K^1.g^{-1}.10^{-5}$
Référence	3,77	6,56
Potassium	1,85	3,48
Magnésium	3,77	5,97
Calcium	2,09	2,89
Aluminium	2,69	4,71
Lanthane	2,73	4,21
Zirconium	0,84	1,50
Thorium	2,81	4,30

Tableau VII : Surfaces des pics de thermoluminescence pour des échantillons dopés avec différents cations

Concentration en ions lanthane (%)	Surface du pic maximum à T=358 K en $mV.K^1.g^{-1}.10^{-5}$	Surface du pic maximum à T=438 K en $mV.K^1.g^{-1}.10^{-5}$
0	3,77	6,56
0,5	3,06	4,87
1	3,09	4,26
1,5	2,73	4,21
2	2,34	4,38
3	2,13	3,53
4	2,08	4,04

Tableau VIII : Surfaces des pics de thermoluminescence pour des échantillons dopés aux ions lanthane

Les thermogrammes obtenus sont semblables à ceux résultant de l'étude du produit SCM 129 X. Ils sont constitués de deux pics principaux dont les maximums se trouvent à 358 et 438 K ( $\pm 5$  K). Les surfaces de ces deux pics sont données pour chacune de ces deux séries dans les tableaux VII et VIII.

En conclusion, on constate que la durée du traitement thermique et l'addition d'éléments cationiques étrangers modifient la quantité de centres luminogènes donc de défauts ponctuels luminescents de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## II.4) Spectroscopie infra-rouge

### II.4.1) Effet du dopage aux ions nitrates

Pour étudier l'influence de l'addition d'ions nitrates lors du dopage, deux échantillons choisis avant et après imprégnation à l'acide nitrique ont été analysés par spectroscopie infra-rouge à 573 K et 873 K.

On constate, sur les figure 13 et 14, que les deux spectres dans la zone 3200 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont totalement semblables : il n'y a donc pas d'effet de ce traitement sur les groupements hydroxyles.

Dans les deux cas, à 573 K (figure 13), on observe un épaulement à 3780  $\text{cm}^{-1}$ , deux bandes nettes à 3730  $\text{cm}^{-1}$  et 3680  $\text{cm}^{-1}$  et une bande large à 3580  $\text{cm}^{-1}$ . A 873 K, figure 14, deux bandes subsistent à 3792  $\text{cm}^{-1}$  et 3730  $\text{cm}^{-1}$  avec un faible épaulement à 3750  $\text{cm}^{-1}$ .

On peut remarquer que l'existence de cinq bandes (OH) a été prévue par Knözinger et al (67) en tenant compte des différentes liaisons Al-OH possibles à la surface de l'alumine.

### II.4.2) Dopage par différents cations à la même concentration

A l'aide de cette technique expérimentale, nous pouvons suivre l'évolution des groupements hydroxyles (dans la région 3200 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) et des carbonates (1200 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction du cation introduit et de la température de dégazage.



figure 13 : Spectres infrarouges, à 573 K, dans la zone caractéristique des groupements ( OH ) , des échantillons SCM 129X (1) et Référence (2)



figure 14 : Spectres infrarouges, à 873 K, dans la zone caractéristique des groupements ( OH ) , des échantillons SCM 129X (1) et Référence (2)

#### II.4.2.1) Groupements hydroxyles

A température ambiante, les spectres des échantillons dopés aux ions  $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $La^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  sont semblables (large bande vers  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) alors que ceux dopés aux ions  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ , présentent un massif plus intense et plus complexe (figure 15).

L'étude de la déshydroxylation dans le cas des dopants  $Mg^{2+}$  (figure 16) et  $K^+$  (figure 17) montre que l'évolution des spectres est différente. La bande à  $3450\text{ cm}^{-1}$  visible sur la figure 17 disparaît à 573 K. A partir de 673 K deux bandes subsistent à 3720 et  $3600\text{ cm}^{-1}$  (cette dernière disparaît à partir de 773 K).

Or dans l'autre cas, comme le montre la figure 16, le départ des groupements (OH) peut être suivi par la diminution progressive de l'intensité des bandes situées à 3680 et  $3580\text{ cm}^{-1}$  (seule reste celle située à  $3740\text{ cm}^{-1}$ ).

A 973 K, figure 18, les spectres sont voisins et ne présentent plus qu'une seule bande située entre 3720 et  $3750\text{ cm}^{-1}$ .

Il en résulte donc que la déshydroxylation des échantillons procède différemment suivant le cation ajouté à l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### II.4.2.2) Groupements carbonates

Les spectres des échantillons dégazés à température ambiante (figure 19) et à 473K (figure 20) présentent dans la région  $1300 - 1600\text{ cm}^{-1}$  deux bandes caractéristiques d'espèces carbonates. Elles sont particulièrement fortes dans le cas des échantillons dopés aux ions  $La^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $K^+$ . Toutes ces bandes disparaissent après dégazage à 873K.

L'introduction de dioxyde de carbone sous la pression de 1300 Pa permet de mettre en évidence des espèces hydrogencarbonates, caractérisées par une bande fine à  $1230\text{ cm}^{-1}$ , et des espèces carbonates. Ces spectres sont donnés sur la figure 21. Les hydrogencarbonates sont présents en faible quantité et l'importance de leur formation varie avec la nature du dopant (nulle dans le cas de  $K^+$ ).

En ce qui concerne les carbonates, leurs bandes caractéristiques sont très intenses dans le cas d'échantillons dopés aux ions  $Ca^{2+}$  ou  $La^{3+}$  et surtout  $K^+$ .

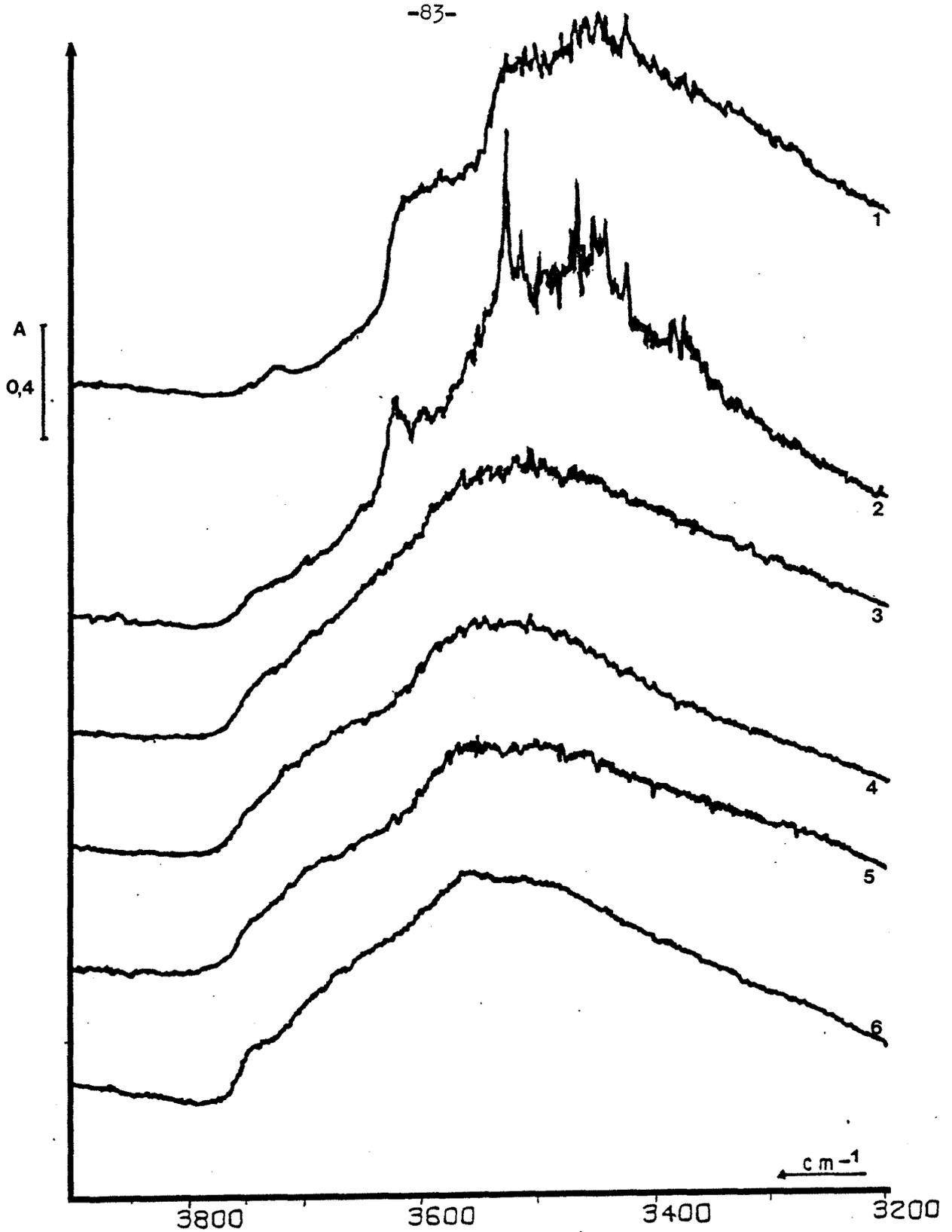


figure 15 : Spectres infrarouges, à température ambiante, dans la zone caractéristique des groupements ( OH ), des échantillons dopés (  $2\beta = 1,5\%$  )  $K^+$  (1) ;  $Ca^{2+}$  (2) ;  $La^{3+}$  (3) ;  $Mg^{2+}$  (4) ;  $Zr^{4+}$  (5) ;  $Th^{4+}$  (6)

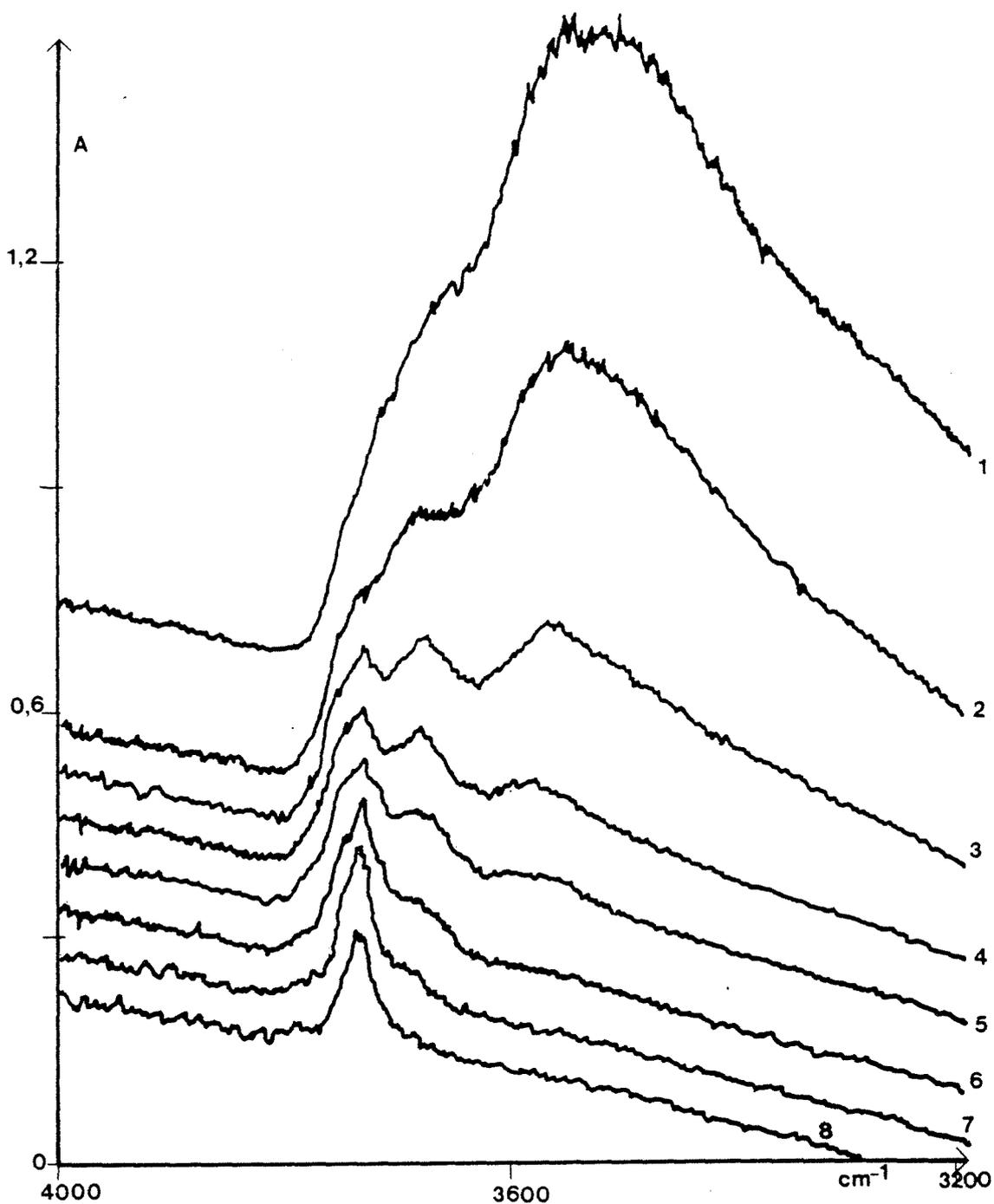


figure 16 : Spectres infrarouges, du produit dopé aux ions  $Mg^{2+}$  ( $2\beta = 1,5\%$ ), dans la zone caractéristique des groupements (OH) à des températures variables : 273 K (1) ; 373 K (2) ; 473 K (3) ; 573 K (4) ; 673 K (5) ; 773 K (6) ; 873 K (7) ; 973 K (8)

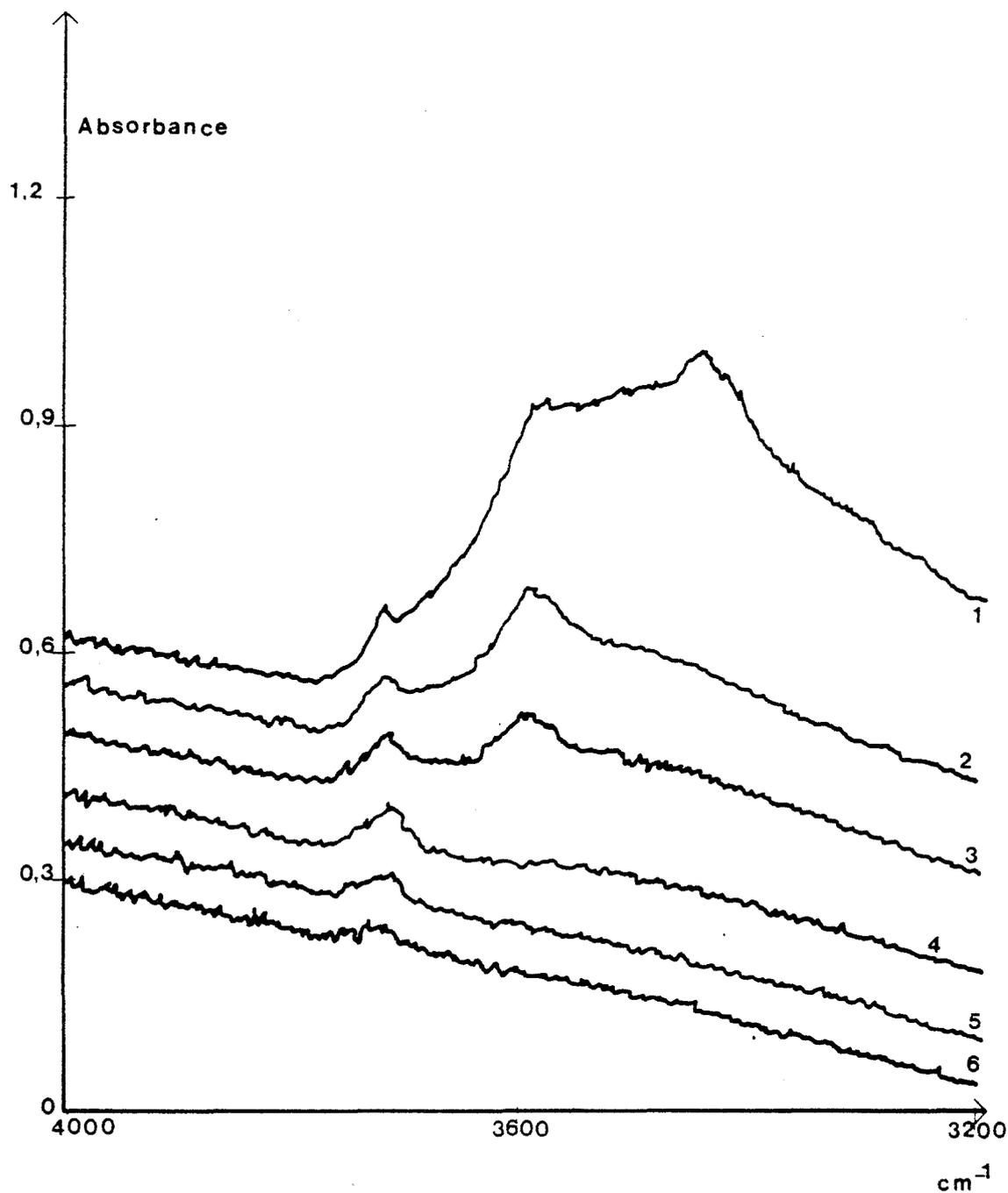


figure 17 : Spectres infrarouges, du produit dopé aux ions K<sup>+</sup> ( $2\beta = 1,5\%$ ), dans la zone caractéristique des groupements (OH) à des températures variables : 473 K (1) ; 573 K (2) ; 673 K (3) ; 773 K (4) ; 873 K (5) ; 973 K (6)

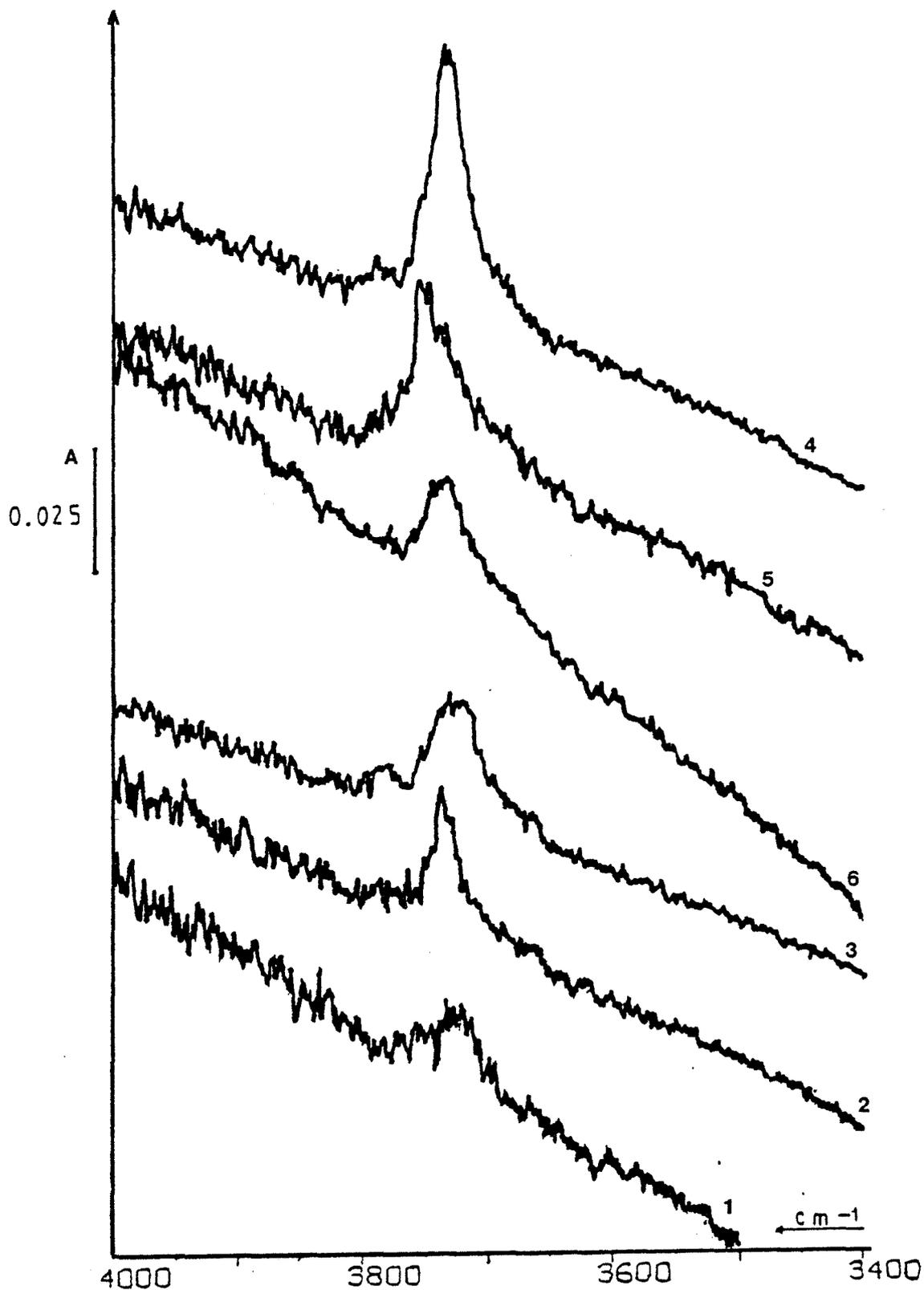


figure 18 : Spectres infrarouges, à 973 K, dans la zone caractéristique des groupements ( OH ), des échantillons dopés (  $2\beta = 1,5\%$  )  $K^+$  ( 1 ) ;  $Ca^{2+}$  ( 2 ) ;  $La^{3+}$  ( 3 ) ;  $Mg^{2+}$  ( 4 ) ;  $Zr^{4+}$  ( 5 ) ;  $Th^{4+}$  ( 6 )

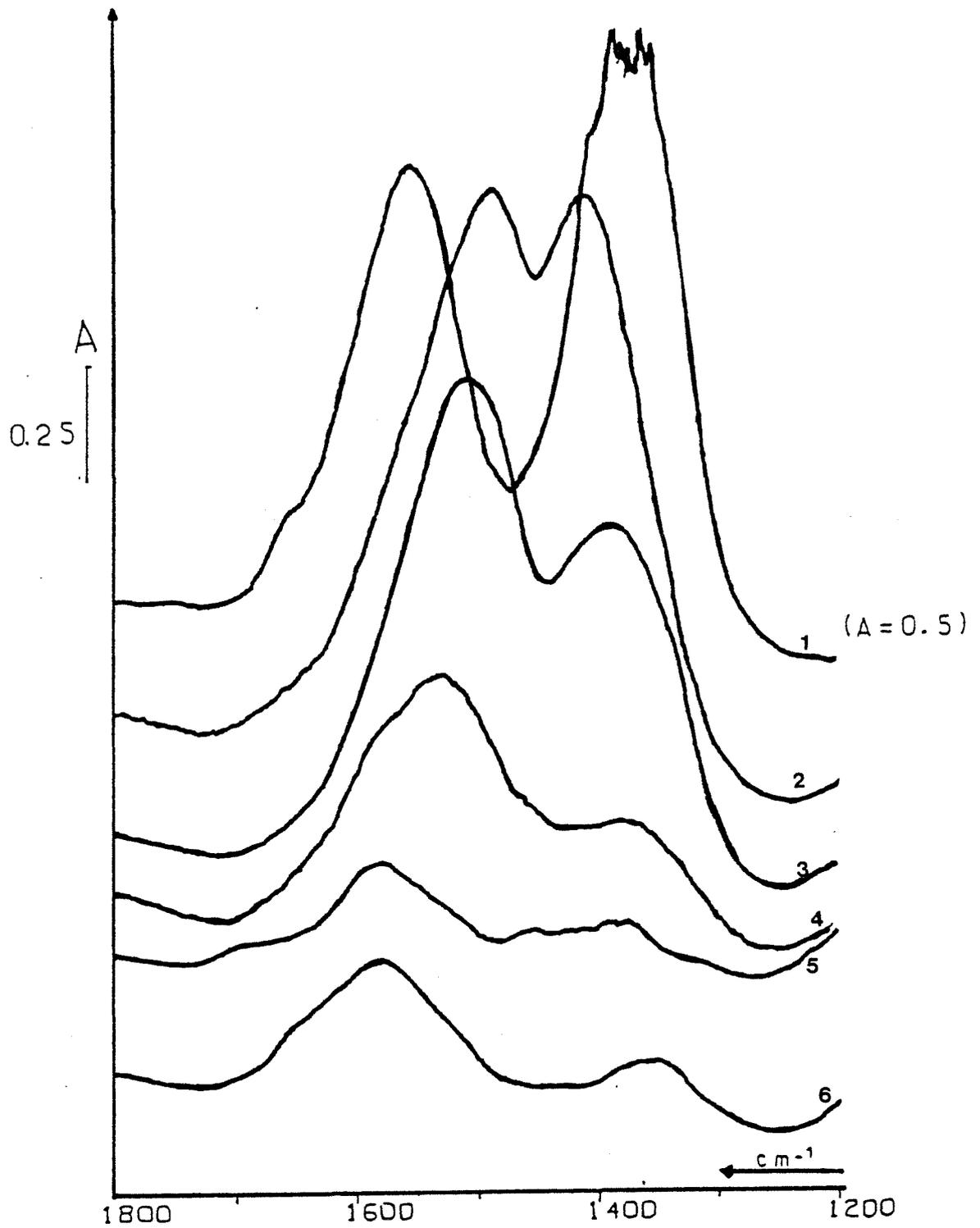


figure 19 : Spectres infrarouges, à température ambiante, dans la zone caractéristique des groupements carbonates, des échantillons dopés ( $2\beta = 1,5\%$ )  $K^+$  (1) ;  $Ca^{2+}$  (2) ;  $La^{3+}$ (3) ;  $Th^{4+}$  (4) ;  $Mg^{2+}$  (5) ;  $Zr^{4+}$  (6)

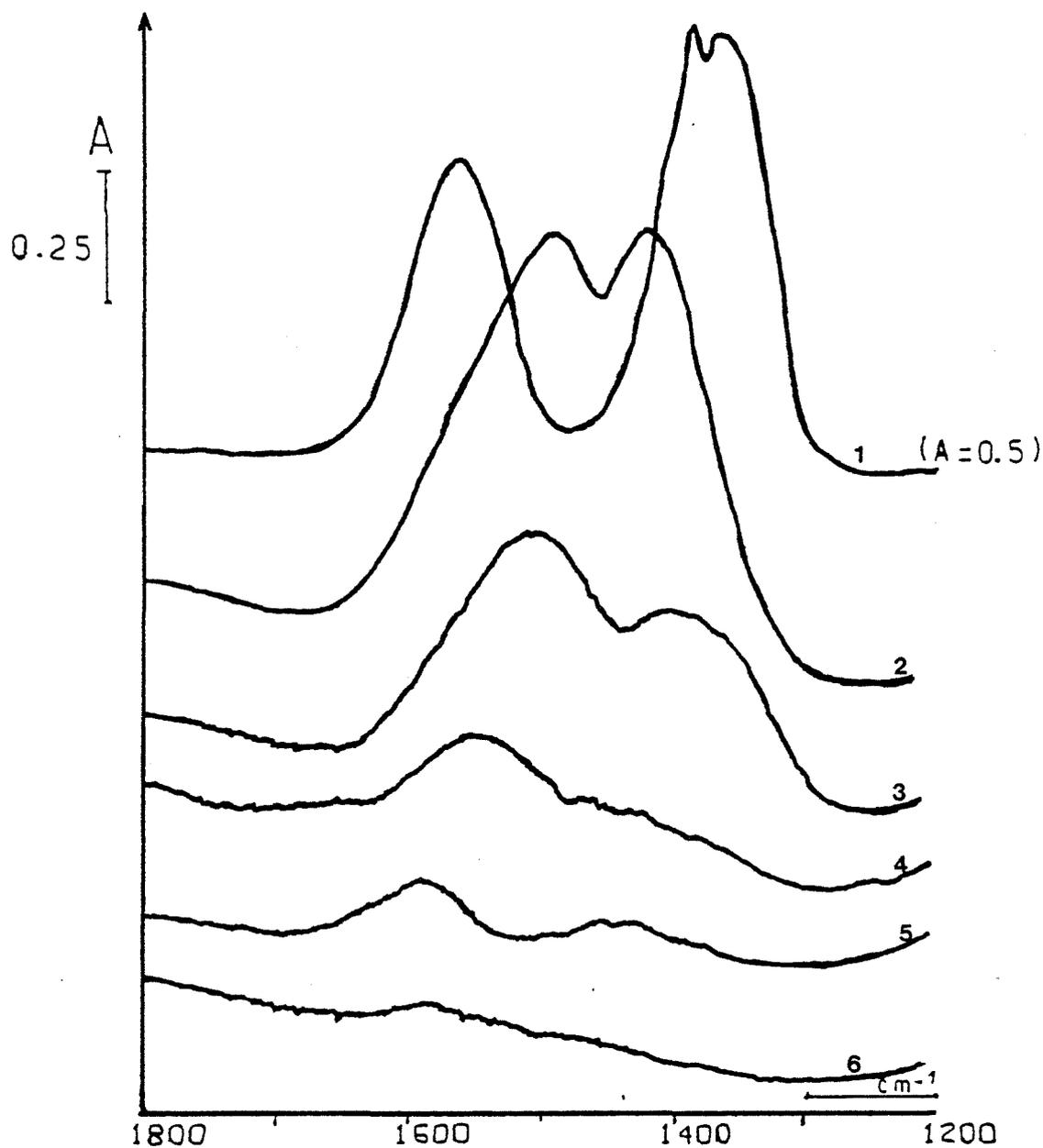


figure 20 : Spectres infrarouges, à 473K, dans la zone caractéristique des groupements carbonates, des échantillons dopés ( $2\beta = 1,5\%$ )  $K^+$  (1) ;  $Ca^{2+}$  (2) ;  $La^{3+}$  (3) ;  $Th^{4+}$  (4) ;  $Mg^{2+}$  (5) ;  $Zr^{4+}$  (6)

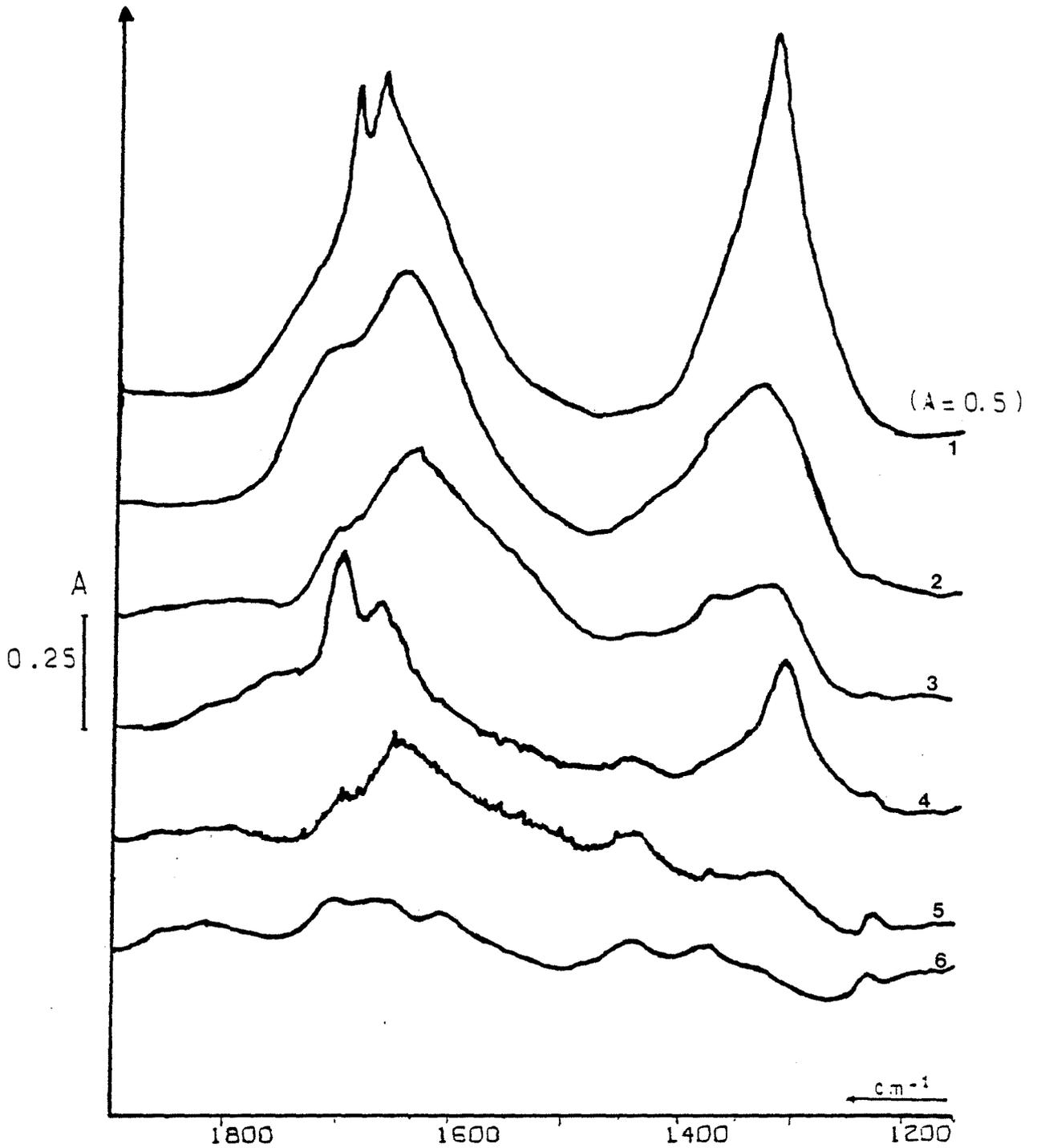


figure 21 : Recarbonation ( après dégazage à 973 K ) par introduction de dioxyde de carbone à température ambiante, des échantillons dopés ( $2\beta = 1,5\%$ )  $K^+$  (1) ;  $Ca^{2+}$  (2) ;  $La^{3+}$ (3) ;  $Zr^{4+}$  (4) ;  $Th^{4+}$  (5) ;  $Mg^{2+}$  (6)

### II.4.3) Influence de la concentration en élément étranger

La comparaison entre les différents spectres de deux échantillons dopés au lanthane avec des concentrations égales à 1,5 % et 4 % permet de faire les remarques suivantes :

- Lorsque la concentration en ions  $\text{La}^{3+}$  augmente l'intensité des bandes OH diminue. Ainsi, à 973 K la bande à  $3725 \text{ cm}^{-1}$  est à peine visible dans le cas du produit dopé à 4 % (figure 22).
- Au contraire, les bandes carbonates (avant ou après la recarbonatation) augmentent avec la quantité d'ajout (figure 23).

## III) INTERPRETATION DES RESULTATS

### III.1) Etude du système alumine/vapeur d'eau

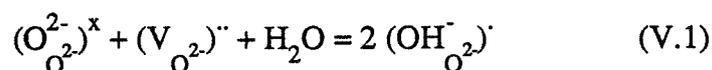
Les résultats expérimentaux précédents nous permettent de constater que l'addition de cations à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modifie les concentrations en certaines espèces constituant le matériau.

De plus, il est maintenant nécessaire de relier les deux pics de thermoluminescence, donnés sur la figure 12, à des défauts de structure de l'alumine.

Une étude récente (64) montre que les pics de thermoluminescence situés à 355 K et 423 K du dioxyde de zirconium, peuvent être reliés à la déshydroxylation du matériau, c'est-à-dire à l'existence de lacunes d'oxygène ( $(\text{V}_{\text{O}_2})''$ ) et de groupements hydroxyles ( $(\text{OH}_{\text{O}_2})'$ ). Par ailleurs, Rieke et al (69) attribuent la présence du pic à 433 K dans les alumines à des groupements du type  $\text{Al}(\text{OH})^+$  (ou  $(\text{OH}_{\text{O}_2})'$ ). D'une manière générale, le pic de thermoluminescence situé entre 413 et 423 K dans les alumines est associé au degré d'hydratation du matériau (69) (70) (71).

Ces observations concordent avec le fait que la surface du pic situé à 438 K diminue lors de l'élévation de la température du traitement thermique de l'alumine SCM 129 X.

Par ailleurs, l'équilibre d'adsorption de l'eau avec l'alumine peut s'écrire :



Lors de la déshydratation, la concentration en lacunes anioniques croît. L'augmentation de l'intensité de la surface du pic situé à 358 K avec la température du traitement thermique nous amène à poser :

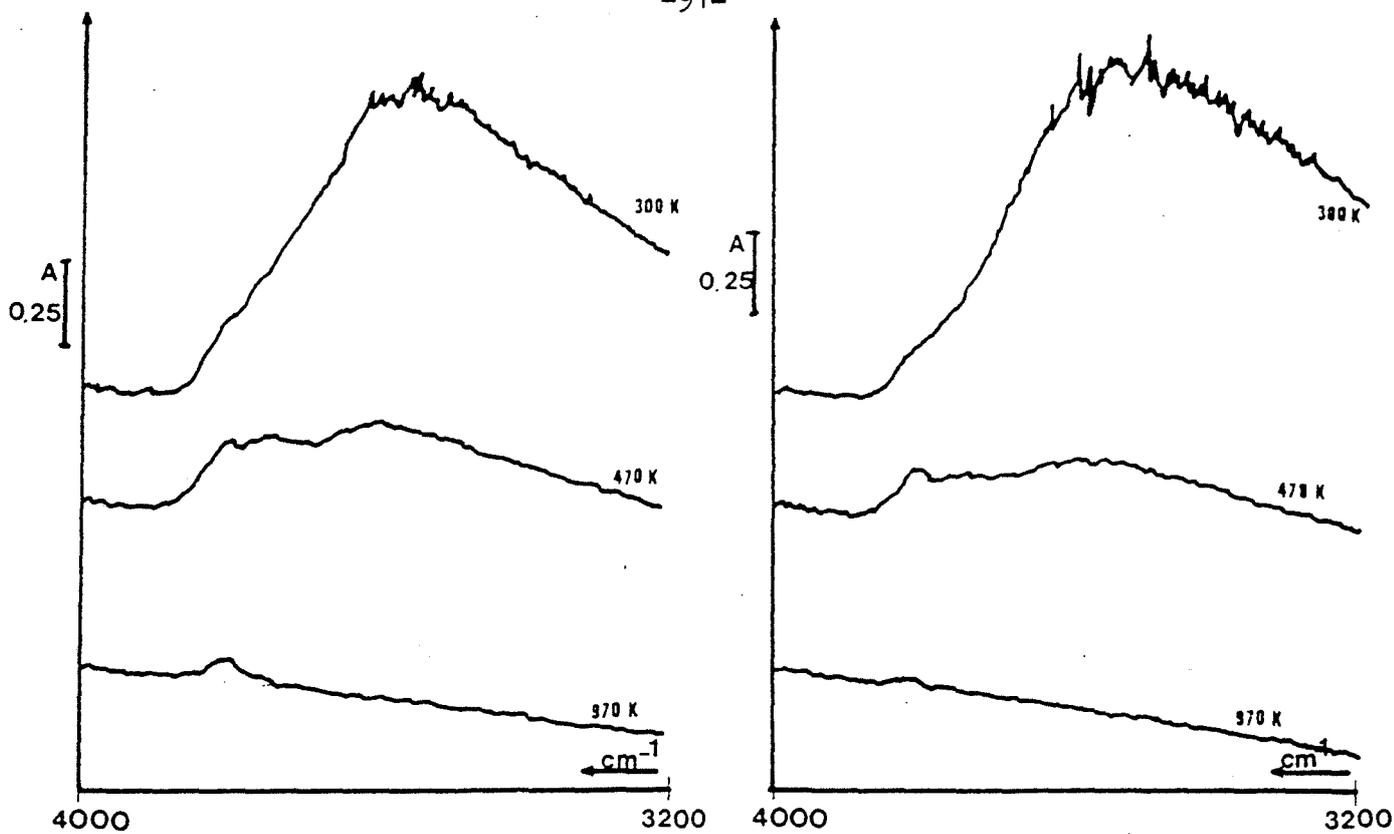


figure 22 : Spectres infrarouges, à différentes températures, dans la zone caractéristique des groupements ( OH ) , des échantillons dopés aux ions La<sup>3+</sup> avec :  $2\beta = 1,5\%$  ( à gauche ) et  $2\beta = 4\%$  ( à droite )

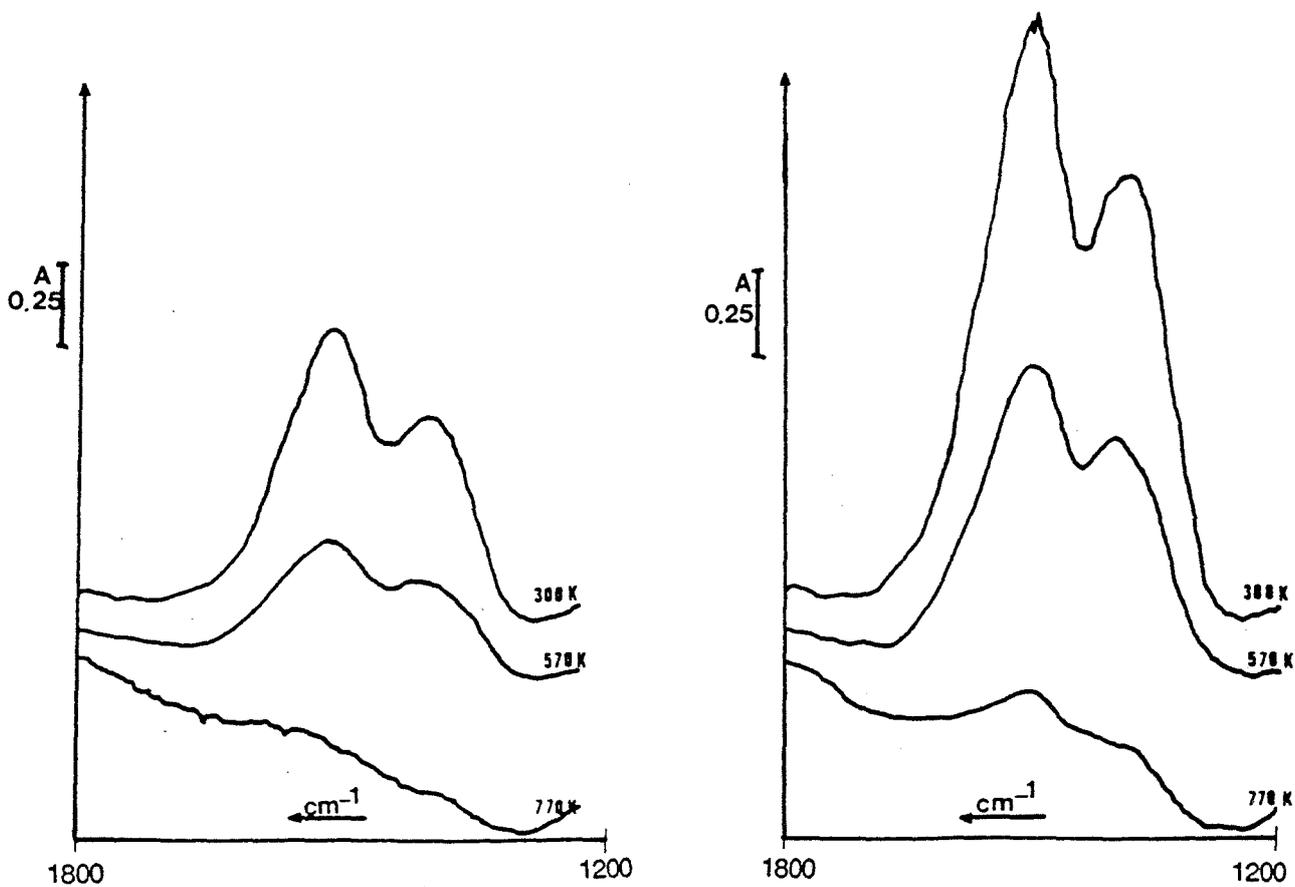


figure 23 : Spectres infrarouges à différentes températures dans la zone caractéristique des groupements carbonates, des échantillons dopés aux ions La<sup>3+</sup> avec :  $2\beta = 1,5\%$  ( à gauche ) et  $2\beta = 4\%$  ( à droite )

$$\left[ (\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{\cdot\cdot} \right] = k_1 S_1 \quad (\text{V.2})$$

$$\left[ (\text{OH}_{\text{O}^{2-}})^{\cdot} \right] = k_2 S_2 \quad (\text{V.3})$$

où  $S_1$  et  $S_2$  sont les surfaces des pics de thermoluminescence situés respectivement à 358 K et 438 K (cf. Tableau VI).

En conclusion, l'élévation de la température conduit à la déshydratation du matériau donc à une évolution des concentrations en défauts ponctuels de l'alumine de transition.

### III.2) Influence des dopants sur les concentrations en défauts

Les équations (V.2) et (V.3) du paragraphe précédent permettent de déterminer à une constante près les concentrations en défauts ponctuels : lacunes d'oxygène et ions hydroxyles de l'alumine gamma.

En reprenant les résultats du tableau VIII, il est possible de tracer (figure 24) l'évolution des concentration en défauts en fonction de la quantité d'ions  $\text{La}^{3+}$  ajoutés à l'alumine.

On constate que les concentrations en défauts diminuent au fur et à mesure que la quantité de dopants augmente.

#### *Remarques :*

- Ceci est cohérent avec les résultats du paragraphe II du chapitre 3 dans lequel nous avons montré de façon théorique, que, dans les deux cas de Brouwer issus de l'équation de neutralité électrique, les concentrations en défauts ponctuels, lacunes anioniques et groupements hydroxyles, diminuent lorsque la quantité en dopants augmente.
- On peut constater, de même, dans le tableau VII que l'addition de différents dopants modifie de façon sensible les concentrations en défauts ponctuels.

### III.3) Etude du système alumine/dioxyde de carbone

Les résultats expérimentaux du paragraphe I montrent que le dioxyde de carbone se fixe sur les ions oxygène de l'alumine pour former des groupements carbonates, la quantité fixée dépendant fortement du dopant ajouté à l'alumine gamma.

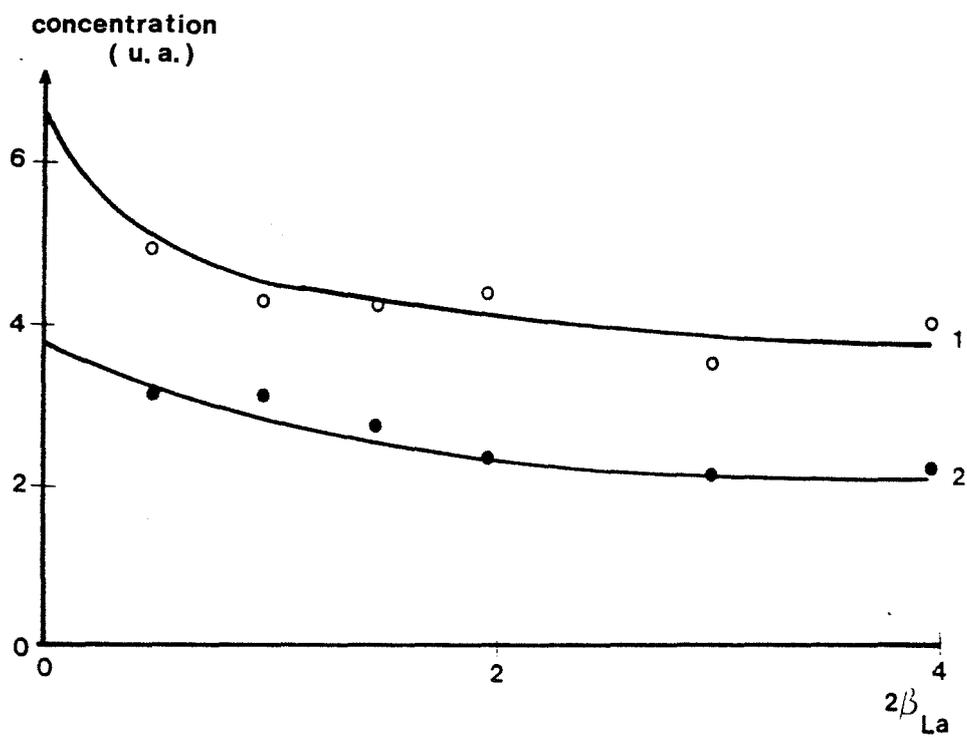


figure 24 : Influence de la teneur en ions lanthane sur les concentrations en groupements hydroxyles (1) et en lacunes anioniques (2)

Ceci montre que le caractère acide du matériau est modifié par l'addition d'éléments étrangers. Un tel résultat a déjà été mis en évidence par Montagne et al (66)(ajout de  $K_2CO_3$ ) ou par Kania et al (72) (ajouts de faibles quantités de  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $MoO_3$  ou  $MgO$ ).

Or la force acide d'un oxygène est considérée par certains auteurs (73) comme étant proportionnelle à la charge résiduelle sur l'oxygène.

En s'inspirant des travaux de Binks et al (74), cette charge peut se calculer à l'aide de l'électronégativité du cation M ( $\chi_M$ ), dans le cas de la liaison M-O par la relation :

$$q_0 = \frac{0,86}{\chi_M - 0,25}$$

En prenant  $\chi_M$  dans l'échelle de Pauling (Annexe 1), il est possible de déterminer cette valeur  $q_0$  pour les différents cations utilisés pour doper l'alumine gamma dans cette étude (Tableau IX).

Il est intéressant de remarquer que pour un cation donné, la valeur de  $q_0$  semble liée à l'intensité des bandes carbonates de la figure 19. Ainsi, un oxygène chargé plus négativement donc plus "basique" (sens que l'on donne en physico-chimie des surfaces à ce terme (73)) fixe plus facilement du dioxyde de carbone : il ne s'agit pas d'une quantité de sites d'adsorption différente mais d'une modification de la constante d'équilibre  $CO_2/Al_2O_3$ .

Cation	$q_o$
Aluminium	-0,63
Indium	-0,56
Magnésium	-0,81
Zirconium	-0,80
Thorium	-0,82
Lanthane	-1,01
Calcium	-1,15
Potassium	-1,51

Tableau IX : Valeurs de la charge résiduelle sur l'oxygène ( pour la liaison M - O )  
pour différents cations

## CONCLUSION DU CHAPITRE 5

En conclusion, les résultats de ce chapitre indiquent que l'opération de dopage modifie la réactivité de l'alumine gamma vis à vis de l'atmosphère gazeuse au contact du solide.

Ainsi, nous avons montré que l'adsorption de dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau, sur la surface de l'alumine, est fortement influencée par la nature du dopant et que les concentrations en lacunes anioniques et en groupements hydroxyles sont sensiblement diminuées par l'addition d'éléments étrangers.

Donc, connaissant certaines caractéristiques physico-chimiques de ces alumines dopées, nous allons maintenant, étudier la transformation de ces échantillons à plus haute température. Pour ceci, le chapitre suivant présentera une méthode permettant de calculer les différents avancements des transformations successives  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  des alumines.

## CHAPITRE 6

# METHODE DE CALCUL DES AVANCEMENTS DES TRANSFORMATIONS SUCCESSIVES $\gamma \longrightarrow \delta \longrightarrow \theta \longrightarrow \alpha$ DE L'ALUMINE

Les alumines de transition obtenues par traitement thermique d'hydroxydes d'aluminium sont des mélanges de différentes phases métastables qu'il est difficile de quantifier avec précision (75-77).

L'influence de certains paramètres (impuretés, atmosphère gazeuse, température...) sur l'évolution thermique de ces alumines a fait l'objet d'un grand nombre d'études (5) (61) (63) (78). Mais la plupart de ces travaux sont consacrés uniquement à la cinétique d'apparition de la phase stable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou corindon.

Pourtant, nous avons vu que les alumines de transition subissent des modifications notables avant leur transformation en corindon (10) (11) (23). Cependant, il existe peu d'informations sur les cinétiques de formation des phases intermédiaires, du fait de la difficulté de les différencier par leur spectre de diffraction des rayons X.

La méthode proposée dans cette étude permet de déterminer les fractions de chacune des phases  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenues dans un échantillon après calcination à 1378 K, puis de suivre l'avancement de chaque étape de la transformation. Nous verrons que l'analyse quantitative de ces quatre phases est possible grâce à l'étude de produits modifiés par l'addition d'éléments étrangers.

Pour ceci, nous reprendrons notre série de produits dopés : Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, In<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup> (le pourcentage atomique est égal à 1,5 % par rapport aux ions aluminium).

Les effets de l'addition d'un élément étranger sur les paramètres permettant de caractériser les différentes transformations des alumines seront donnés par comparaison au produit de référence (imprégné avec une solution d'acide nitrique).



## D) RESULTATS EXPERIMENTAUX

### I.1) Diffraction des rayons X

#### I.1.a) Identification des phases d'alumine de transition

L'identification des phases présentes dans un mélange est effectuée par diffraction des rayons X. Les spectres de référence utilisés pour déterminer qualitativement les phases  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont ceux donnés par Lippens (11). L'analyse détaillée des différents spectres montre l'existence des quatre phases distinctes  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui correspond à la séquence de transformation de l'alumine  $\gamma$  donnée par Stumpf (10).

La morphologie des particules d'alumine de transition n'évolue pratiquement pas pendant la séquence  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ . La surface spécifique diminue du fait d'une forte variation de la microporosité. Les différences entre les spectres de diffraction des phases  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$  sont dues à l'arrangement des lacunes et des cations dans le réseau cubique des atomes d'oxygène (structure spinelle) (23). On peut donc supposer que les intensités relatives des raies de diffraction ne sont pas modifiées au cours des transformations par la croissance de la phase dans certaines directions cristallines préférentielles.

Les trois phases  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$  peuvent être différenciées dans la zone des distances interréticulaires comprises entre 0,27 et 0,29 nm (Tableau X). Ainsi la phase  $\delta$  se distingue de la phase  $\gamma$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l'apparition d'un pic de diffraction à  $d_{hkl} = 0,2728$  nm. La phase  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être différenciée des autres phases par l'apparition d'un pic à  $d_{hkl} = 0,2859$  nm. Enfin si le rapport des pics à  $d_{hkl} = 0,2859$  nm et  $d_{hkl} = 0,2728$  nm est inférieur à 0,6 la phase  $\delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présente dans le mélange (11). Les figures 25 et 26 montrent les spectres typiques d'alumines constituées d'un mélange  $\gamma + \delta$  et  $\delta + \theta + \alpha$  respectivement.

#### I.1.b) Quantités d'alumines $\theta$ et $\alpha$ formées lors de la calcination à 1378 K

La méthode décrite au paragraphe III.1.2) du chapitre 4 permet de tracer pour chaque produit dopé les courbes des pourcentages de  $\theta$  et  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un échantillon en fonction du temps de calcination à 1378 K ainsi que le montrent les figures 27 et 28. Le tracé continu des courbes est réalisé à l'aide d'un programme de lissage par un polynôme. On constate qu'il existe deux types de courbes sur la figure 27 : certaines présentent un maximum (référence, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>), tandis que les autres sont constamment croissantes. La figure 28 montre que

Phase d'alumine	$d_{hkl}$ nm
$\gamma - Al_2O_3$	0,277
$\delta - Al_2O_3$	0,2728
$\theta - Al_2O_3$	} 0,2731 0,2859

Tableau X : Principaux pics de diffraction des rayons X des phases gamma,delta et théta dans la zone des distances interréticulaires comprises entre 0,27 et 0,29 nm

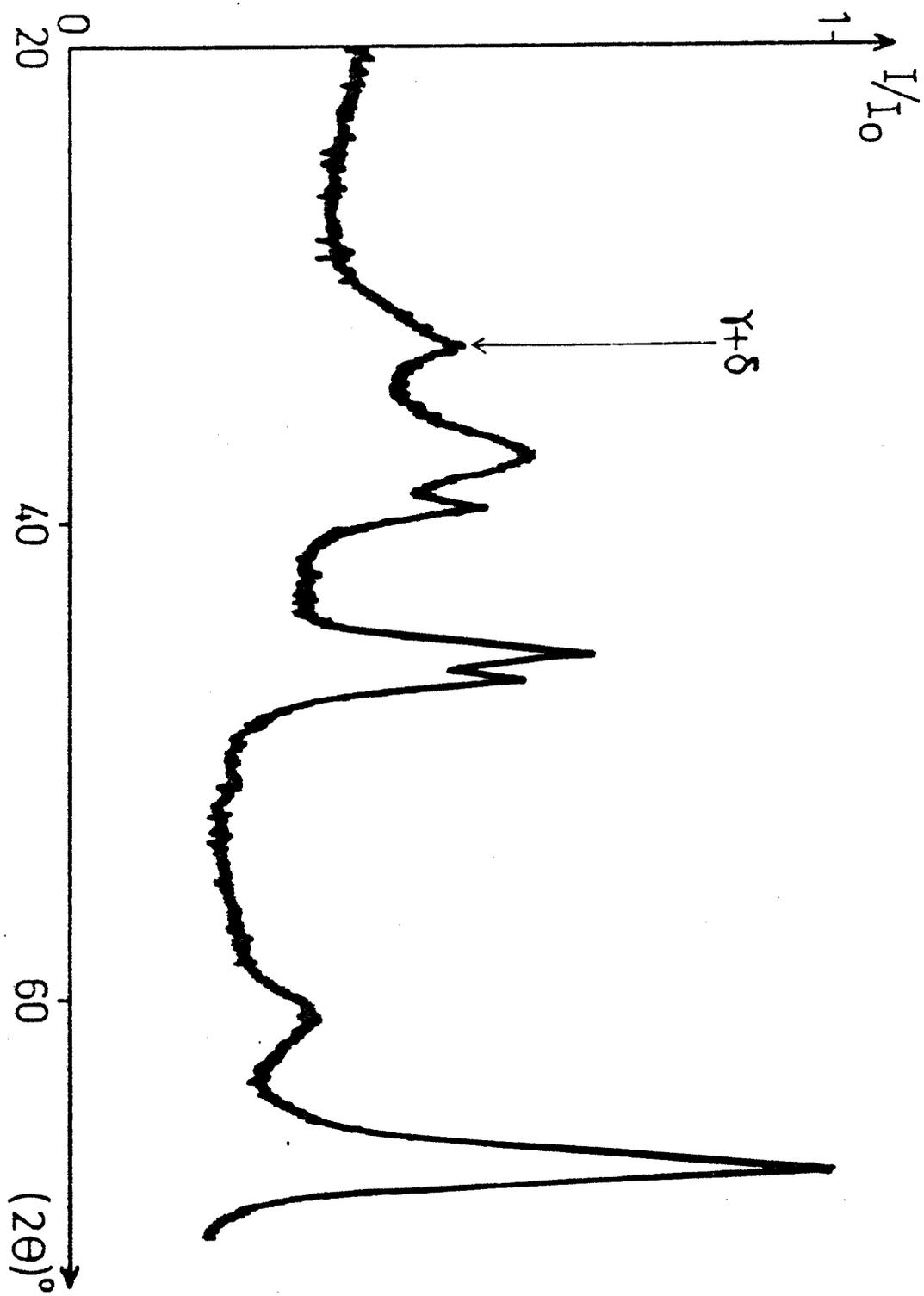


figure 25 : Spectre de diffraction des rayons X d'un mélange des phases  $\gamma$  et  $\delta$ . $\text{Al}_2\text{O}_3$

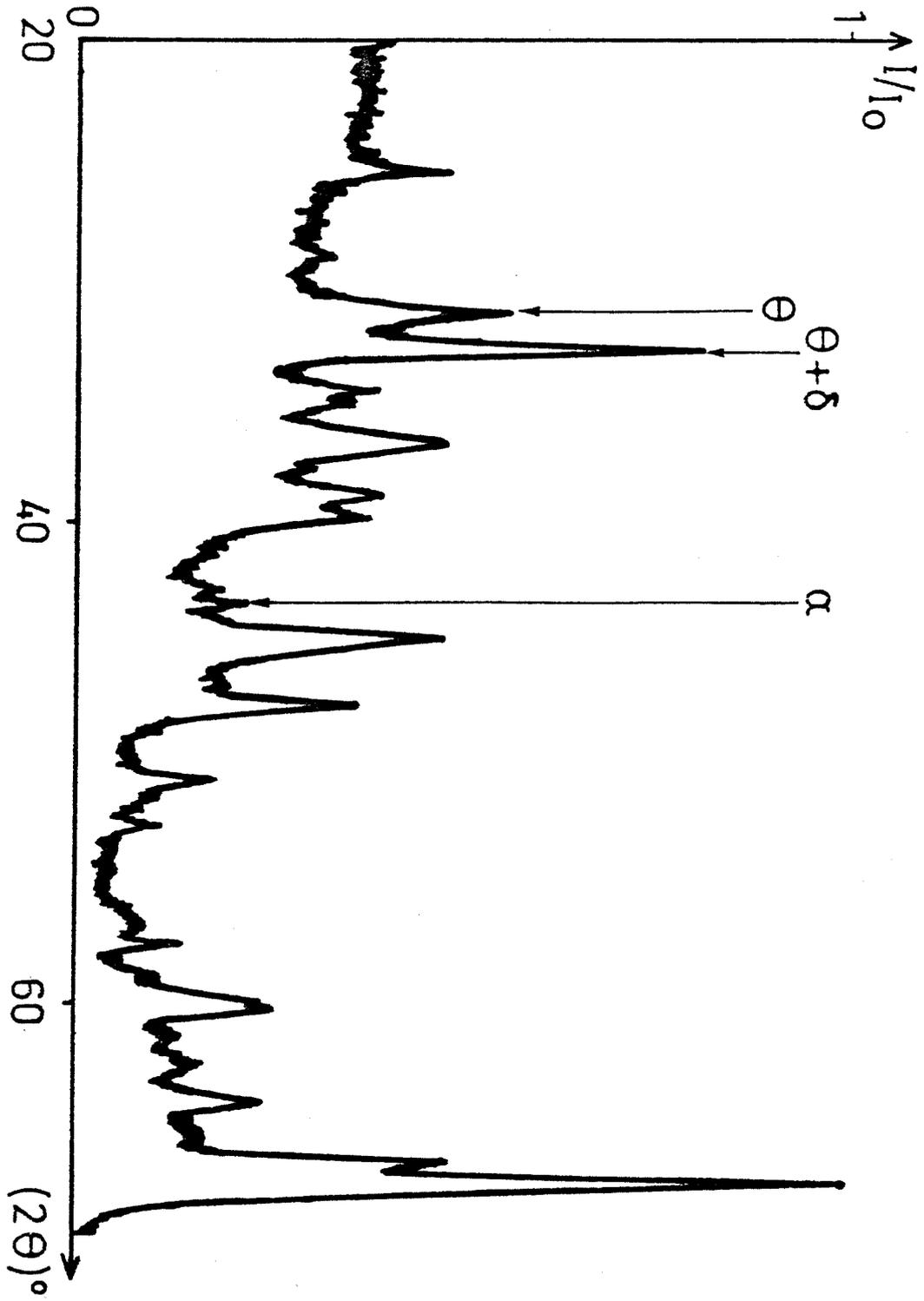


figure 26 : Spectre de diffraction des rayons X d'un mélange des phases  $\delta$  et  $\theta$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$

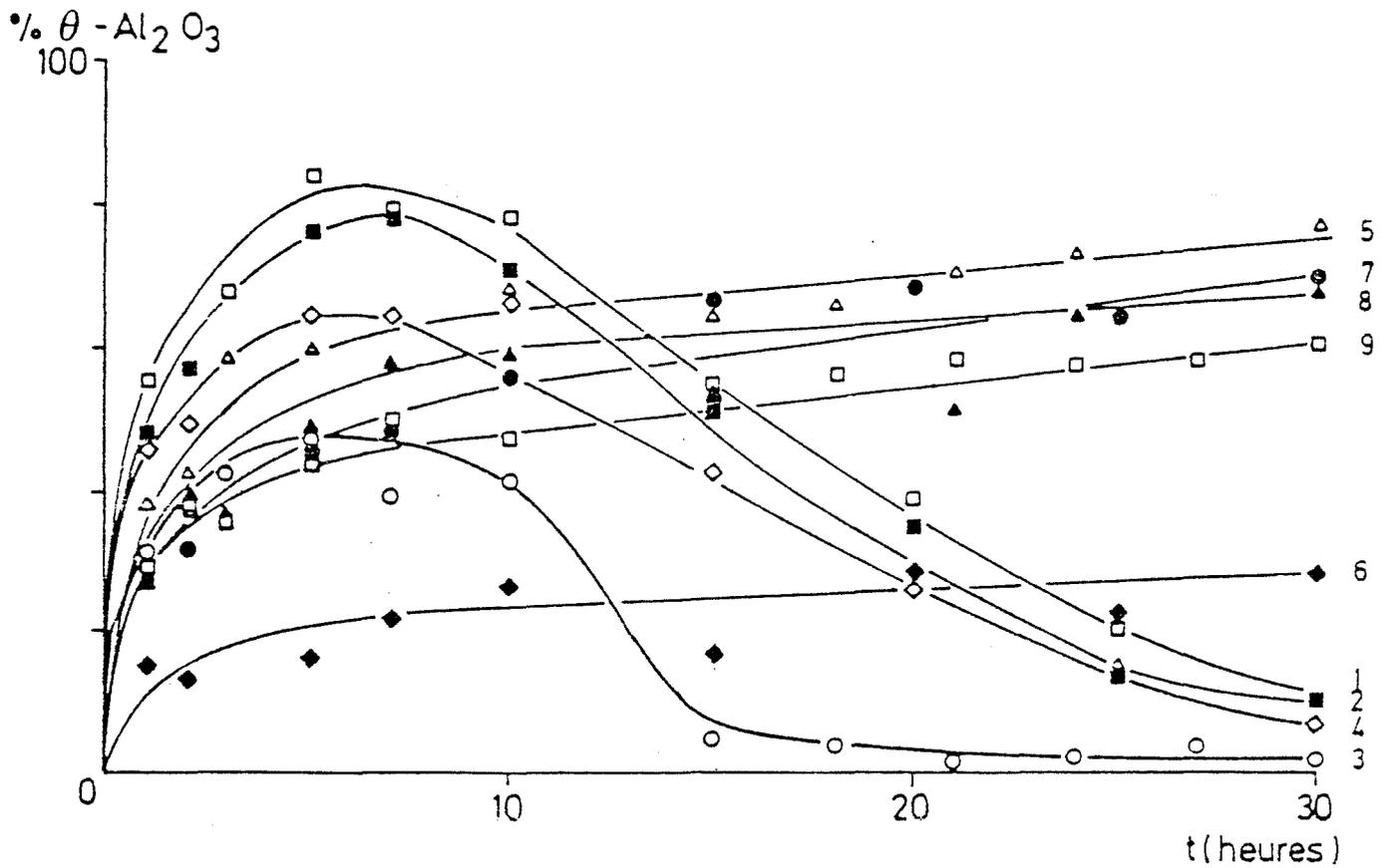


figure 27 : Quantité d'alumine  $\theta$ . $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction du temps de calcination à 1378 K

des échantillons : Référence (1) et dopés ( $2\beta = 1,5\%$ )  $\text{Al}^{3+}$  (2) ;  $\text{Mg}^{2+}$  (3) ;  
 $\text{In}^{3+}$  (4) ;  $\text{Zr}^{4+}$  (5) ;  $\text{K}^+$  (6) ;  $\text{Ca}^{2+}$  (7) ;  $\text{Th}^{4+}$  (8) ;  $\text{La}^{3+}$  (9)

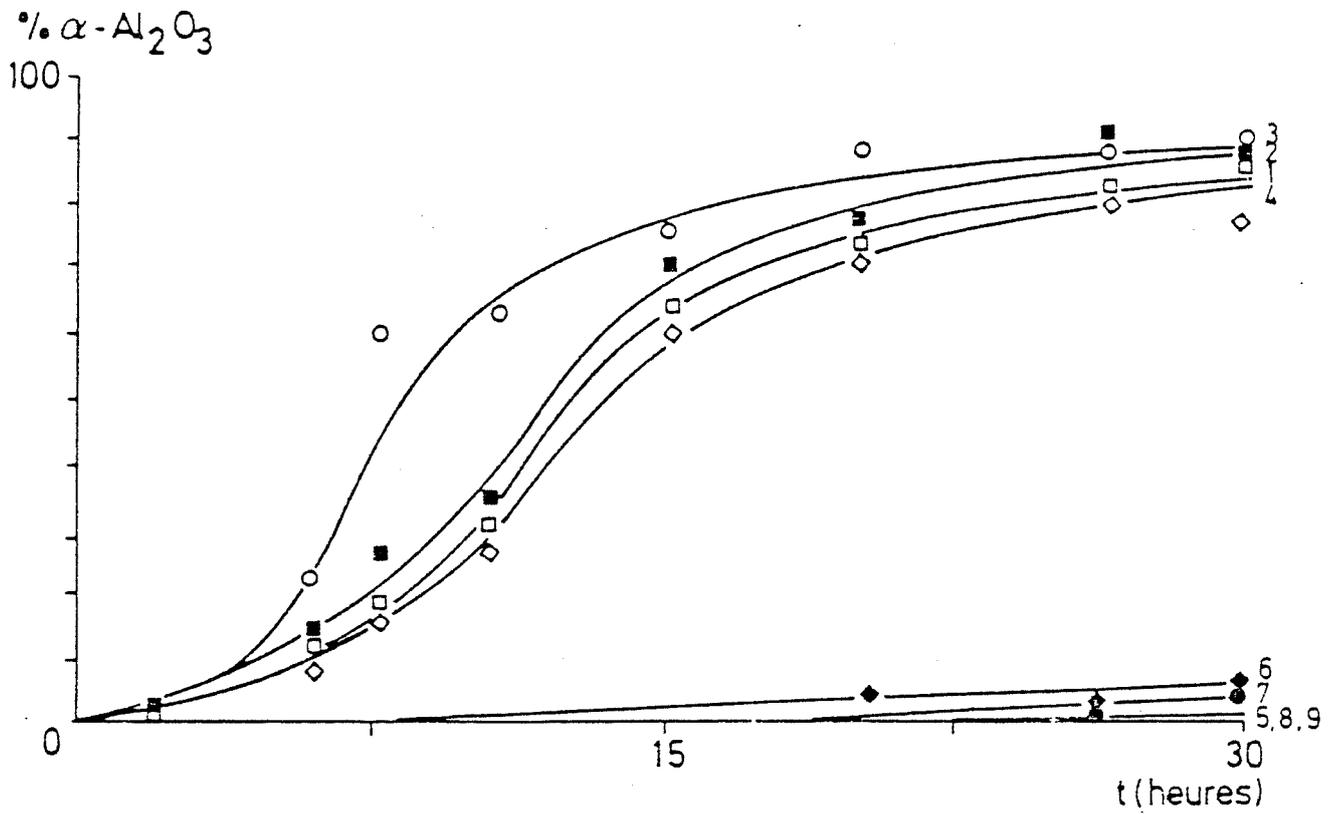


figure 28 : Quantité d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction du temps de calcination à 1378 K .

des échantillons : Référence (1) et dopés (  $2\beta = 1,5\%$  )  $\text{Al}^{3+}$  (2) ;  $\text{Mg}^{2+}$  (3) ;

$\text{In}^{3+}$  (4) ;  $\text{Zr}^{4+}$  (5) ;  $\text{K}^+$  (6) ;  $\text{Ca}^{2+}$  (7) ;  $\text{Th}^{4+}$  (8) ;  $\text{La}^{3+}$ (9)

celles qui présentent un maximum correspondent aux échantillons qui se transforment en alumine  $\alpha$  ce qui fait décroître la teneur en alumine  $\theta$  qui est alors un intermédiaire de réaction.

## I.2) Etude de la chute de surface spécifique

Les courbes de la figure 29 donnent la variation de la surface spécifique en fonction du temps de calcination à 1378 K (même tracé qu'aux figures 27 et 28). On peut observer que la chute de surface n'est pas uniquement liée à la formation de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En effet, pour certains produits dopés ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ), on obtient une surface spécifique comprise entre 50 et 70  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  après 30 heures de calcination à 1378 K alors que la quantité de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est nulle.

Ce phénomène peut aussi être visualisé par analyse thermique différentielle. Les thermogrammes reproduits à la figure 30 montrent que le pic de transformation en alumine  $\alpha$  est décalé vers les hautes températures pour le produit dopé aux ions  $\text{Zr}^{4+}$ . De plus, il apparaît un pic exothermique large dans la zone 1370-1470 K. La mesure de la surface spécifique et l'analyse par diffraction des rayons X effectuées sur des échantillons prélevés aux points A et B de la figure 30 donnent respectivement 94,7  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (phase  $\gamma$  prédominante) et 49,8  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (phase  $\theta$  prédominante).

Un mécanisme, décrivant cette chute de surface spécifique qui précède le changement de phase cristalline a été présenté dans le chapitre 2.

## II) CALCUL DES AVANCEMENTS DES DIFFERENTES TRANSFORMATIONS

### II.1) Définition

Si les nombres stoechiométriques sont égaux à 1, l'avancement  $\xi_{AB}$  d'une réaction de transformation de A en B est le rapport du nombre de moles de B formées au nombre de moles de A initiales (79). Dans le cas de deux réactions successives  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , les avancements  $\xi_{AB}$  et  $\xi_{BC}$  sont respectivement les rapports du nombre de moles de B formées au nombre de moles de A initiales et du nombre de moles de C formées au nombre de moles de B.

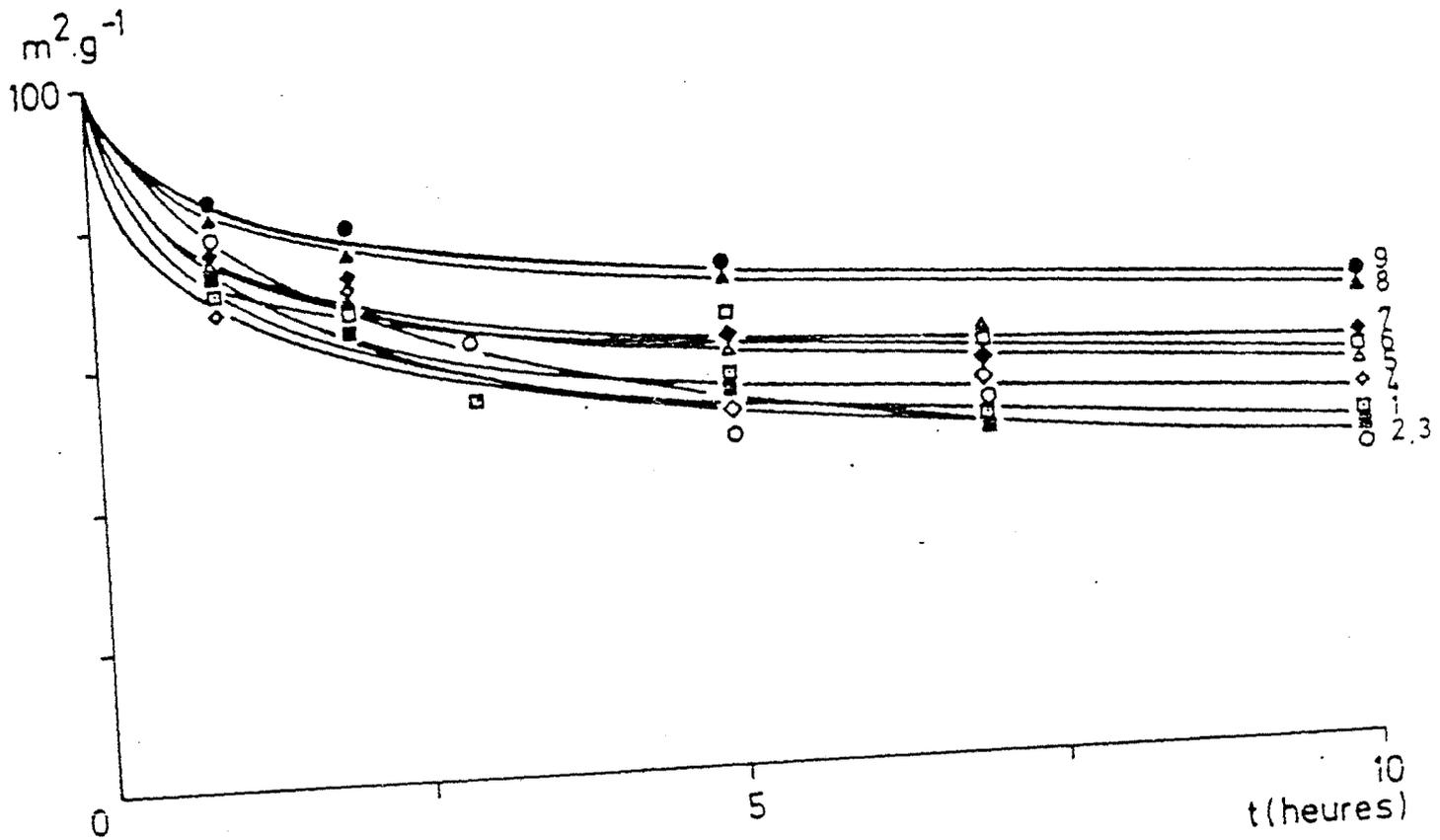


figure 29 : Surface spécifique en fonction du temps de calcination à 1378 K des échantillons : Référence (1) et dopés ( $2\beta = 1,5\%$ )  $\text{Al}^{3+}$  (2) ;  $\text{Mg}^{2+}$  (3) ;  $\text{In}^{3+}$  (4) ;  $\text{Zr}^{4+}$  (5) ;  $\text{K}^+$  (6) ;  $\text{Ca}^{2+}$  (7) ;  $\text{Th}^{4+}$  (8) ;  $\text{La}^{3+}$  (9)

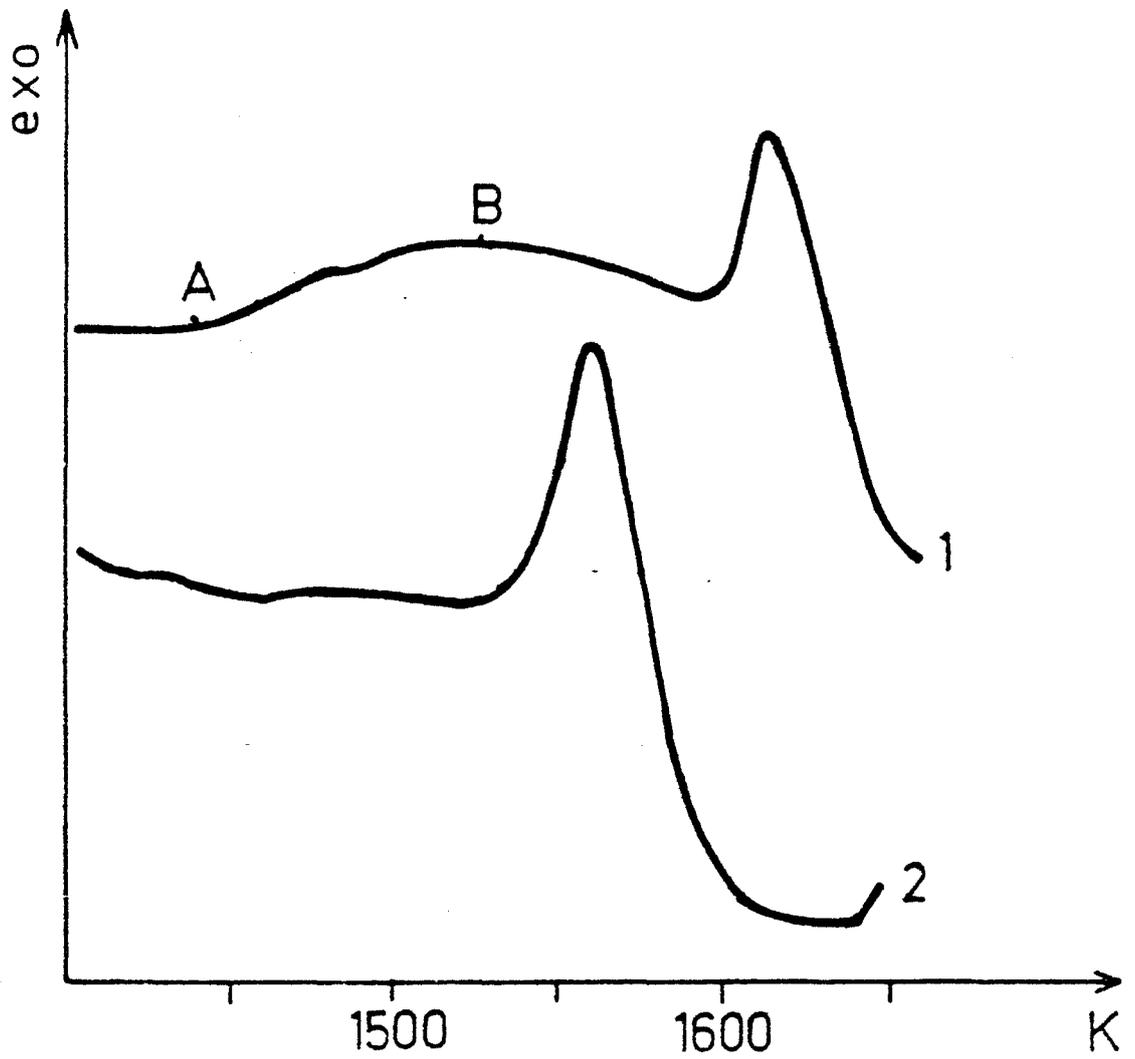


figure 30 : Thermogrammes d'analyse thermique différentielle avec : dopé  $Zr^{4+}$  1,5% (1) et Référence (2)

Mais dans ce cas, le nombre de moles de B formées par la première réaction est égal à la somme du nombre de moles de B restant dans le mélange et du nombre de moles de B utilisées dans la deuxième réaction. Par la suite on notera  $n_B$  le nombre de moles de B globalement formées par la transformation d'une mole de A en B et  $N_B$  la fraction en élément B dans le mélange ( $n_B = N_B + N_C$ ).

Dans le cas de plusieurs réactions successives  $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_i \rightarrow A_{i+1} \rightarrow \dots \rightarrow A_j$  on obtient donc :

$$n_{A_i} = N_{A_i} + N_{A_{i+1}} \dots + N_{A_j} \quad (\text{VI.1})$$

(si tous les nombres stoechiométriques sont égaux à 1).

## II.2) Transformations successives $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

L'expression du degré d'avancement de chacune des transformations  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  a été calculée à l'aide des définitions données dans le paragraphe précédent en prenant le nombre total de moles égal à 1, et reportée dans le tableau XI.

### II. 3 ) Calcul de $n_\delta$

A l'aide de la définition donnée par l'équation (VI.1) on peut écrire :

$$n_\delta = N_\delta + N_\theta + N_\alpha \quad (\text{VI.2})$$

Plaçons-nous dans le cas où la quantité d'alumine  $\alpha$  est nulle ( $N_\alpha = 0$ ) et supposons que les deux transformations  $\gamma \rightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\delta \rightarrow \theta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  soient responsables de la chute de surface spécifique observée. On peut écrire :

$$S_{\text{BET}} = S_0 - a \cdot (N_\delta + N_\theta) - b \cdot N_\theta \quad (\text{VI.3})$$

où a et b sont des constantes qui ne dépendent que de la nature de la transformation et  $S_0$  est la surface spécifique initiale. De plus, considérons les produits dopés et calcinés à différentes températures qui répondent au critère suivant :

le rapport des pics de diffraction des rayons X situés à  $d_{\text{hkl}} = 0,286$  nm et  $d_{\text{hkl}} = 0,273$  nm est égal à 0,6 c'est-à-dire que l'alumine  $\delta$  n'est pas présente dans le mélange ( $N_\delta = 0$ ). Dans ce cas  $n_\delta$  est égal à la quantité d'alumine  $\theta$  formée par la transformation de  $\delta$  en  $\theta$  donc :

$$n_\delta = N_\theta \quad (\text{VI.4})$$

Transformation	Notation	Expression
$\gamma \mapsto \delta$	$\gamma_{\delta}$	$n_{\delta}$
$\delta \mapsto \theta$	$\delta_{\theta}$	$\frac{N_{\theta} + N_{\alpha}}{100 \cdot n_{\delta}}$
$\theta \mapsto \alpha$	$\theta_{\alpha}$	$\frac{N_{\alpha}}{N_{\theta} + N_{\alpha}}$

Tableau XI : Expression du degré d'avancement de chacune des transformations successives de l'alumine

De plus, pour les produits considérés, nous avons observé qu'il existait une relation linéaire entre la surface spécifique  $S_{BET}$  et le pourcentage de la phase  $\theta$ . $Al_2O_3$  contenue dans le mélange. La droite donnée sur la figure 31 peut être représentée par l'équation suivante :

$$S_{BET} = 109,8 - 68,6 \cdot N_{\theta} \quad (VI.5)$$

Elle est déterminée, par régression linéaire, à l'aide de 17 valeurs expérimentales avec un coefficient de corrélation égal à 0,96.

A l'aide des équations (VI.3) et (VI.5) on obtient :

$$a + b = 68,6 \quad \text{et} \quad S_0 = 109,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}. \quad (VI.6) \text{ et } (VI.7)$$

Démontrons maintenant que la chute de surface spécifique due à la transformation  $\delta \rightarrow \theta$ . $Al_2O_3$  est négligeable, ce qui revient à considérer que le coefficient  $b$  est nul. Pour cela, supposons que  $b$  n'est pas nul. Alors la chute de surface spécifique qui précède la transformation en alumine  $\alpha$  ne peut être terminée que lorsque  $N_{\theta}$  devient égal à 1, ce qui donne d'après l'équation (VI.5) :

$$S_{BET} = 41,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (VI.8)$$

Considérons les résultats expérimentaux obtenus avec le produit dopé aux ions  $K^+$ , soit les courbes représentatives de la surface spécifique  $S_K$  et de la fraction d'alumine  $\theta$  dans le mélange  $N_{\theta K}$  en fonction du temps de calcination  $t$  à 1378 K (figures 27 et 29). A l'aide d'un programme informatique de lissage, on peut représenter ces courbes par les fonctions suivantes :

$$S_K = 100 \cdot (1 + 7,21 \cdot t)^{(-0,14)} \quad (VI.9)$$

$$N_{\theta K} = 100 \cdot (1 - (1 + 4,19 \cdot t)^{(-0,08)}) \quad (VI.10)$$

Dans ce cas la valeur limite de la surface donnée par l'équation (VI.8) est obtenue après 75,3 heures de calcination à 1378 K ce qui correspond à une valeur de  $N_{\theta K}$  égale à 0,37. Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse de départ ( $b \neq 0$  ou  $N_{\theta} = 1$ ). Donc le coefficient  $b$  doit être nul, ce qui conduit à la formule suivante :

$$S_{BET} = 109,8 - 68,6 \cdot (N_{\delta} + N_{\theta}) \quad (VI.11)$$

ou encore d'après la définition de  $n_{\delta}$  donnée précédemment :

$$S_{BET} = 109,8 - 68,6 \cdot n_{\delta} \quad (VI.12)$$

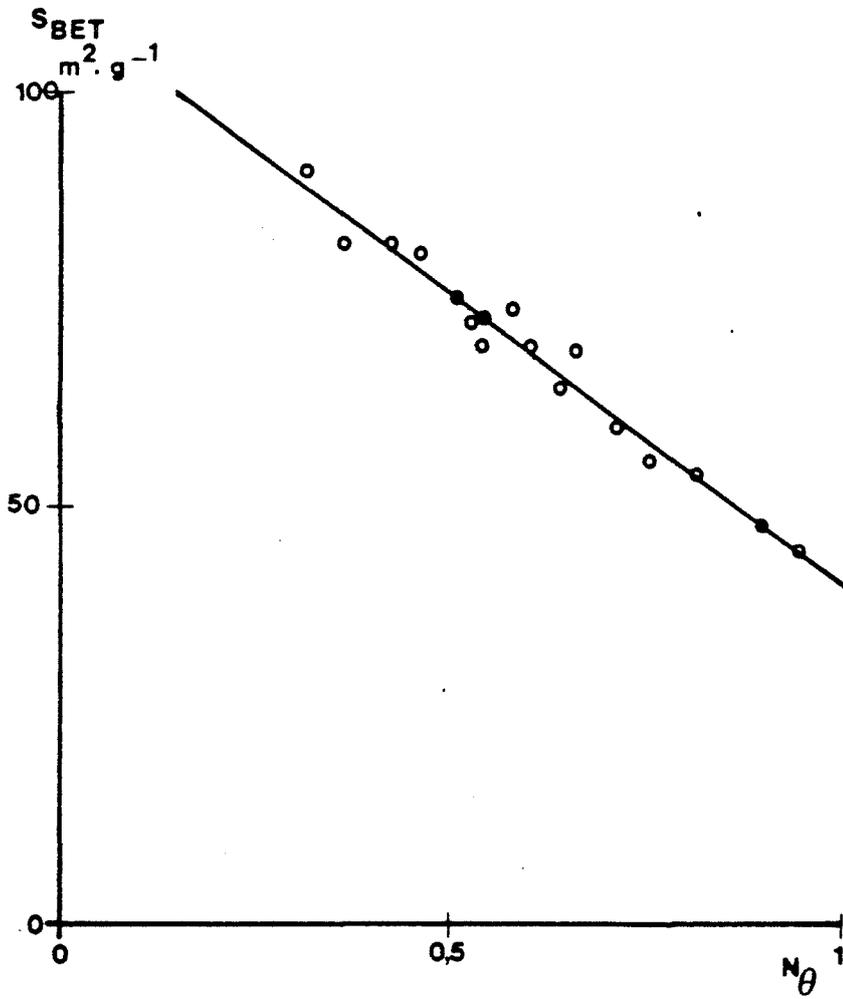


figure 31 : Variation de la surface spécifique en fonction de la quantité d'alumine  $\theta$  contenue dans un échantillon

Mais pour d'autres échantillons, la quantité d'alumine  $\alpha$  formée n'est pas nulle. Burtin (5), à partir du même produit, ainsi que d'autres auteurs (53), ont montré que la surface spécifique décroît proportionnellement à la quantité de  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée, d'où la relation :

$$S_{\text{BET}} = 110 - 68,6 \cdot n_{\delta} - c \cdot N_{\alpha} \quad (\text{VI.13})$$

où  $c$  est une constante qu'il est possible de déterminer à l'aide de la surface spécifique de l'alumine  $\alpha$  pure obtenue à cette température (15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Ainsi, la relation suivante permet de calculer  $n_{\delta}$  pour tout produit en mesurant sa surface spécifique et la quantité d'alumine  $\alpha$  :

$$n_{\delta} = 1,6 - 0,0146 \cdot S_{\text{BET}} - 0,385 \cdot N_{\alpha} \quad (\text{VI.14})$$

Ainsi, à l'aide des résultats de diffraction des rayons X et de mesure de surface spécifique, il est possible d'aboutir aux avancements de chaque transformation  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette méthode permet aussi de déterminer la quantité de chaque phase contenue dans un mélange et de représenter son évolution en fonction du temps de calcination ainsi que le montre la figure 32 (80).

#### II.4) Précision des résultats

A l'aide des valeurs des erreurs relatives de chaque mesure expérimentale on peut déterminer la précision des avancements ainsi calculés. Les valeurs des pourcentages de  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et de la surface spécifique sont obtenues avec une erreur relative respectivement de  $\pm 2 \%$ ,  $\pm 2 \%$  et  $\pm 3 \%$ . Ceci nous permet de déterminer les avancements  $\xi_{\gamma\delta}$ ,  $\xi_{\delta\theta}$  et  $\xi_{\theta\alpha}$  avec une précision respective de  $\pm 5 \%$ ,  $\pm 9 \%$  et  $\pm 6 \%$ .

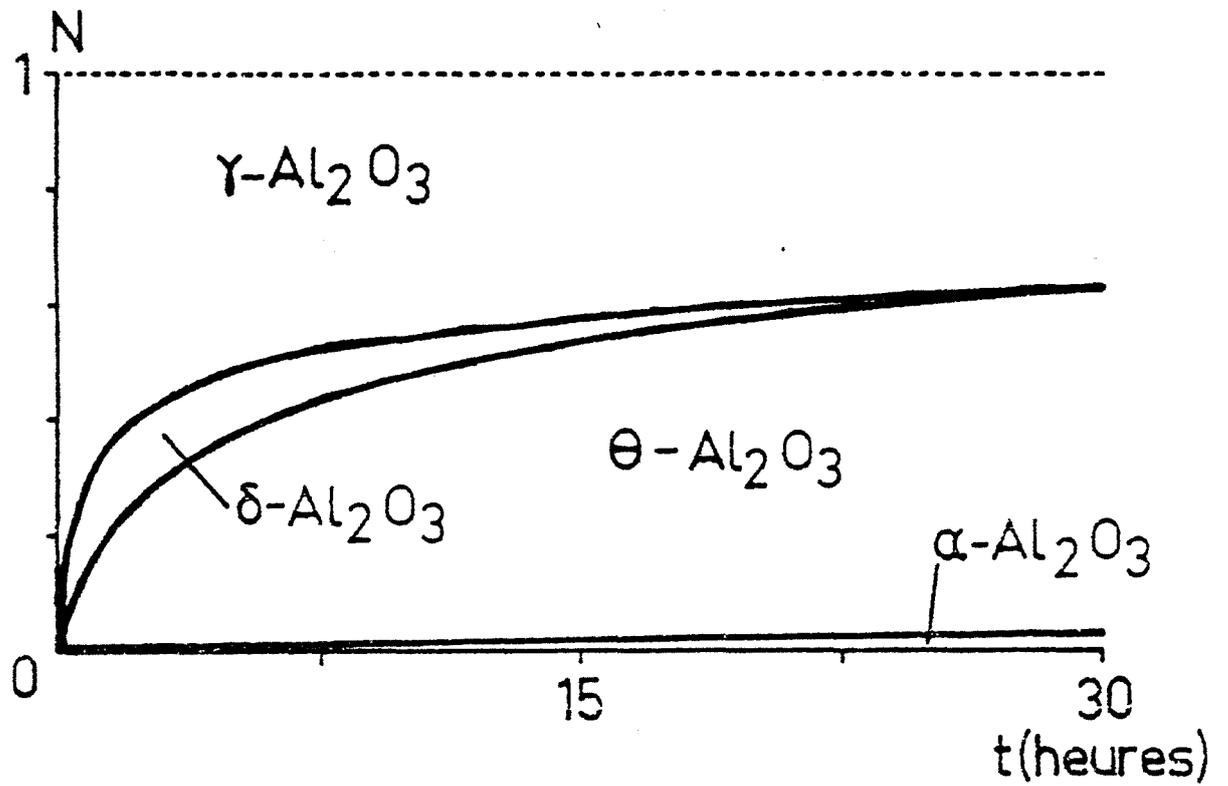


figure 32 : Diagramme représentant la quantité de chaque phase d'alumine contenue dans un mélange en fonction du temps de calcination à 1378 K

## CONCLUSION DU CHAPITRE 6

La méthode décrite dans cette étude permet de déterminer les avancements de chacune des transformations  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'aide de deux techniques expérimentales qui sont la mesure de la surface spécifique et la diffraction des rayons X.

Par ailleurs, cette étude montre qu'il existe une relation linéaire entre la chute de surface spécifique qui précède la formation de l'alumine  $\alpha$ , et la quantité d'alumine  $\delta$  formée par la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il en ressort que la surface spécifique reste constante lors de la transformation  $\delta \rightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le mécanisme décrit dans le paragraphe II chapitre 3 permet d'exprimer la vitesse de frittage initial d'une alumine dopée (ou pure) en fonction de différentes constantes d'équilibre, de la pression de vapeur d'eau et de la quantité d'élément étranger ajouté au matériau sous la forme :

$$V = - \frac{dS}{dt} = A' P_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha f(\beta) \quad (\text{VI.15})$$

Mais puisqu'il existe une relation linéaire entre l'avancement de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  et la chute de surface spécifique précédant le changement de phase cristalline, on peut écrire :

$$\frac{dS}{dt} = - B \frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} \quad (\text{VI.16})$$

donc il vient :

$$\frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} = A P_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha f(\beta) \quad (\text{VI.17})$$

Ainsi l'influence de différents paramètres (impuretés, atmosphère gazeuse) sur la vitesse de chute de surface spécifique d'une alumine sans changement de phase en alumine alpha peut se déterminer par la comparaison des dérivées par rapport au temps des avancements  $\xi_{\gamma\delta}$  de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## CHAPITRE 7

### ETUDE DE LA TRANSFORMATION $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$

La méthode proposée dans le chapitre précédent permet de déterminer, à l'aide de deux techniques expérimentales, les avancements de chacune des transformations successives  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  et en particulier  $\xi_{\gamma\delta}$  celui de  $\gamma \rightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Il est possible d'étudier maintenant l'influence de divers paramètres extérieurs sur cette transformation. Dans cette optique nous allons diviser ce chapitre en plusieurs parties nous permettant de mettre en évidence l'effet sur cette transformation de :

- l'addition d'éléments étrangers (différents cations à concentrations variables)
- la pression partielle de vapeur d'eau
- la pression partielle d'oxygène gazeux
- la pression partielle de dioxyde de carbone gazeux.

A l'aide de ces résultats expérimentaux, nous essayerons de déterminer pour chaque échantillon, l'étape limitante du mécanisme de frittage initial décrit dans le chapitre 2 pour une alumine pure ou dopée.



## I) RESULTATS EXPERIMENTAUX

### I.1) Exploitation des résultats

Les courbes donnant l'avancement  $\xi_{\gamma\delta}$  en fonction du temps de calcination isotherme (t) sont données sous la forme :

$$\xi_{\gamma\delta} = A - (1 + B.t)^{-n} \quad (\text{VII.1})$$

Par ailleurs, nous avons vu que  $\xi_{\gamma\delta}$  pouvait se déterminer expérimentalement par :

$$\xi_{\gamma\delta} = 1,6 - 0,0146 S_{\text{BET}} - 0,385 N_{\alpha} \quad (\text{VII.2})$$

Pour tous les produits initiaux (avant ou après avoir subis l'opération de dopage) la surface spécifique mesurée est égale à  $102,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $\pm 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ce qui nous amène à :

$$(\xi_{\gamma\delta})_{t=0} \approx 0,1$$

Donc, les courbes représentatives de l'avancement  $\xi_{\gamma\delta}$  seront paramétrées à l'aide de l'équation :

$$\xi_{\gamma\delta} = 1,1 - (1 + B.t)^{-n} \quad (\text{VII.3})$$

Un programme informatique de lissage permet de déterminer dans chaque cas, les valeurs de B et n.

Cette représentation mathématique de  $\xi_{\gamma\delta}$  a été choisie car elle permet de calculer de façon simple la vitesse de transformation  $d\xi_{\gamma\delta}/dt$  en fonction de  $\xi_{\gamma\delta}$  sous la forme :

$$\frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} = n.B. (1,1 - \xi_{\gamma\delta})^{\frac{n+1}{n}} \quad (\text{VII.4})$$

De plus, nous avons vu que :

$$\frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} = A \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_1} f(\beta) \quad (\text{VII.5})$$

A avancement constant, il sera donc aisé de comparer l'influence des paramètres extérieurs sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Remarque :*

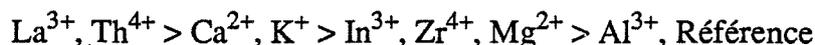
A l'aide des résultats expérimentaux, la mise en équation des courbes représentatives de la chute de la surface spécifique et des quantités des phases  $\theta$  et  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet aussi d'obtenir directement l'ensemble des points  $\xi_{\gamma\delta}$  tels que :

$$\xi_{\gamma\delta} = 1,1 - (1 + B.t)^{-n}$$

I.2) Influence de l'addition de cations

Le premier résultat concerne l'influence de l'addition de différents éléments étrangers (de concentration fixée à 1,5 %) sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors d'une calcination sous air à 1378 K. Les mesures de surface spécifique et d'intensités de pics de diffraction des rayons X, données sur les figures 27, 28 et 29 nous permettent de tracer, sur la figure 33, l'avancement  $\xi_{\gamma\delta}$  en fonction du temps de calcination isotherme.

On peut remarquer que les dopants peuvent être séparés en plusieurs groupes selon l'importance de leur effet ralentisseur par rapport au produit de Référence (et dopé Al<sup>3+</sup>) soit par ordre décroissant :



Il est intéressant, alors de faire varier la concentration en éléments étrangers pour savoir si cet ordre est conservé quelle que soit la quantité d'ajouts introduits. Les figures 34 à 37 donnent, respectivement, l'influence de l'addition de La<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Ga<sup>3+</sup>, sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Plus clairement, on peut représenter sur les figures 38 et 39 (à deux avancements 0,4 et 0,6) les vitesses de transformations de ces alumines dopées en fonction de la quantité d'ajouts introduits.

Il apparait que :

- Les courbes représentatives des produits dopés aux ions La<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup> passent par un extrémum qui correspond, pour chaque dopant, à l'effet ralentisseur maximal sur la chute de surface spécifique des alumines de transition. De plus, à fortes concentrations, l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons, fait apparaître l'existence d'une phase d'oxyde (simple ou mixte) faisant intervenir l'élément dopant. Pour chacun des cations utilisés dans cette étude les oxydes formés aux cours de la calcination sont répertoriés dans le tableau XII.
- La courbe représentative des résultats obtenus par dopage au Ga<sup>3+</sup> est constamment décroissante. De plus, aucune phase (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou GaAlO<sub>3</sub>) n'apparaît à l'analyse même pour des concentrations élevées.

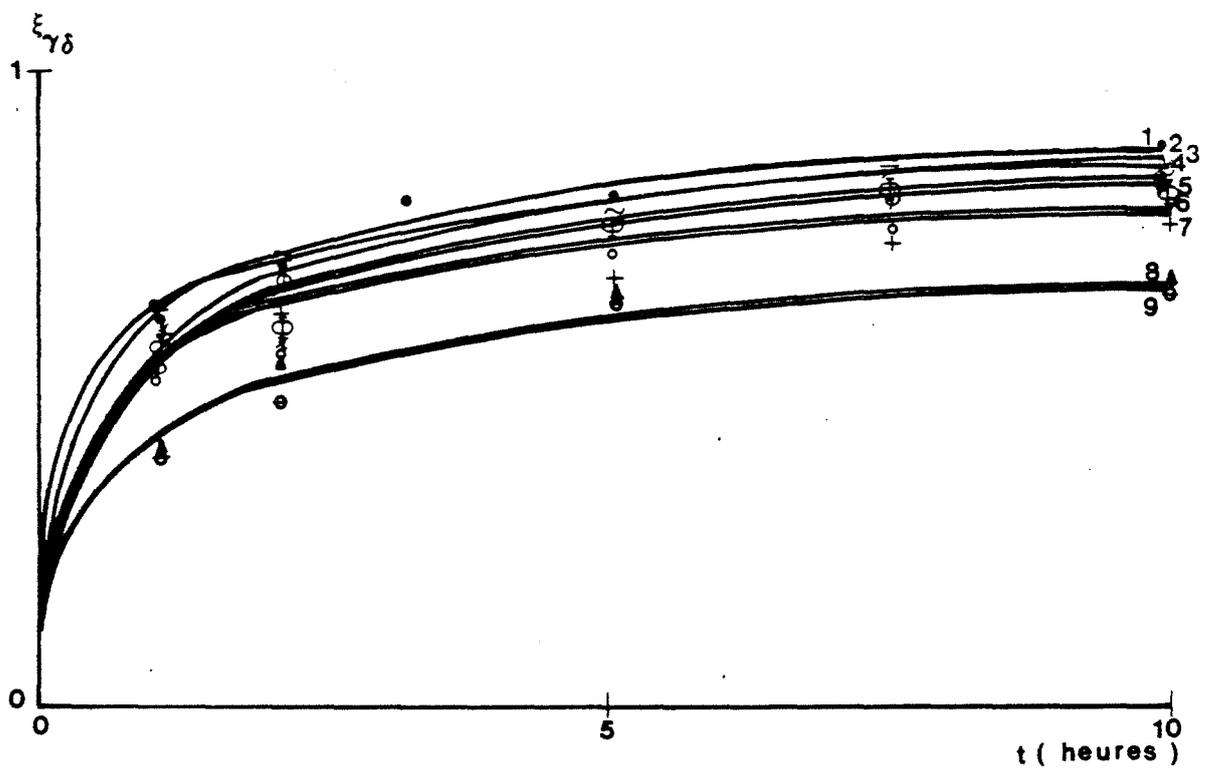


figure 33 : Influence de l'addition de cations ( à concentration constante  $2\beta = 1,5\%$  )

sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des aluminés lors d'une calcination

sous air à 1378 K avec : (1) Référence ; (2)  $\text{Al}^{3+}$  ; (3)  $\text{Mg}^{2+}$  ; (4)  $\text{In}^{3+}$  ;

(5)  $\text{Zr}^{4+}$  ; (6)  $\text{K}^+$  ; (7)  $\text{Ca}^{2+}$  ; (8)  $\text{Th}^{4+}$  ; (9)  $\text{La}^{3+}$

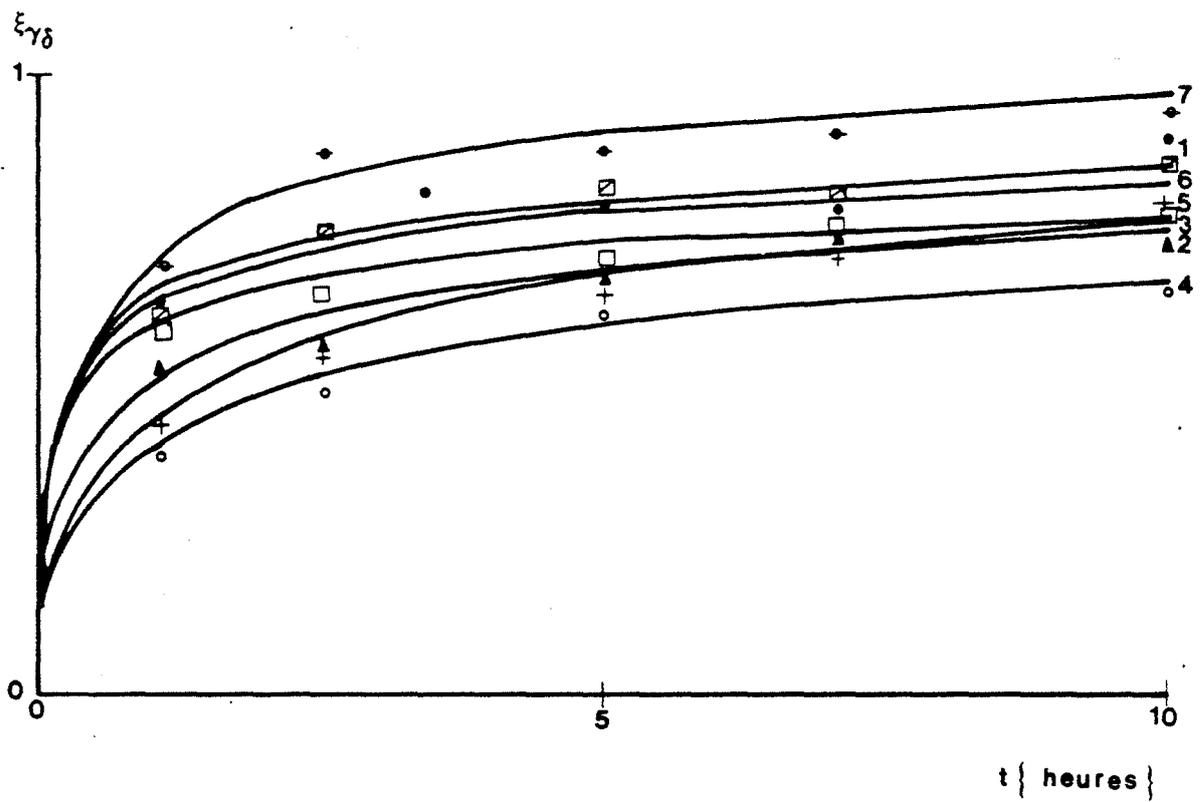


figure 34 : Influence de l'addition d'ions  $\text{La}^{3+}$  à différentes concentrations sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  des aluminés lors d'une calcination sous air à 1378 K avec : Référence (1) et  $2\beta = 0,5\%$  (2) ; 1% (3) ; 1,5% (4) ; 2% (5) ; 3% (6) ; 4% (7)

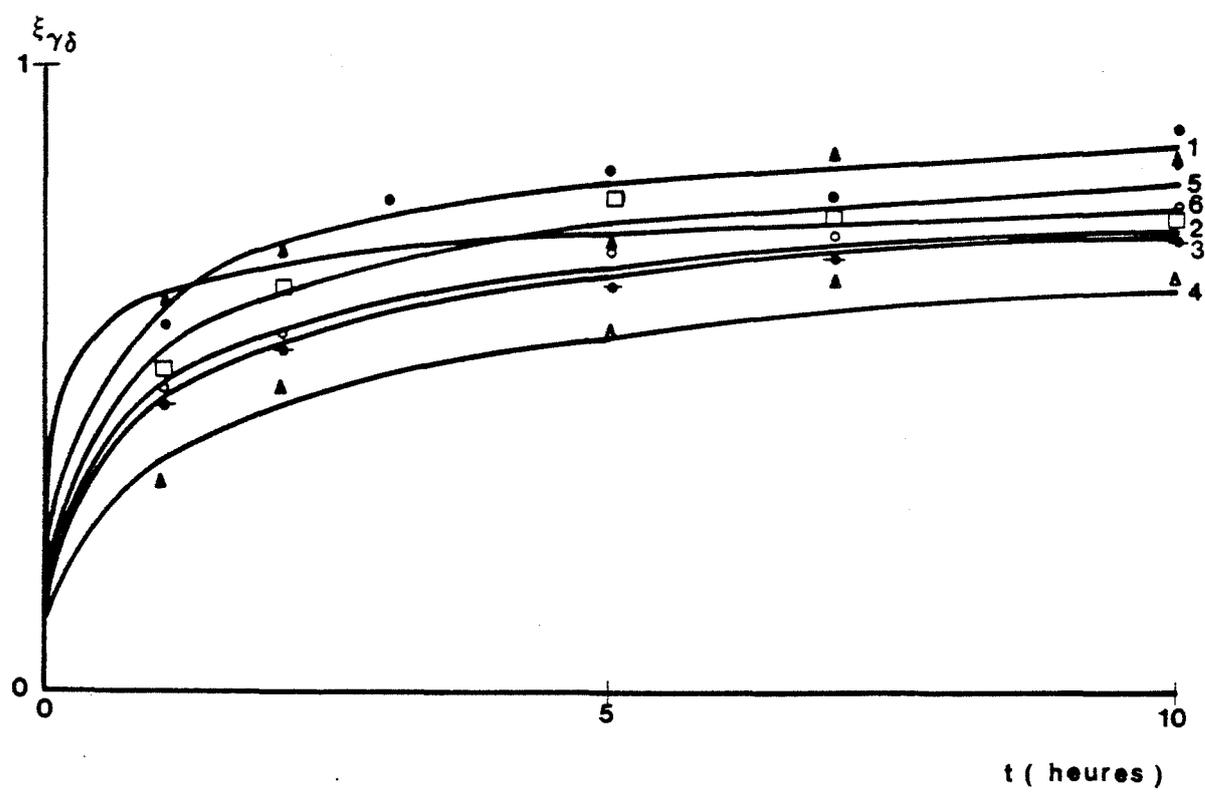


figure 35 : Influence de l'addition d'ions  $\text{Th}^{4+}$  à différentes concentrations sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination sous air à 1378 K avec : Référence (1) et  $2\beta = 0,5\%$  (2) ; 1% (3) ; 1,5% (4) ; 2% (5) ; 3% (6)

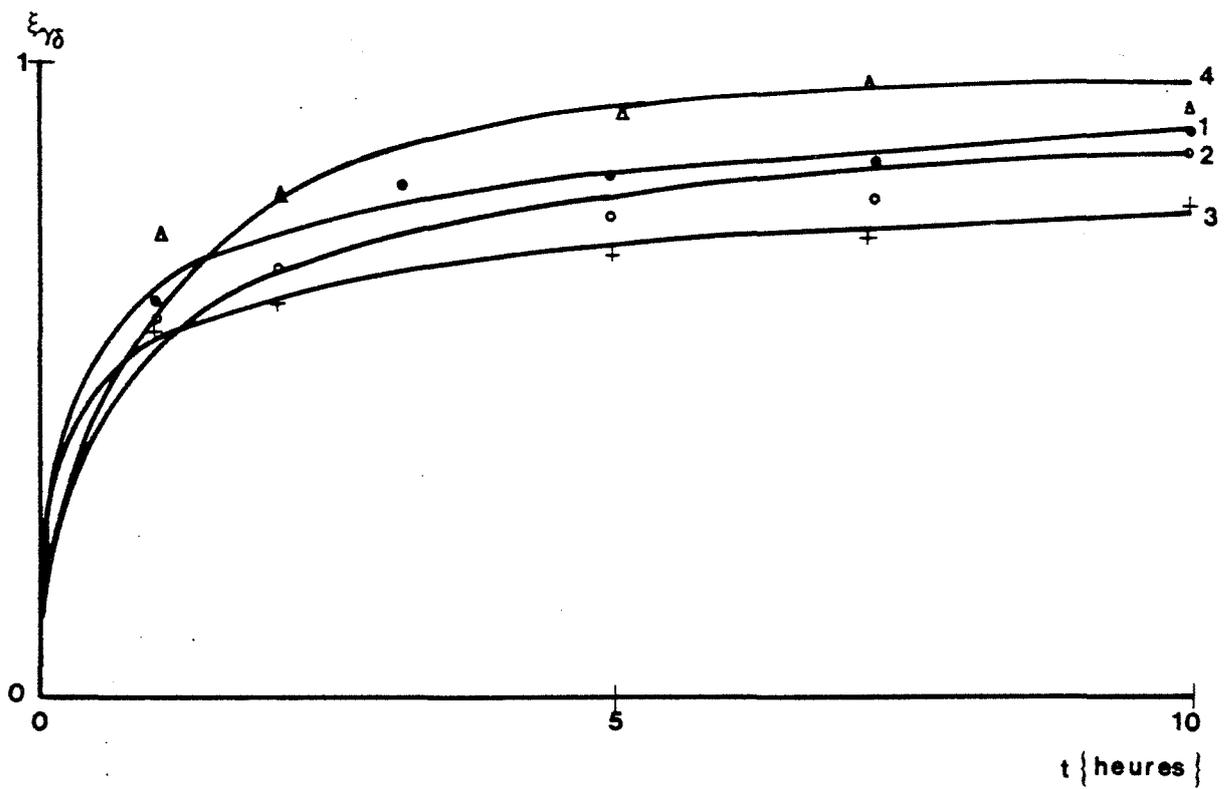


figure 36 : Influence de l'addition d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  à différentes concentrations sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination sous air à 1378 K avec : Référence (1) et  $2\beta = 0,5\%$  (2) ;  $1,5\%$  (3) ;  $5\%$  (4) ;

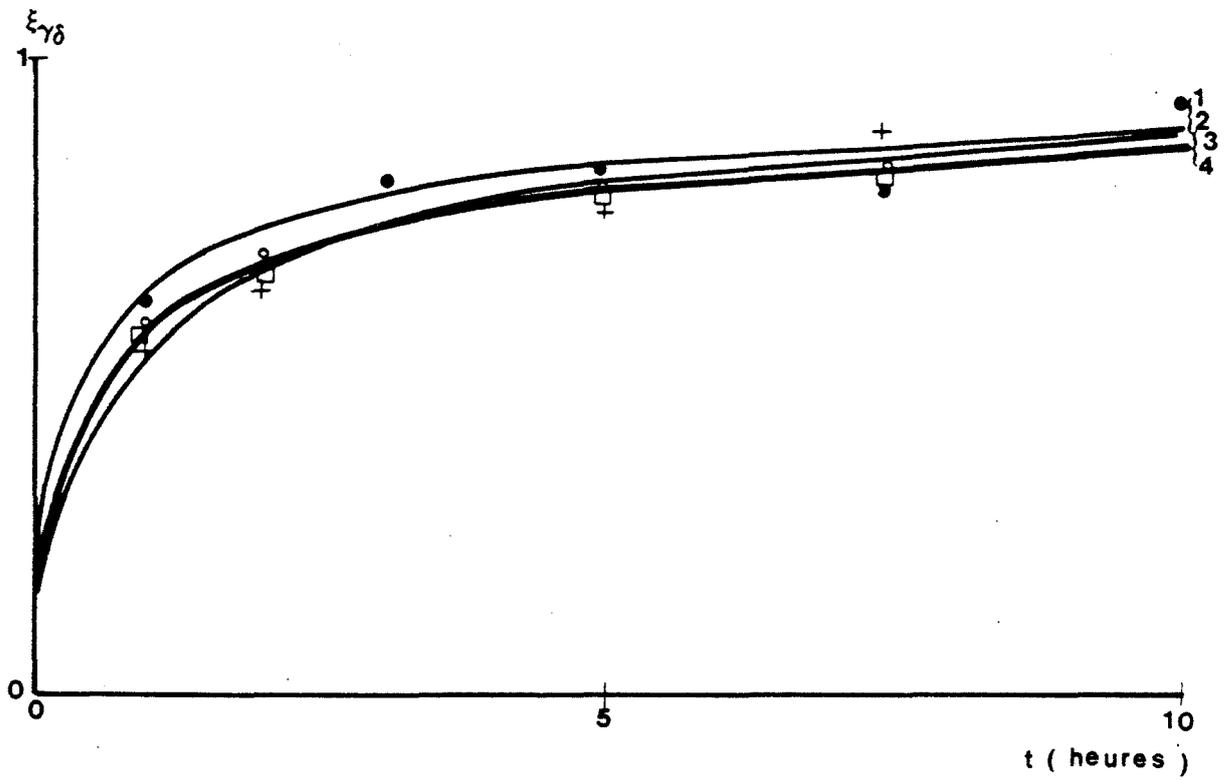


figure 37 : Influence de l'addition d'ions  $\text{Ga}^{3+}$  à différentes concentrations sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination sous air à 1378 K avec : Référence (1) et  $2\beta = 1\%$  (2) ;  $2\beta = 2\%$  (3) ;  $2\beta = 4\%$  (4)

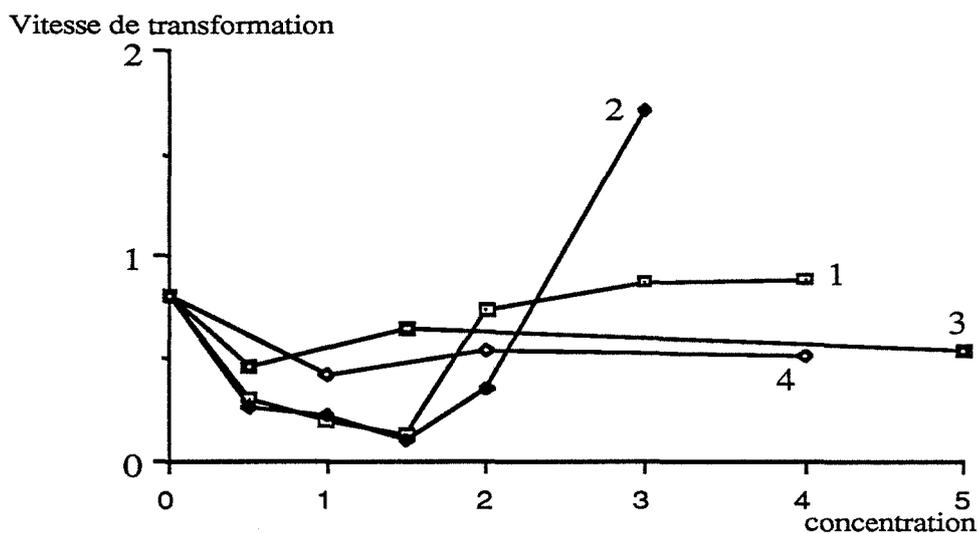


figure 38 : Influence de la quantité d'éléments étrangers sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  lors d'une calcination sous air ( degré d'avancement

$\xi_{\gamma\delta} = 0,4$  ) avec : dopé  $\text{La}^{3+}$  (1) ;  $\text{Th}^{4+}$  (2) ;  $\text{Ca}^{2+}$  (3) ;  $\text{Ga}^{3+}$  (4)

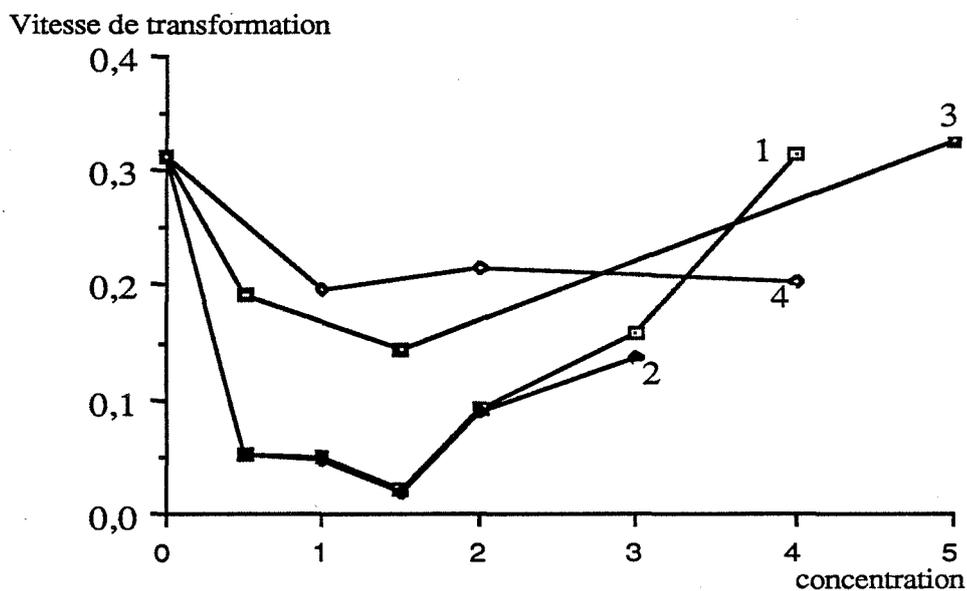


figure 39 : Influence de la quantité d'éléments étrangers sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  lors d'une calcination sous air ( degré d'avancement

$\xi_{\gamma\delta} = 0,6$  ) avec : dopé  $\text{La}^{3+}$  (1) ;  $\text{Th}^{4+}$  (2) ;  $\text{Ca}^{2+}$  (3) ;  $\text{Ga}^{3+}$  (4)

Cation introduit	Oxyde formé
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg Al}_2 \text{O}_4$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca Al}_2 \text{O}_7$
$\text{K}^+$	$\text{K Al}_5 \text{O}_8$
$\text{La}^{3+}$	$\text{La Al O}_3$
$\text{In}^{3+}$	$\text{In}_2 \text{O}_3$
$\text{Th}^{4+}$	$\text{Th O}_2$
$\text{Zr}^{4+}$	$\text{Zr O}_2$

Tableau XII : Oxydes formés avec les cations introduits  
lors du dopage, au cours des calcinations  
à 1378 K

*Remarque* : l'existence d'un extrémum sur les courbes des figures 38 et 39, très important dans l'utilisation des alumines de transition comme support de catalyseur, a été mis en évidence récemment par Oudet [88] dans le cas du dopage aux ions lanthanes.

Nous allons maintenant, nous placer dans la partie descendante de la courbe donnant la vitesse en fonction de la concentration (c'est-à-dire à une concentration faible 0,5 %) et étudier de la même façon l'influence de l'addition de différents dopants sur la cinétique d'apparition de la phase  $\delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais en contrôlant les conditions de calcination, c'est-à-dire la composition de l'atmosphère de traitement thermique.

La figure 40 donne l'effet de divers éléments étrangers (K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup>) sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec la composition suivante :

- pression partielle de vapeur d'eau : 267 Pa
- pression partielle d'oxygène gazeux : 13 300 Pa
- pression partielle de dioxyde de carbone gazeux : 13 300 Pa

Par comparaison au produit de référence, il apparait que les dopants peuvent être séparés en plusieurs groupes selon leur effet sur la formation de  $\delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

- La<sup>3+</sup> : fortement ralentisseur
- Th<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> : assez fortement ralentisseur
- Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> : faiblement ralentisseur
- K<sup>+</sup> : accélérateur

Par ailleurs, contrairement au traitement thermique sous air, la calcination sous mélange des gaz définis précédemment permet de révéler l'effet accélérateur dû au dopage de l'alumine  $\gamma$  par des ions K<sup>+</sup>.

Dans les mêmes conditions expérimentales, nous allons maintenant étudier l'influence de la quantité de cations sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figure 41 donne l'effet des ions La<sup>3+</sup> sur la cinétique d'apparition de la phase  $\delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à différentes concentrations.

La méthode décrite dans le paragraphe I de ce chapitre permet de tracer la vitesse de transformation  $d\xi_{\gamma\delta}/dt$  en fonction de la concentration en cations ajoutés pour différents avancements. Les figures 42 et 43 montrent dans ces conditions expérimentales, des courbes d'allures identiques à celles tracées, dans le cas de calcinations sous air, sur les figures 38 et 39. Un extrémum correspondant à l'effet ralentisseur maximal sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apparaît pour une concentration en lanthane comprise entre 0,5 et 2 %.

### I.3) Influence de la pression de vapeur d'eau

Le but de cette étude est de rechercher le coefficient  $\alpha_1$  tel que :

$$\left(\frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt}\right) = A P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_1} \quad (\text{VII.6})$$

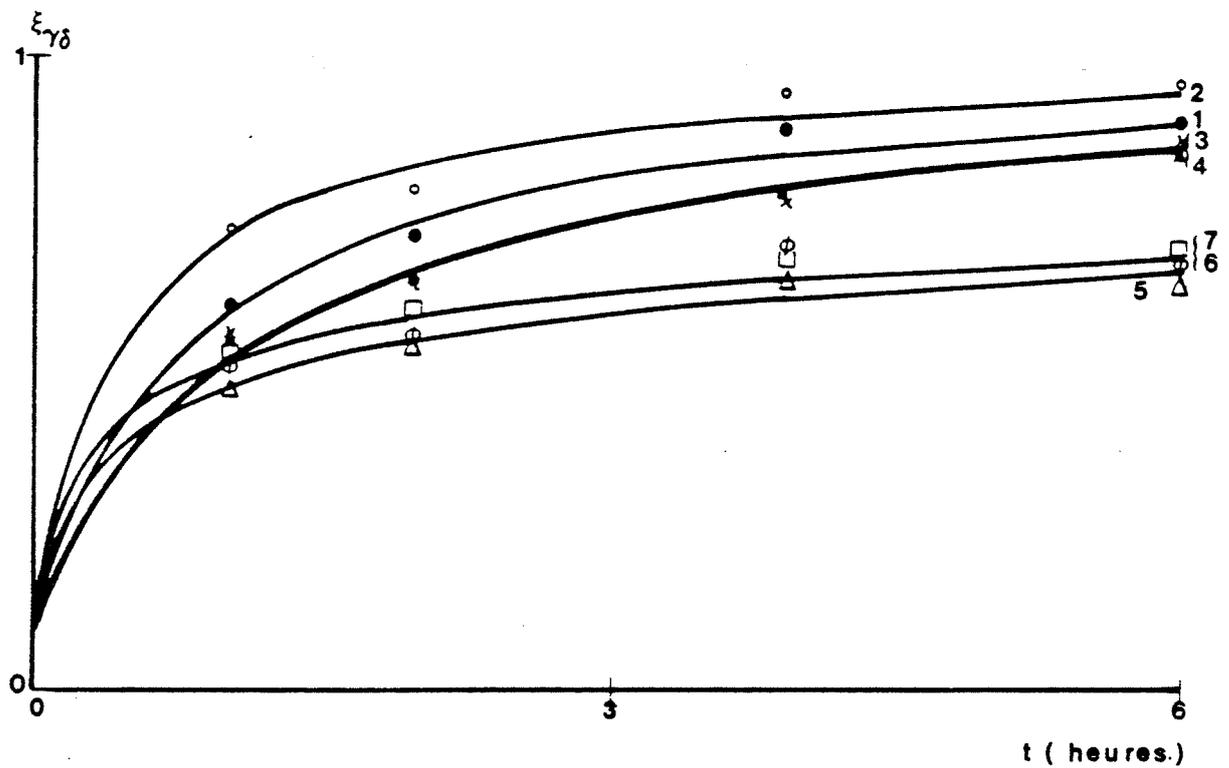


figure 40 : Influence de l'addition de cations ( à concentration constante  $2\beta = 0,5\%$  )

sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination

sous pressions de gaz contrôlées (  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 267 \text{ Pa}$  ;  $P_{\text{O}_2} = 13300 \text{ Pa}$  ;

$P_{\text{CO}_2} = 13300 \text{ Pa}$  ) avec : (1) Référence ; (2)  $\text{K}^+$  ; (3)  $\text{Mg}^{2+}$  ; (4)  $\text{Ca}^{2+}$  ;

(5)  $\text{La}^{3+}$  ; (6)  $\text{Zr}^{4+}$  ; (7)  $\text{Th}^{4+}$

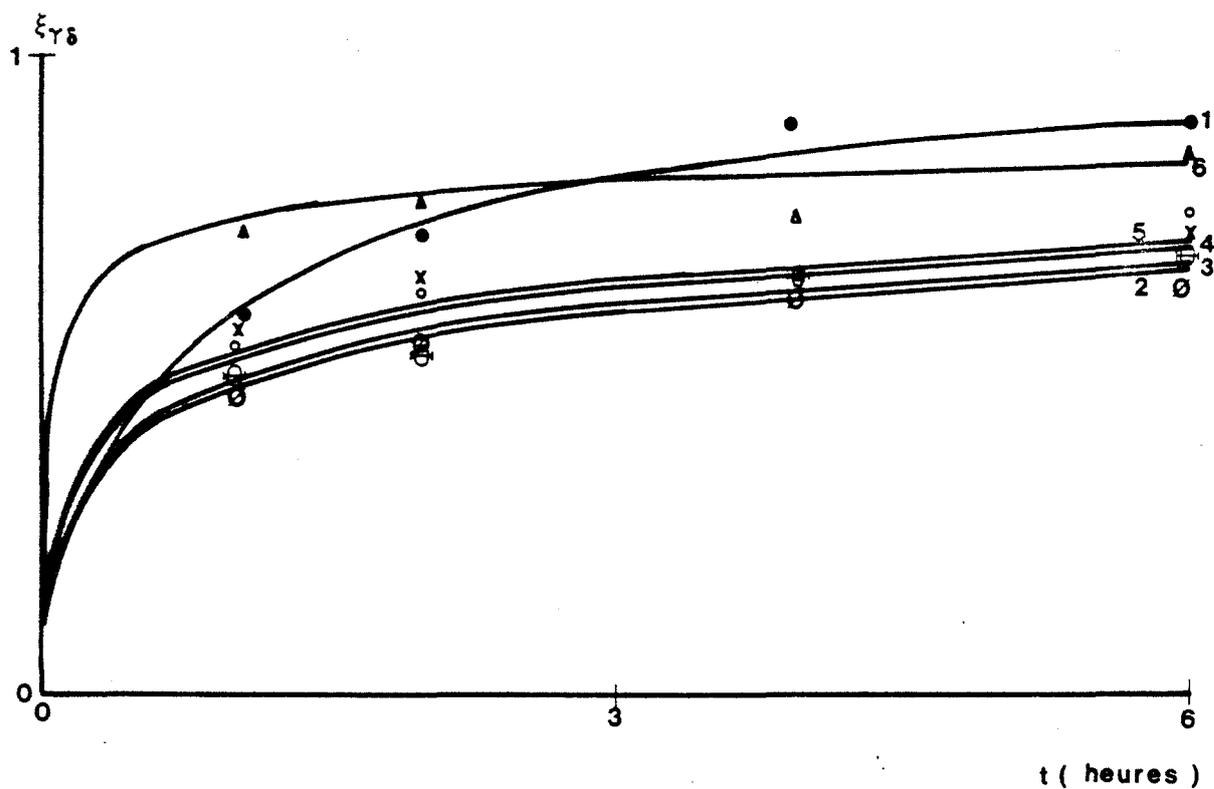


figure 41 : Influence de l'addition d'ions  $\text{La}^{3+}$  à différentes concentrations sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination sous pressions de gaz contrôlées ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 267 \text{ Pa}$  ;  $P_{\text{O}_2} = 13300 \text{ Pa}$  ;  $P_{\text{CO}_2} = 13300 \text{ Pa}$ ) avec : Référence (1) et  $2\beta = 0,5\%$  (2) ; 1% (3) ; 1,5% (4) ; 2% (5) ; 4% (6)

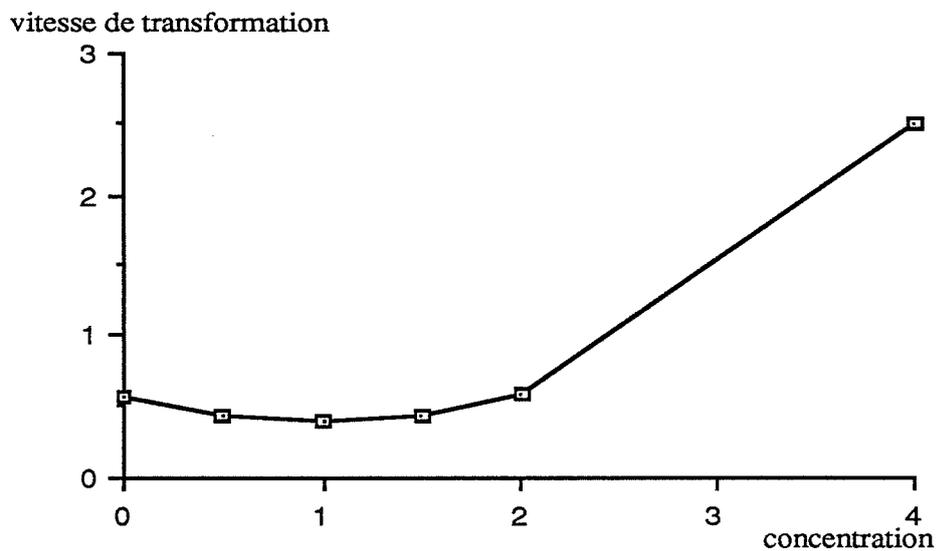


figure 42 : Influence de la quantité d'ions  $\text{La}^{3+}$  sur la vitesse de transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  ( degré d'avancement  $\xi_{\gamma\delta} = 0,4$  ) lors d'une calcination

sous  $\text{PH}_2\text{O} = 240 \text{ Pa}$  ;  $\text{PO}_2 = 13300 \text{ Pa}$  ;  $\text{PCO}_2 = 13300 \text{ Pa}$

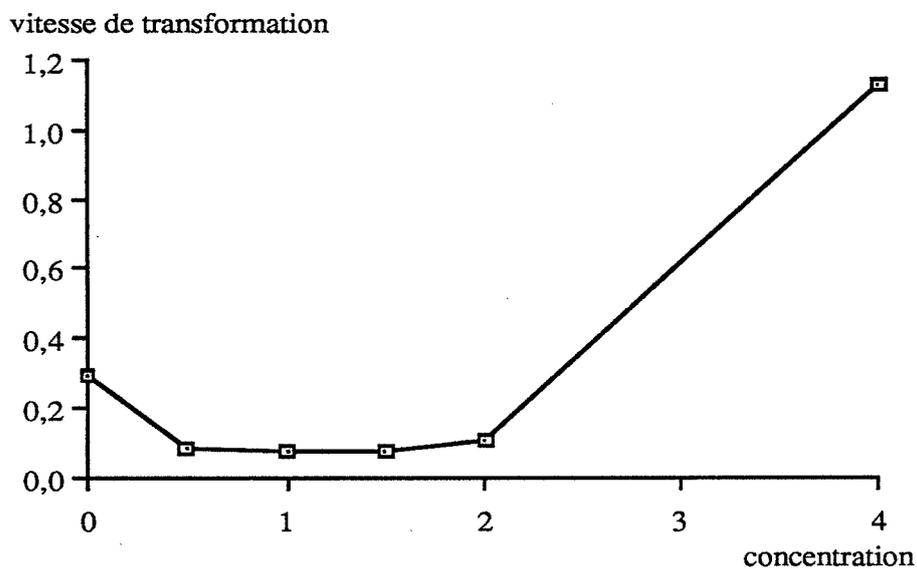


figure 43 : Influence de la quantité d'ions  $\text{La}^{3+}$  sur la vitesse de transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  ( degré d'avancement  $\xi_{\gamma\delta} = 0,6$  ) lors d'une calcination

sous  $\text{PH}_2\text{O} = 240 \text{ Pa}$  ;  $\text{PO}_2 = 13300 \text{ Pa}$  ;  $\text{PCO}_2 = 13300 \text{ Pa}$

Pour ceci les calcinations sont effectuées dans les conditions suivantes :

- pression partielle de vapeur d'eau : fixée entre 100 et 1100 Pa
- pression partielle d'oxygène gazeux : 13300 Pa
- pression partielle du dioxyde de carbone gazeux : 13300 Pa.

Les courbes tracées sur la figure 44 donnent l'influence de la pression de vapeur d'eau, sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$  dans le cas du produit de référence.

La figure 45 représente les valeurs de  $\ln (d\xi_{\gamma\delta}/dt)$  en fonction de  $\ln (P_{H_2O})$  pour différents avancements (0,4 ; 0,5 ; 0,6). Un programme de régression linéaire permet de déterminer le coefficient  $\alpha_1$  de l'équation (VII.6).

La valeur obtenue dans le cas du produit de référence est de 1/2,4. On peut constater, sur la figure 46, que le tracé de  $(d\xi_{\gamma\delta}/dt)$  en fonction de  $P_{H_2O}^{1/2}$  peut se représenter, par régression linéaire, par une droite (coefficient de corrélation de 0,98).

De plus, l'influence de la pression de vapeur d'eau a été mise en évidence, pour la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ , sur deux séries de produits dopés :

- La première est constituée par des échantillons modifiés par l'addition de cations différents ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ) à concentration constante 0,5 %.
- La deuxième se compose de produits dopés aux ions  $La^{3+}$  mais à concentrations variables (0,5 % ; 1,5 %, 4 %).

Les courbes représentant l'avancement de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .  $Al_2O_3$  en fonction du temps de calcination isotherme sont données dans l'annexe 4. Elles permettent d'obtenir, par la même méthode que celle utilisée pour le produit de Référence, l'exposant  $\alpha_1$  de l'équation (VII.6).

Les tableaux XIII et XIV donnent les valeurs de  $\alpha_1$  obtenues pour les différents échantillons dopés. On peut ainsi faire plusieurs remarques :

- Il n'a pas été possible pour le produit dopé aux ions  $La^{3+}$  (concentration égale à 4 %) de calculer la valeur de ce coefficient car les courbes expérimentales sont trop voisines les unes des autres.
- Dans tous les autres cas, la valeur de  $\alpha_1$  est souvent voisine de 1/2, ce qui nous permet de tracer sur les figures 47 et 48, à avancement fixé (0,6) la vitesse de transformation  $(d\xi_{\gamma\delta}/dt)$  en fonction de  $P_{H_2O}^{1/2}$ .

A l'exception du produit, dopé aux ions  $Mg^{2+}$ , la comparaison des résultats permet de faire les mêmes remarques que pour la figure 40 quelle que soit la pression de vapeur d'eau :

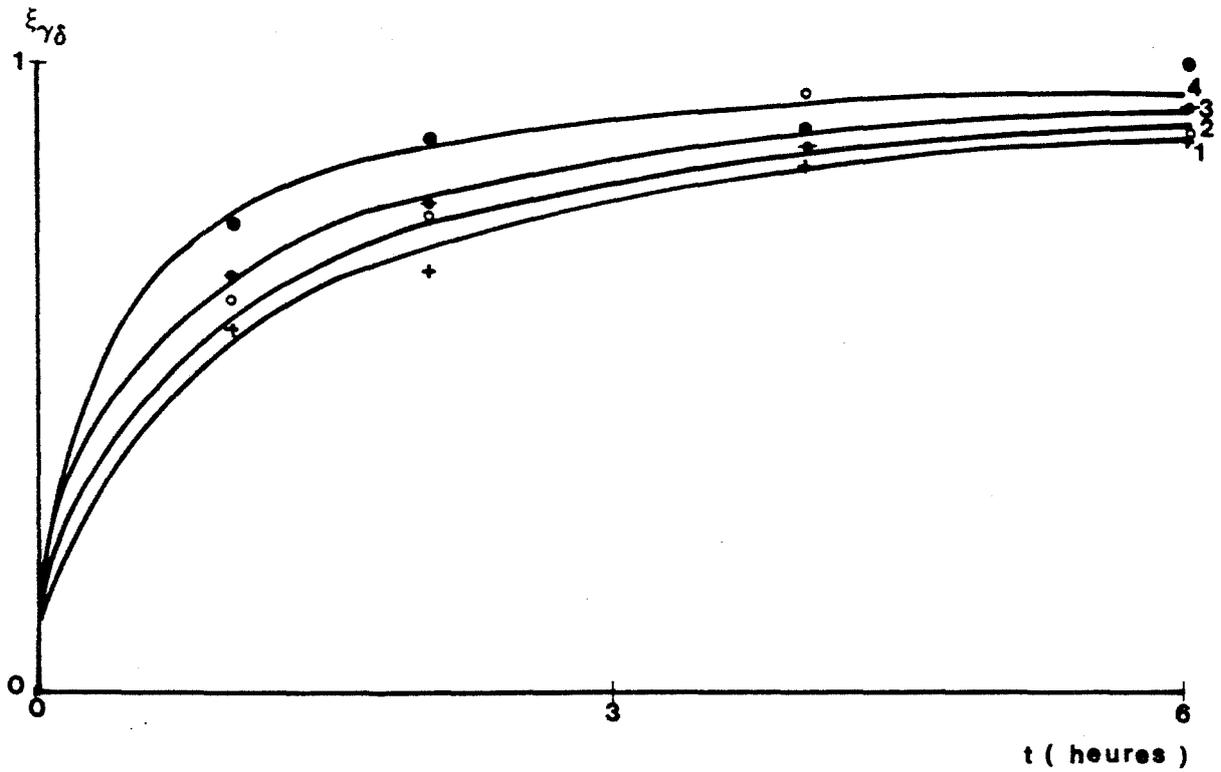


figure 44 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta \cdot Al_2O_3$  du produit de Référence lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $PO_2 = 13300$  Pa ;  $PCO_2 = 13300$  Pa ) avec :  
 $P_{H_2O} = 107$  Pa (1) ; 267 Pa (2) ; 480 Pa (3) ; 1067 Pa (4)

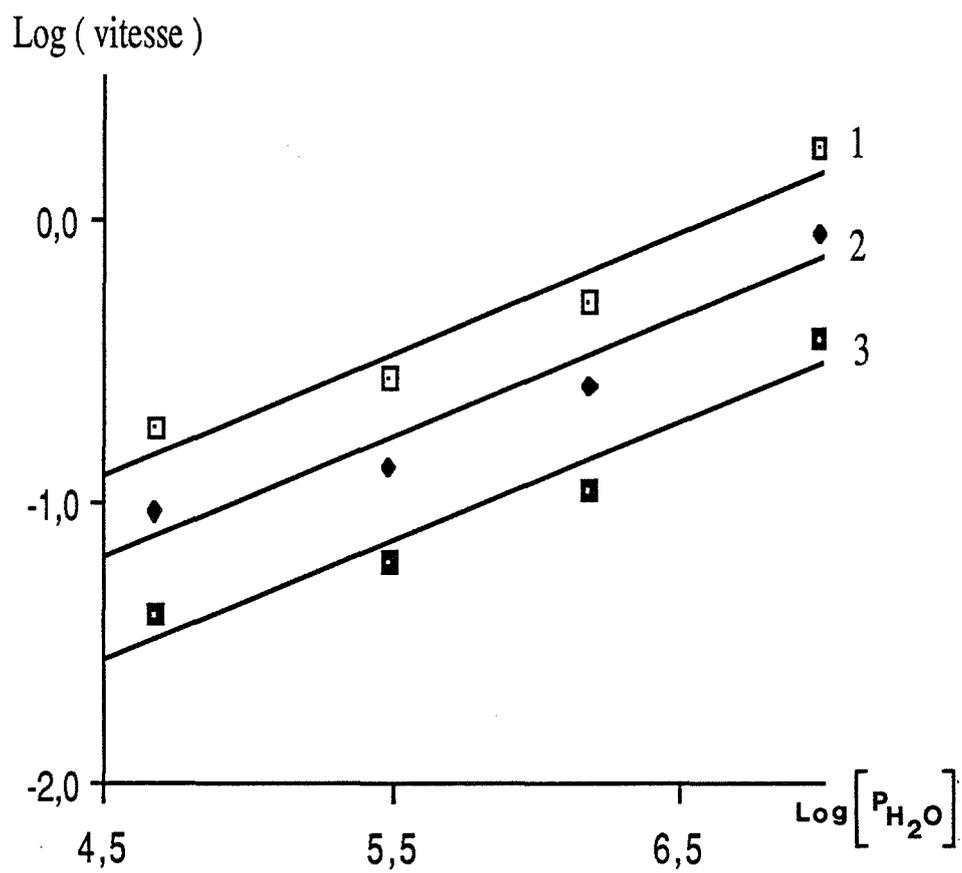


figure 45 :  $\text{Log} \left( \frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} \right)$  en fonction de  $\text{Log} ( P_{\text{H}_2\text{O}} )$  pour le produit de  
Référence à différents degrés d'avancement : 0,4 (1) ; 0,5 (2) ; 0,6 (3)

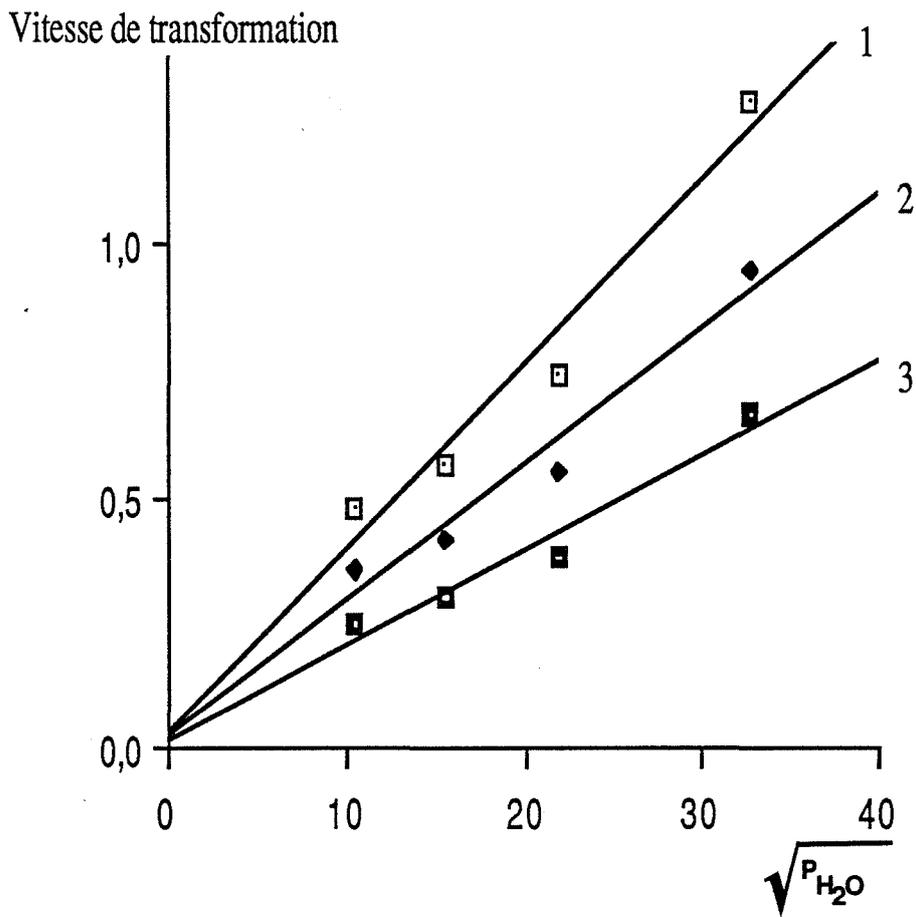


figure 46 : Vitesse de transformation  $\gamma \longrightarrow \delta \cdot Al_2O_3$  en fonction de la racine carrée de la pression de vapeur d'eau, pour le produit de Référence, à différents degrés d'avancement : 0,4 (1) ; 0,5 (2) ; 0,6 (3)

Produit	Exposant de la pression de vapeur d'eau
Référence	$2,4^{\frac{1}{}}$
Dopé K 0,5%	$2,32^{\frac{1}{}}$
Dopé Mg 0,5%	$3,32^{\frac{1}{}}$
Dopé Ca 0,5%	$2,17^{\frac{1}{}}$
Dopé La 0,5%	$2,10^{\frac{1}{}}$
Dopé Th 0,5%	$2,02^{\frac{1}{}}$
Dopé Zr 0,5%	$1,64^{\frac{1}{}}$

Tableau XIII : Exposant de la pression de vapeur d'eau pour différents échantillons

Produit	Exposant de la pression de vapeur d'eau
Référence	$\frac{1}{2,4}$
Dopé La 0,5%	$\frac{1}{2,1}$
Dopé La 1,5%	$\frac{1}{1,9}$
Dopé La 4%	?

Tableau XIV : Exposant de la pression de vapeur d'eau pour des échantillons dopés à différentes teneurs en ions lanthane

Produit	Exposant de la pression d'oxygène gazeux
Référence	$\frac{1}{12,7}$
Dopé La 0,5%	$\frac{1}{9,7}$
Dopé La 1%	$\frac{1}{10,6}$
Dopé La 1,5%	$\frac{1}{7,7}$
Dopé La 2%	$\frac{1}{3,4}$
Dopé La 4%	$\frac{1}{2,1}$

Tableau XV : Exposant de la pression d'oxygène gazeux pour des échantillons dopés à différentes teneurs en ions lanthane

vitesse de transformation

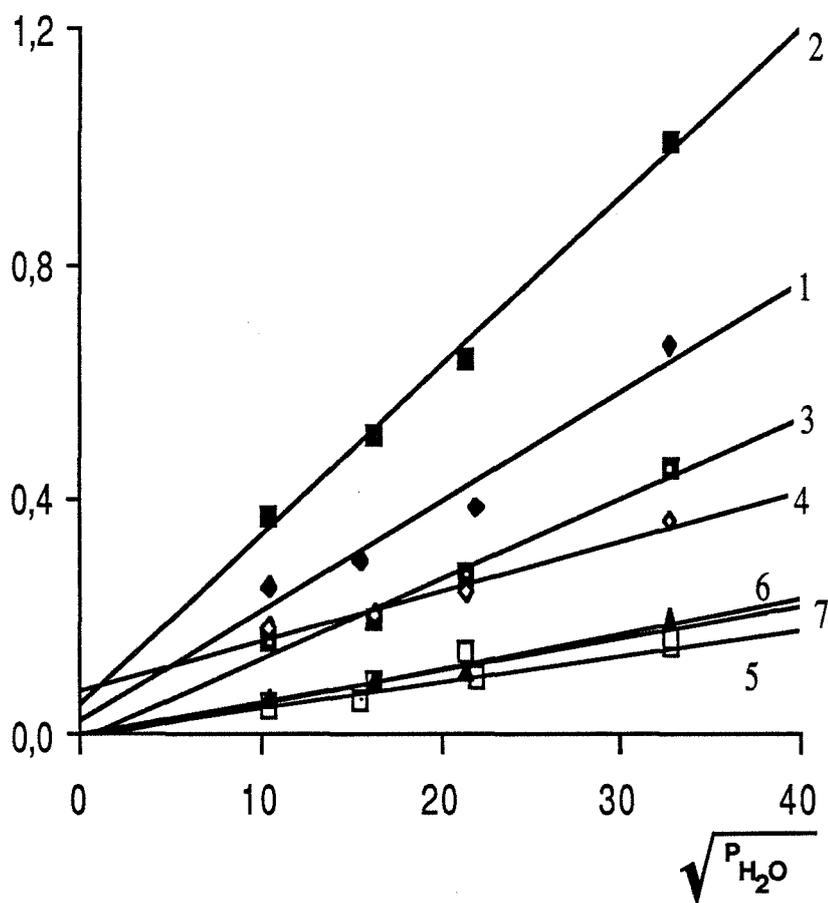


figure 47 : Vitesse de transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.Al_2O_3$  en fonction de la racine carrée de la pression de vapeur d'eau, pour différents échantillons dopés à concentration constante ( $2\beta = 0,5\%$ ) avec : Référence (1) et dopés  $K^+$  (2)  $Ca^{2+}$  (3) ;  $Mg^{2+}$  (4) ;  $La^{3+}$  (5) ;  $Zr^{4+}$  (6) ;  $Th^{4+}$  (7)

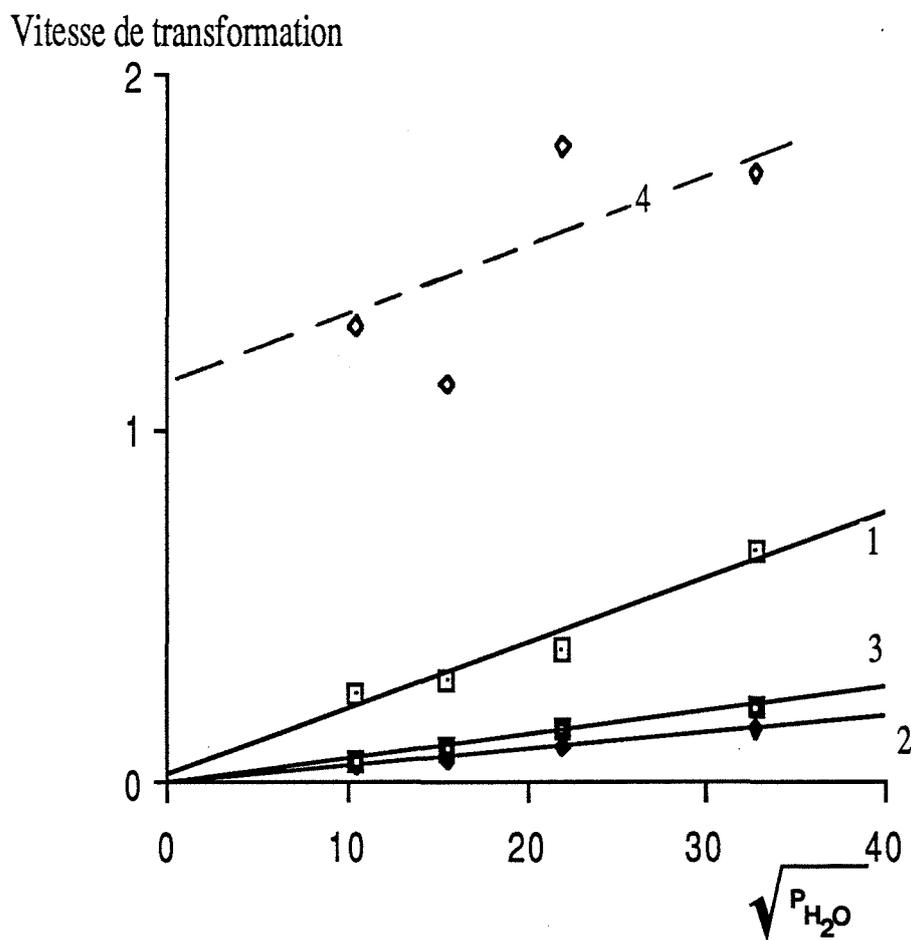
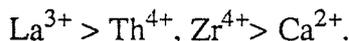


figure 48 : Vitesse de transformation  $\gamma \longrightarrow \delta \cdot Al_2O_3$  en fonction de la racine carrée de la pression de vapeur d'eau, pour des échantillons dopés aux ions  $La^{3+}$  à différentes concentrations avec : Référence (1) et  $2\beta = 0,5\%$  (2) ;  $1,5\%$  (3) ;  $4\%$  (4)

- un cation accélérateur  $K^+$
- l'importance de l'effet ralentisseur des autres cations peut être donné par ordre décroissant par :



Le produit dopé aux ions  $Mg^{2+}$  peut être difficilement comparé par cette méthode aux autres échantillons, car dans ce cas, la valeur de  $\alpha_1$  (1/3,32) est assez éloignée de 1/2.

#### I.4) Influence de la pression d'oxygène gazeux

A l'aide d'une méthode identique à celle utilisée pour trouver l'influence de  $P_{H_2O}$  sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.Al_2O_3$ , nous allons déterminer un coefficient  $\alpha_2$  tel que :

$$\frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} = A P_{O_2}^{\alpha_2} \quad (VII.7)$$

En annexe 5, sont données les courbes cinétiques obtenues pour différents échantillons, en faisant varier  $P_{O_2}$  entre 1330 et 33300 Pa et en maintenant constants  $P_{H_2O}$  (267 Pa) et  $P_{CO_2}$  (13300 Pa). Le tableau XV donne les valeurs de  $\alpha_2$  calculées pour des échantillons dopés aux ions  $La^{3+}$  à concentrations variables (entre 0 (le produit de Référence) et 4 %). On peut constater que l'influence de  $P_{O_2}$  est faible lorsque la concentration est inférieure à 1 % mais que le coefficient  $\alpha_2$  augmente avec la concentration pour atteindre environ 1/2 lorsque le pourcentage atomique en lanthane est de 4 %.

On peut visualiser l'effet fortement accélérateur, sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.Al_2O_3$ , de la pression partielle d'oxygène représentant, sur la figure 49, la vitesse ( $d\xi_{\gamma\delta}/dt$ ) en fonction de la concentration en ions  $La^{3+}$  pour différentes valeurs de  $P_{O_2}$ . Il apparaît que, pour des pressions  $P_{O_2}$  élevées, l'addition d'ions  $La^{3+}$  à de fortes concentrations accélère considérablement la chute de surface spécifique.

#### I.5) Influence de la pression de dioxyde de carbone gazeux

Aucun des échantillons étudiés, à l'exception d'un seul (celui modifié par l'ajout d'ions  $K^+$ ) ne permet d'obtenir un effet significatif de la pression partielle de dioxyde de carbone sur la cinétique de formation de la phase  $\delta.Al_2O_3$ .

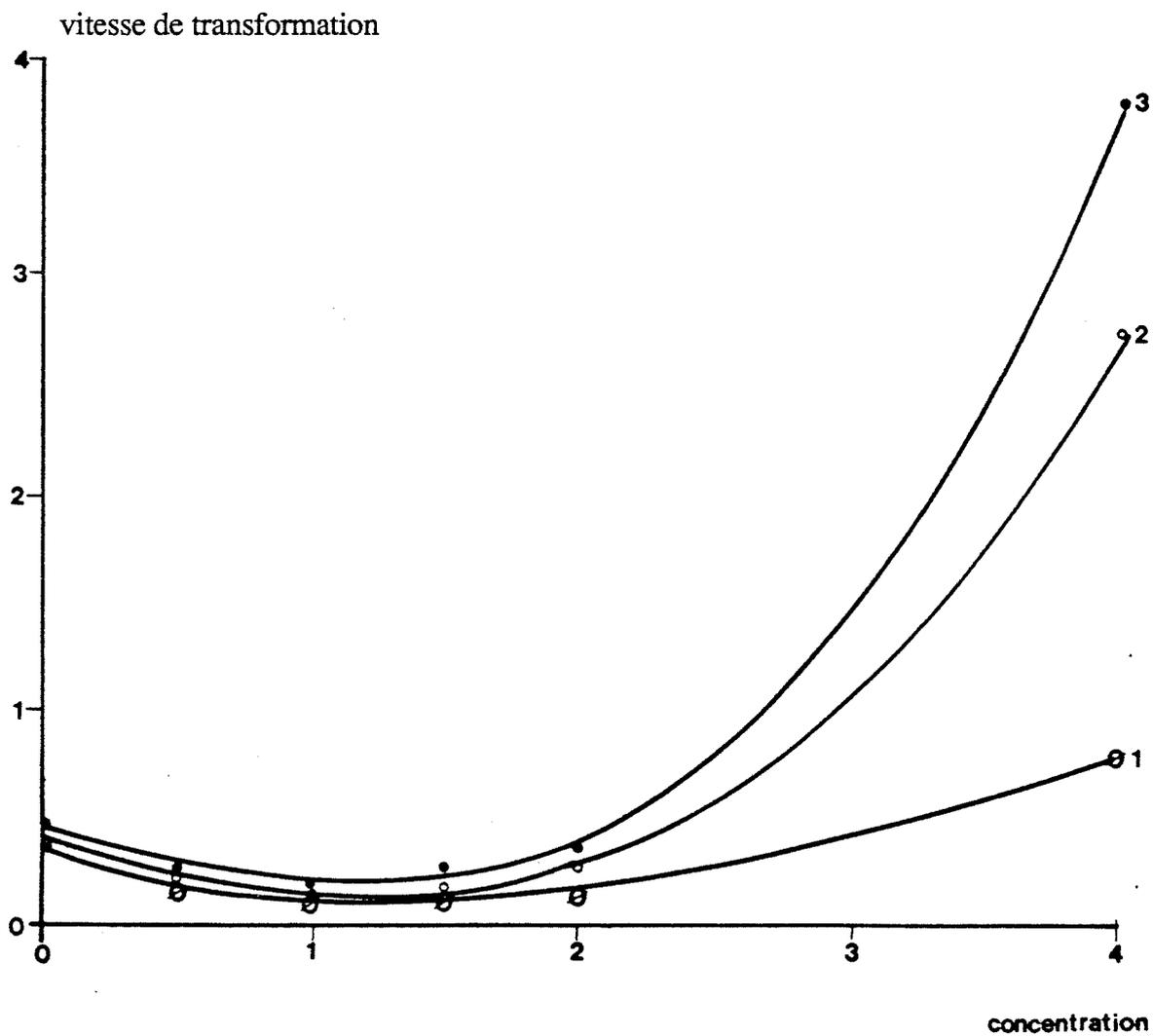


figure 49 : Comparaison des vitesses de transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la concentration en ions  $\text{La}^{3+}$  pour différentes pressions partielles d'oxygène :  $\text{PO}_2 = 1330 \text{ Pa}$  (1) ;  $13300 \text{ Pa}$  (2) ;  $33300 \text{ Pa}$  (3)

Par contre, pour le produit dopé aux ions  $K^+$  (0,5 %) la comparaison, sur la figure 50, des courbes donnant l'avancement, en fonction du temps, à deux pressions partielles différentes, permet de constater l'effet accélérateur de  $P_{CO_2}$  sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.Al_2O_3$ .

## II) INTERPRETATION DES RESULTATS

### II.1) Produit de référence

Nous avons vu que l'avancement de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.Al_2O_3$  permet de quantifier la chute de surface spécifique, ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} = A P_{H_2O}^{\alpha_1} f(\beta) \quad (VII.8)$$

Dans le cas du produit de Référence ( $f(\beta)=1$ ) nous avons déterminé expérimentalement la valeur :

$$\alpha_1 = \frac{1}{2,4}$$

Le tableau XVI résume les différentes valeurs de  $\alpha_1$  calculées dans chacun des cas de Brouwer issus de l'équation de neutralité électrique . La valeur la plus proche est celle qui correspond à :

- étape limitante 2 :  
diffusion des groupements hydroxyles
- cas de Brouwer :  
lacunes anioniques majoritaires

#### *Remarques :*

\* Il n'est pas surprenant, étant donnée la formulation quasi-chimique retenue pour l'alumine  $\gamma$ , d'obtenir le cas de Brouwer correspondant aux lacunes anioniques majoritaires .

\* L'étape limitante déterminée pour les aluminés est identique à celle obtenue par Hébrard (43) dans le cas de la chute de surface spécifique de  $TiO_2$  anatase .

Mais il faut noter que ce modèle de chute de surface spécifique n'explique pas l'influence de la pression partielle d'oxygène obtenue expérimentalement . Nous proposerons dans un paragraphe ultérieur une explication à ce phénomène .

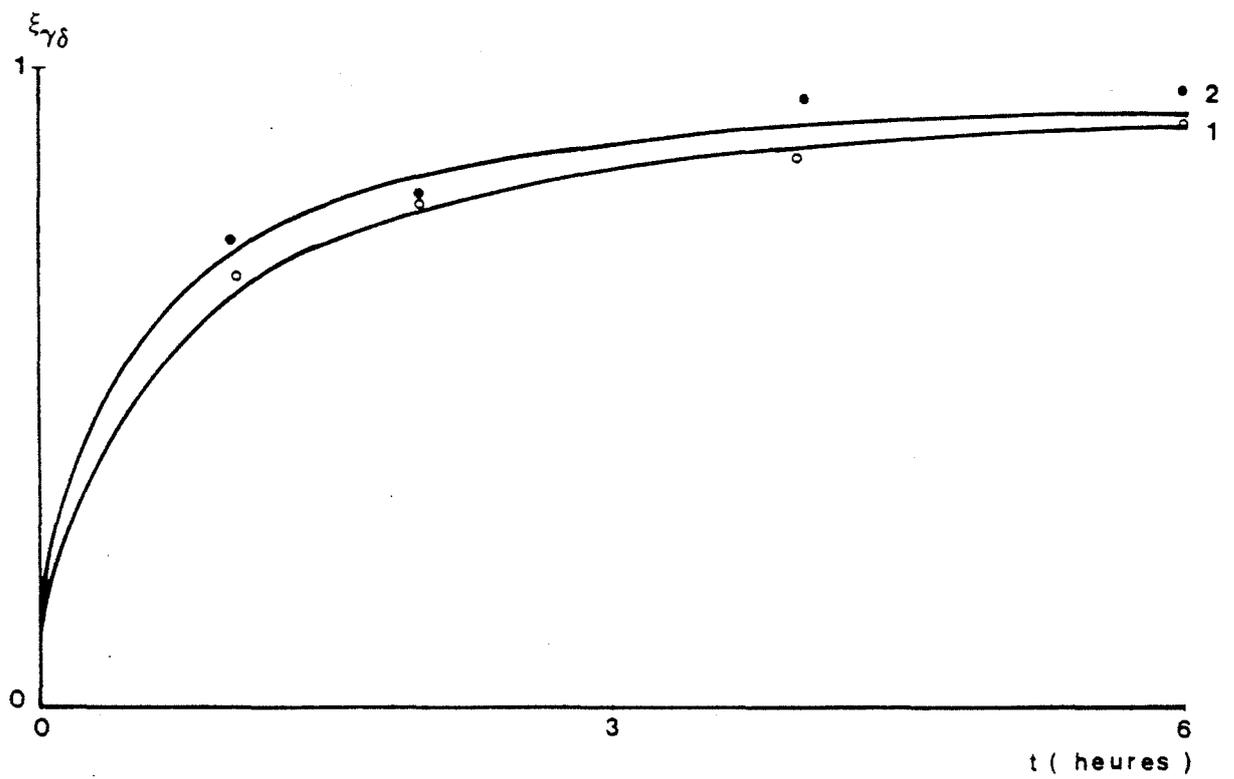


figure 50 : Influence de la pression partielle de dioxyde de carbone sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit dopé  $\text{K}^+$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 267 \text{ Pa}$  ;  $P_{\text{O}_2} = 13300 \text{ Pa}$ ) avec :  $P_{\text{CO}_2} = 1330 \text{ Pa}$  (1) ;  $13300 \text{ Pa}$  (2)

Etape limitante	lacunes anioniques majoritaires	groupements (OH) majoritaires
1	1	0
2	1/2	0
3	3	0
4	1	0
5.1	0	2
5.2	0	4
6	0	0

Tableau XVI : Valeurs théoriques de l'exposant de la pression de vapeur d'eau, pour le produit pur, dans les deux cas de Brouwer issus de l'équation de conservation des charges .

## II.2) Produits dopés

### II.2.1) Calcul des concentrations en éléments dopants

Tout d'abord, il est nécessaire de relier les concentrations en cations ajoutés à l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lors de l'opération de dopage à celles utilisées dans les expressions théoriques des vitesses de chute de surface spécifique. Les quantités d'éléments étrangers introduits sont définies par :

$$2\beta = \frac{\text{nombre de dopants ajoutés}}{\text{nombre total de cations}}$$

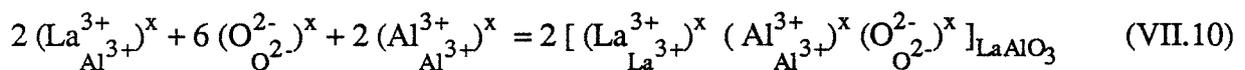
Mais nous avons vu qu'aux fortes concentrations apparaissent des oxydes mixtes ou simples du type  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{LaAlO}_3$  ...

Nous allons traiter, par exemple, le cas des échantillons d'alumines dopées aux ions  $\text{La}^{3+}$ . Ces ions peuvent se répartir en deux phases :

- La phase alumine ( $2\beta_1$ )
- La phase aluminat de lanthane ( $2\beta_2$ )

$$\text{avec } \beta = \beta_1 + \beta_2 \quad (\text{VII.9})$$

Si les deux phases sont en équilibre, les ions lanthane sont répartis dans celles-ci en respectant l'équilibre de précipitation de l'aluminat de lanthane :



Cet équilibre s'exprime à l'aide de la constante  $K_d$  telle que :

$$K_d = [ (\text{La}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x ] \quad (\text{VII.11})$$

$$\text{Or } [ (\text{La}_{\text{Al}^{3+}}^{3+})^x ] = 2\beta_1 N \quad (\text{VII.12})$$

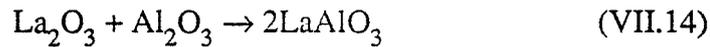
$$\text{donc } K_d = 2\beta_1 N \quad (\text{VII.13})$$

Ainsi, plusieurs cas peuvent se présenter :

1) Si  $2\beta_1 N < K_d$  :

(1.1)  $\beta_2 = 0$  et tout le lanthane est sous forme de solution solide dans l'alumine  $\gamma$

(1.2)  $\beta_2 \neq 0$  : une partie du lanthane est sous forme d'oxyde mixte, l'autre sous forme de solution solide et il n'y a pas d'équilibre entre les deux formes, donc l'oxyde mixte est formé à la préparation par une réaction telle que :



si  $\beta$  croît,  $\beta_1$  et  $\beta_2$  augmentent simultanément.

2) Si  $2\beta_1 N = K_d$  : la solution solide est en équilibre avec l'oxyde mixte et la teneur en solution solide reste constante, celle en oxyde mixte augmente lorsque  $\beta$  croît.

Or nous avons remarqué expérimentalement que la quantité d'aluminate de lanthane formée augmente avec celle des ions  $\text{La}^{3+}$  introduits dans la solution de dopage (ce qui exclut le cas (1.1)).

De plus, nous verrons dans le chapitre suivant que l'influence de l'addition de cations sur la transformation  $\delta \rightarrow \theta$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est théoriquement fonction de la quantité d'ions en solution solide ( $2\beta_1$ ). Or, les résultats expérimentaux montrent que l'effet inhibiteur obtenu augmente avec la quantité ( $2\beta$ ) : la quantité d'ions  $\text{La}^{3+}$  en solution solide dans  $\gamma$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'est pas constante, ce qui exclut le cas (2).

Donc, ceci montre que l'aluminate de lanthane est formé directement lors de la décomposition du nitrate et que la quantité d'ions  $\text{La}^{3+}$  en solution solide dans l'alumine gamma augmente avec la quantité de cations introduits lors de l'opération de dopage.

## II.2.2) Produits dopés

Nous avons vu que la vitesse de chute de surface spécifique d'une alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  peut s'exprimer à l'aide de la relation :

$$\frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} = A P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_1} f(\beta) \quad (\text{VII.15})$$

Le tableau XVII récapitule, dans chaque cas de Brouwer, les valeurs de  $\alpha_1$  calculées pour chaque étape limitante à l'aide du mécanisme décrit dans le chapitre 2.

Il apparaît (Tableau XIII) que la valeur de  $\alpha_1$  (1/2) obtenue expérimentalement est la même pour les produits dopés à faibles concentrations (0,5 %) que pour le produit de Référence.

Il semble donc que l'étape limitante de diffusion des groupements hydroxyles est conservée lorsque le dopant est introduit à de faibles teneurs dans l'alumine gamma, dans le cas où la neutralité électrique s'écrit :

$$2 \left[ (\text{V}_{\text{O}^{2-}})'' \right] = 2 (1 - \beta_1 z) \quad (\text{VII.16})$$

Ce qui amène :

$$\left( \frac{d\xi_{\gamma\delta}}{dt} \right) = \frac{1}{8} A \cdot k_2 \cdot K_1^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} (1 - \beta_1 z)^{1/2} \quad (\text{VII.17})$$

Cette équation montre que l'effet ralentisseur obtenu par l'addition de cations à faibles teneurs ( $2\beta \leq 1,5\%$ ) est dû à la valeur de la fonction  $(1 - \beta_1 z)^{1/2}$ .

*Remarque :*

- Nous avons vu dans le chapitre 5 que le dopage modifie les concentrations en défauts ponctuels de l'alumine gamma, ce qui implique que les constantes  $k_2$ ,  $K_1$  sont probablement influencées par cette opération.
- Nous traiterons, par la suite, le cas particulier du dopage aux ions potassium dans lequel le coefficient  $\alpha_1$  est égal à 1/2 mais où l'effet obtenu expérimentalement est accélérateur.

Mais il faut remarquer que ce modèle de chute de surface spécifique n'explique pas l'influence de la pression partielle d'oxygène obtenue expérimentalement que ce soit pour le produit de Référence ou pour les échantillons dopés. Or, celle-ci peut devenir très importante lorsque la quantité de dopants introduits augmente (Tableau XV). Ainsi, deux cas sont possibles :

Etape limitante	lacunes anioniques majoritaires	groupements (OH) majoritaires
1	1	0
2	1/2	0
3	3	0
4	1	0
5.1	0	2
5.2	0	4
6	0	0

Tableau XVII : Valeurs théoriques de l'exposant de la pression de vapeur d'eau, pour des échantillons dopés, dans les deux cas de Brouwer issus de l'équation de conservation des charges .

- soit la représentation quasi-chimique de l'alumine gamma ne fait pas apparaître tous les défauts ponctuels présents dans cet oxyde. Par exemple, en se basant sur les travaux de Mani et al (82) ou de Duvigneaud et al (83) qui montrent que la conductivité électrique d'alumines de transition est modifiée par l'addition de certains dopants ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), nous calculerons, dans l'annexe 3, les expressions de la vitesse de chute de surface spécifique d'une alumine gamma dopée en supposant qu'il existe dans ce matériau des électrons interstitiels
- soit un autre phénomène se superpose à celui décrit dans le chapitre 2 : par exemple, Belair (84) montre que l'élévation de la pression partielle d'oxygène entraîne la fermeture complète de la porosité d'échantillons de nitrure de silicium, par formation d'un film d'oxyde de silicium, donc diminue sensiblement la surface spécifique du matériau.

Seules des expériences que nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser permettraient de déterminer avec précision tous les défauts ponctuels de l'alumine gamma ou de mettre en évidence d'autres phénomènes responsables d'une baisse sensible de la chute de surface spécifique de cet oxyde.

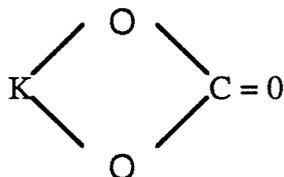
### II.2.3) Cas particulier : le dopage aux ions $\text{K}^+$

Dans une étude récente, Mross (85) souligne l'importance industrielle des catalyseurs dopés par des ions alcalins. Par exemple, associé à l'alumine gamma, le potassium peut agir sur la neutralisation des sites acides, la formation de sites basiques ou la stabilisation de certaines phases cristallographiques.

Or, nous avons vu que dans tous les résultats expérimentaux, les échantillons dopés aux ions  $\text{K}^+$  se distinguent notamment par :

- l'apparition après dopage d'une phase complexe  $\text{KAlCO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$  (66)
- la présence en analyse thermique différentielle de deux pics endothermiques (figure 10). Celui situé à 600 K est d'ailleurs attribué par Montagne et al (66) à la décomposition de l'hydro-alumino-carbonate de potassium
- une réactivité très différente des autres échantillons vis à vis de l'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}$  et surtout de  $\text{CO}_2$
- l'effet accélérateur de la pression partielle du dioxyde de carbone (figure 50) sur la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .

A l'issue de la décomposition de  $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$ , environ vers 600 K, deux études récentes (86) (87) montrent que les bandes carbonates qui subsistent en spectroscopie infrarouge peuvent être attribuées à des groupements de la forme :



Malheureusement, il n'est pas possible de poursuivre l'étude de l'adsorption du dioxyde de carbone jusqu'à la température de traitement thermique utilisée (1378 K). Ceci aurait permis de savoir si localement, le carbonate de potassium existe sous forme liquide à la surface de l'échantillon (la décomposition de ce composé n'intervient pas avant 2 000 K).

Cette phase liquide aurait pour effet d'accélérer les phénomènes de diffusion à la surface de l'alumine gamma. Ceci expliquerait l'effet du dopage aux ions potassium sur le mécanisme de chute de surface spécifique des alumines de transition pour des pressions partielles de dioxyde de carbone élevées (figure 40), ainsi que l'effet accélérateur de  $P_{\text{CO}_2}$  sur cette transformation (figure 50).

## CONCLUSION DU CHAPITRE 7

Ce chapitre montre que la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$  des alumines de transition responsable d'une chute sensible de la surface spécifique des solides purs ou dopés est influencée par de nombreux paramètres tels que :

- la pression partielle de vapeur d'eau
- la pression partielle d'oxygène gazeux
- l'addition d'éléments étrangers.

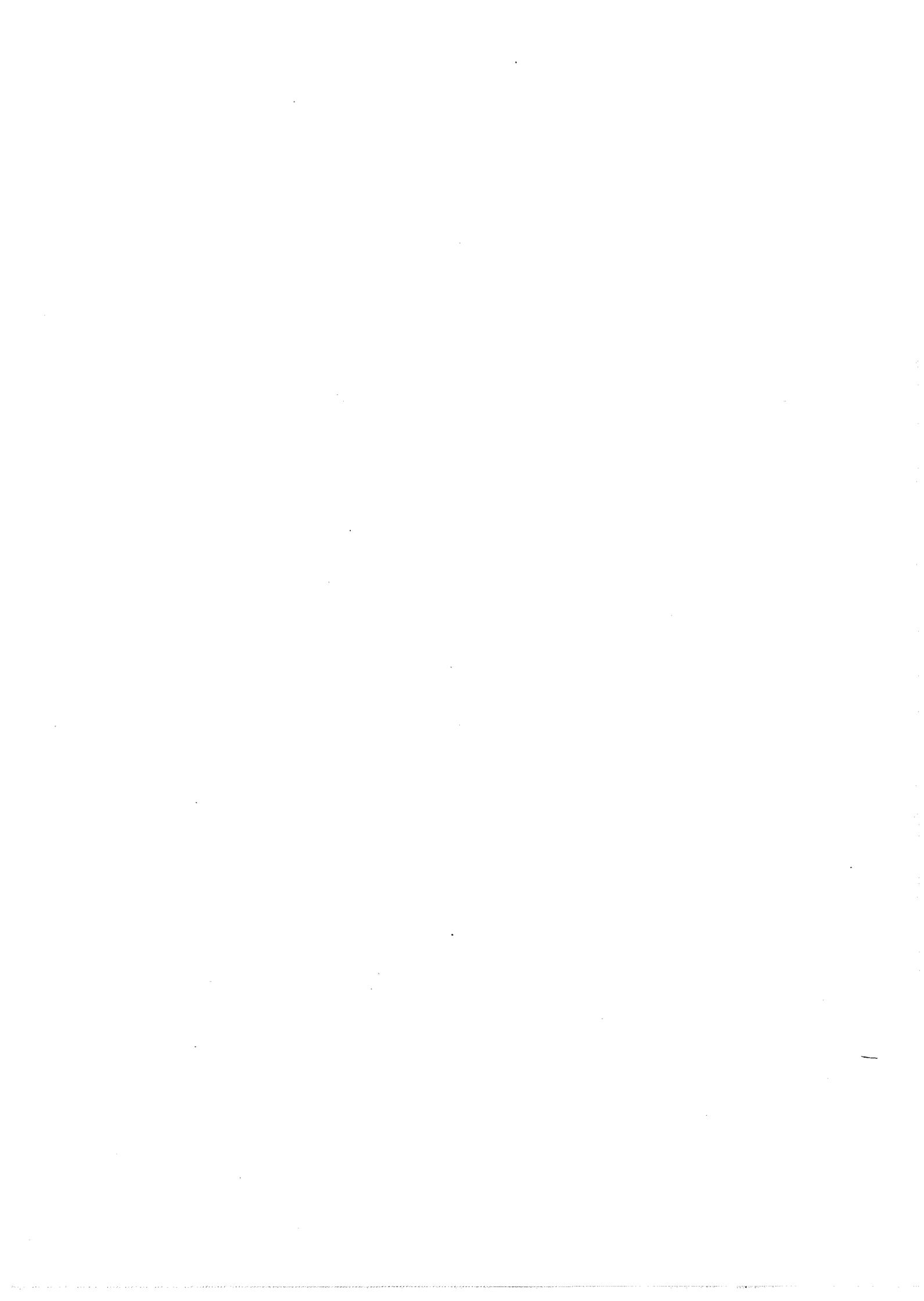
La comparaison des résultats expérimentaux et des expressions de la vitesse de chute de surface spécifique calculée à partir du modèle proposé dans le chapitre 2 permet de conclure que :

- l'étape limitante de ce phénomène est constituée par l'étape élémentaire de diffusion des groupements hydroxyles (OH) pour des solides contenant de faibles quantités d'éléments étrangers.

Par contre, deux problèmes importants subsistent :

- Ce modèle n'explique pas les résultats expérimentaux obtenus pour des échantillons fortement dopés aux ions  $\text{La}^{3+}$ . Ceci nous amène à conclure que soit notre représentation quasi-chimique de l'alumine  $\gamma$  ne fait pas apparaître tous les défauts ponctuels du matériau, soit le mécanisme de chute de surface spécifique est incomplet.
- Par ailleurs, nous avons vu que les échantillons dopés aux ions  $\text{K}^+$  se distinguent des autres, du fait de leur réactivité particulière. Or, ce chapitre montre que d'une part, l'addition de 0,5 % d'ions potassium accélère la chute de surface spécifique, et d'autre part la pression partielle de dioxyde de carbone a une influence non négligeable sur ce phénomène.

En conclusion, il faut remarquer que cette étude met en évidence la complexité de l'étude de l'évolution des alumines de transition pures ou dopées du fait de la difficulté d'identifier avec précision ses défauts ponctuels et les différents phénomènes susceptibles de faire varier sa surface spécifique.

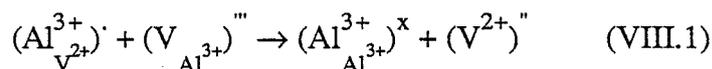


## CHAPITRE 8

### ETUDE DE LA FORMATION DE L'ALUMINE $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La méthode proposée dans le chapitre 6 permet de déterminer, à l'aide de deux techniques expérimentales les avancements de la transformation  $\delta \rightarrow \theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, nous avons établi dans le chapitre 3 que la formation de la phase d'alumine  $\theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut se représenter à l'aide de l'équation quasichimique :



De même, nous avons exprimé l'avancement de la transformation  $\delta \rightarrow \theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous la forme :

$$\xi_{\delta\theta} = \frac{(c_0 - 2\beta_1 N) (e^{2\beta_1 k_\theta t} - 1)}{c_0 (e^{2\beta_1 N k_\theta t} - 1) + 2\beta_1 N} \quad (\text{VIII.2})$$

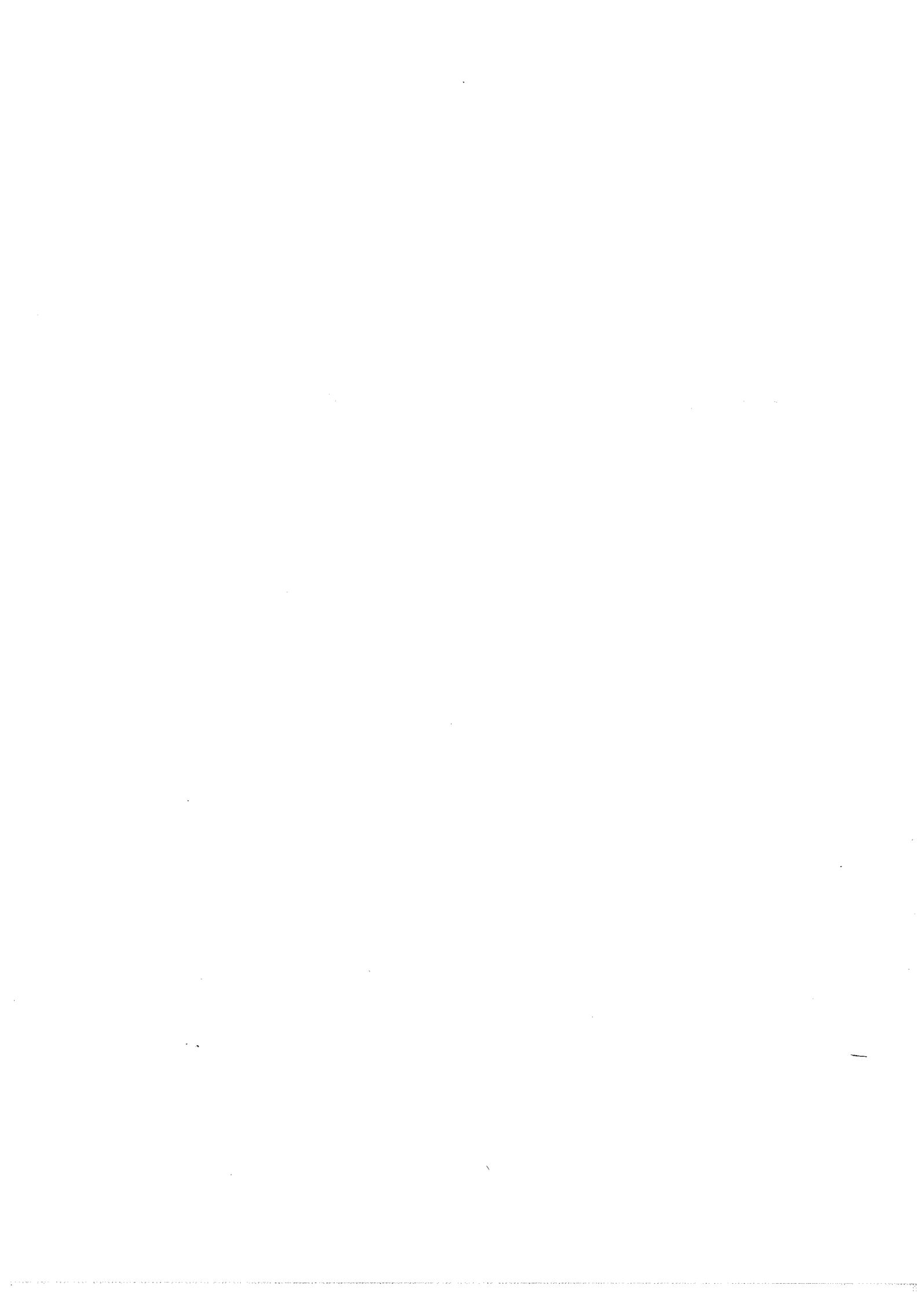
où :

- $2\beta_1$  est le nombre de dopants introduit en solution solide dans l'alumine
- $N$  le coefficient de répartition des impuretés dans les deux types de sites cationiques
- $c_0$  la quantité de cations Al<sup>3+</sup> restant dans les sites divalents à l'issue de l'opération de dopage.

Nous verrons dans ce chapitre que, à l'aide d'un programme informatique de lissage de courbes il est possible d'obtenir une bonne correspondance entre les points expérimentaux et la fonction théorique (VIII.2).

De plus, cette méthode nous permettra de déterminer les valeurs de  $2\beta_1$  pour chaque dopant ainsi que la vitesse de transformation au temps  $t = 0$ , l'équation générale de cette vitesse étant :

$$\frac{d\xi_{\delta\theta}}{dt} = \frac{(c_0 - 2\beta_1 N) (2\beta_1 N)^2 k_\theta e^{2\beta_1 N k_\theta t}}{(c_0 (e^{2\beta_1 N k_\theta t} - 1) + 2\beta_1 N)^2} \quad (\text{VIII.3})$$



## I) RESULTATS EXPERIMENTAUX

### I.1) Influence de l'atmosphère gazeuse

Nous avons vérifié que, conformément au modèle prédictif, les différents gaz ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ) n'ont aucune influence sur la transformation  $\delta \rightarrow \theta.Al_2O_3$ .

### I.2) Influence de l'addition de dopants

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'influence de différents ajouts sur la transformation  $\delta \rightarrow \theta.Al_2O_3$  à concentration constante (1,5 %) lors d'une calcination sous air à 1378 K.

Les mesures de diffraction des rayons X et celles de surfaces spécifiques, données sur les figures 27, 28 et 29, permettent de tracer sur la figure 51, l'avancement  $\xi_{\delta\theta}$  en fonction du temps de calcination isotherme. On peut remarquer, en général, la bonne correspondance entre les points expérimentaux et les courbes tracées à l'aide de la fonction théorique (VIII.2) par ajustement des paramètres  $2\beta_1$  et  $k_0$  à l'aide d'un programme informatique. Pour ces calculs, la valeur de  $c_0$  a été fixée égale à 1, ce qui signifie que l'opération de dopage est supposée ne pas avoir d'effet sur la répartition des ions  $Al^{3+}$  dans les sites cationiques.

De plus, on constate que, par comparaison avec le produit de référence, seuls des effets ralentisseurs ont été obtenus, le plus important correspondant au produit dopé aux ions  $K^+$ .

Par ailleurs, il est intéressant de faire varier dans ces conditions, la quantité d'éléments étrangers introduits dans l'alumine de départ. Ainsi les courbes des figures 52 et 53 donnent l'influence de l'addition d'ions  $La^{3+}$  ou  $Th^{4+}$  à différentes teneurs sur la transformation  $\delta \rightarrow \theta.Al_2O_3$ .

On peut remarquer que contrairement à la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.Al_2O_3$ , l'effet inhibiteur croît lorsque la quantité en impuretés augmente. Ceci justifie le résultat du paragraphe II.2 du chapitre 7 qui démontre que, dans une certaine limite (avec précipitation d'un oxyde du type  $LaAlO_3$  ou  $ThO_2$ ) la quantité d'ions en solution solide dans l'alumine ( $2\beta_1$ ) croit lorsque la quantité de cations dans la solution de dopage ( $2\beta$ ) augmente.

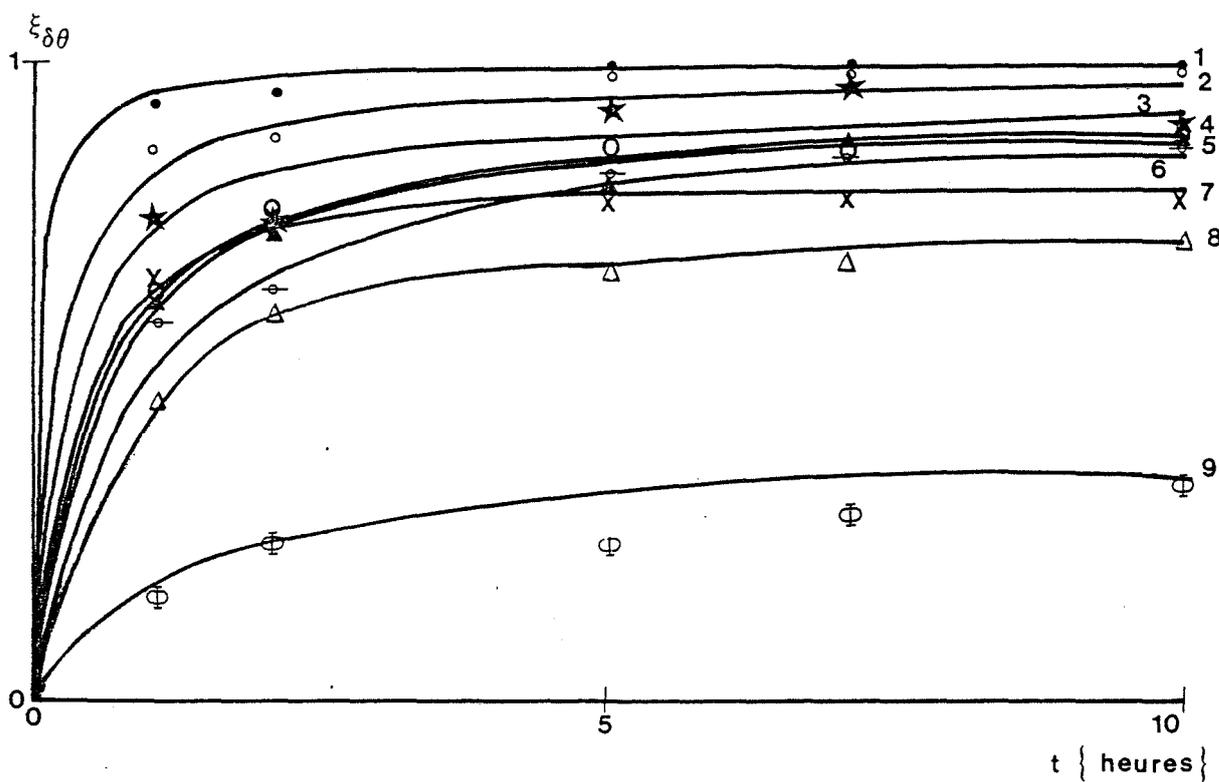


figure 51 : Influence de l'addition de cations sur la transformation  $\delta \rightarrow \theta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des alumines lors d'une calcination sous air à 1378K avec : (1) Référence et dopés (2) Al<sup>3+</sup>, (3) In<sup>3+</sup>, (4) Mg<sup>2+</sup>, (5) Th<sup>4+</sup>, (6) Zr<sup>4+</sup>, (7) La<sup>3+</sup>, (8) Ca<sup>2+</sup>, (9) K<sup>+</sup>.

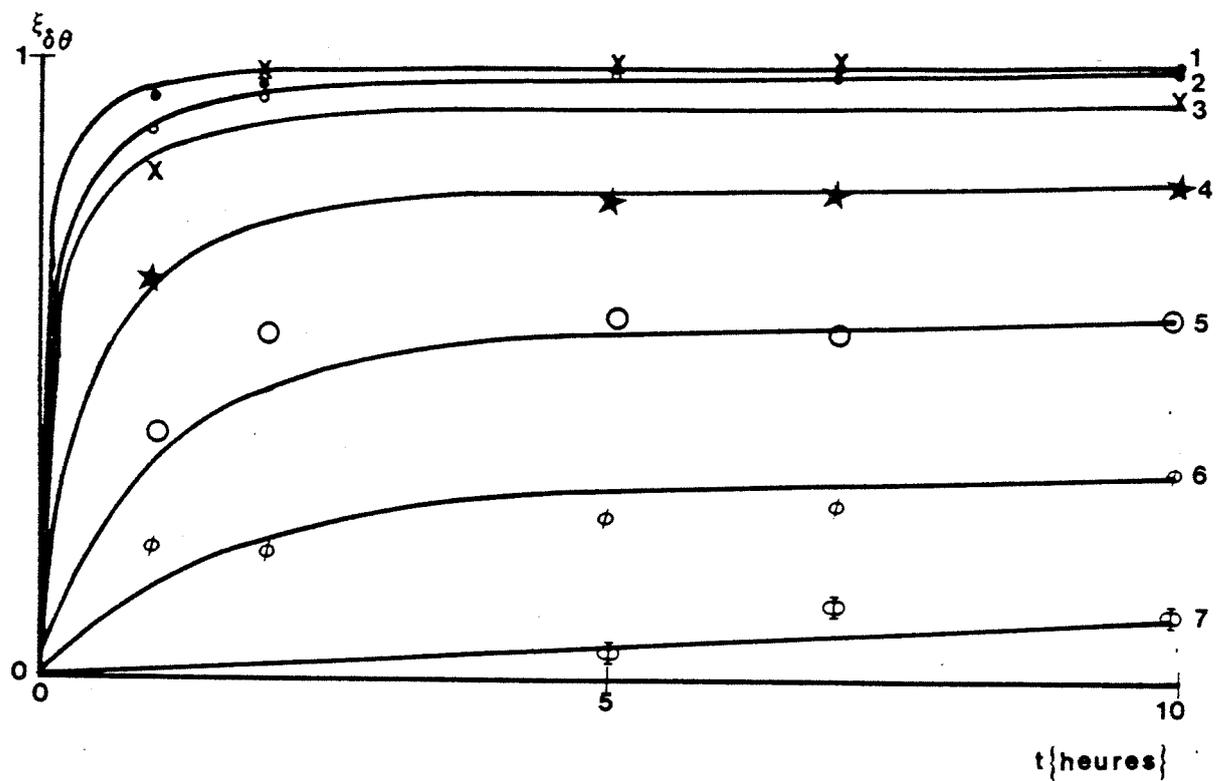


figure 52 : Influence de l'addition d'ions  $\text{La}^{3+}$  à différentes concentrations sur la transformation  $\delta \longrightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination sous air à 1378 K avec : Référence (1) et  $2\beta = 0,5\%$  (2) ; 1% (3) ; 1,5% (4) ; 2% (5) ; 3% (6) ; 4% (7)

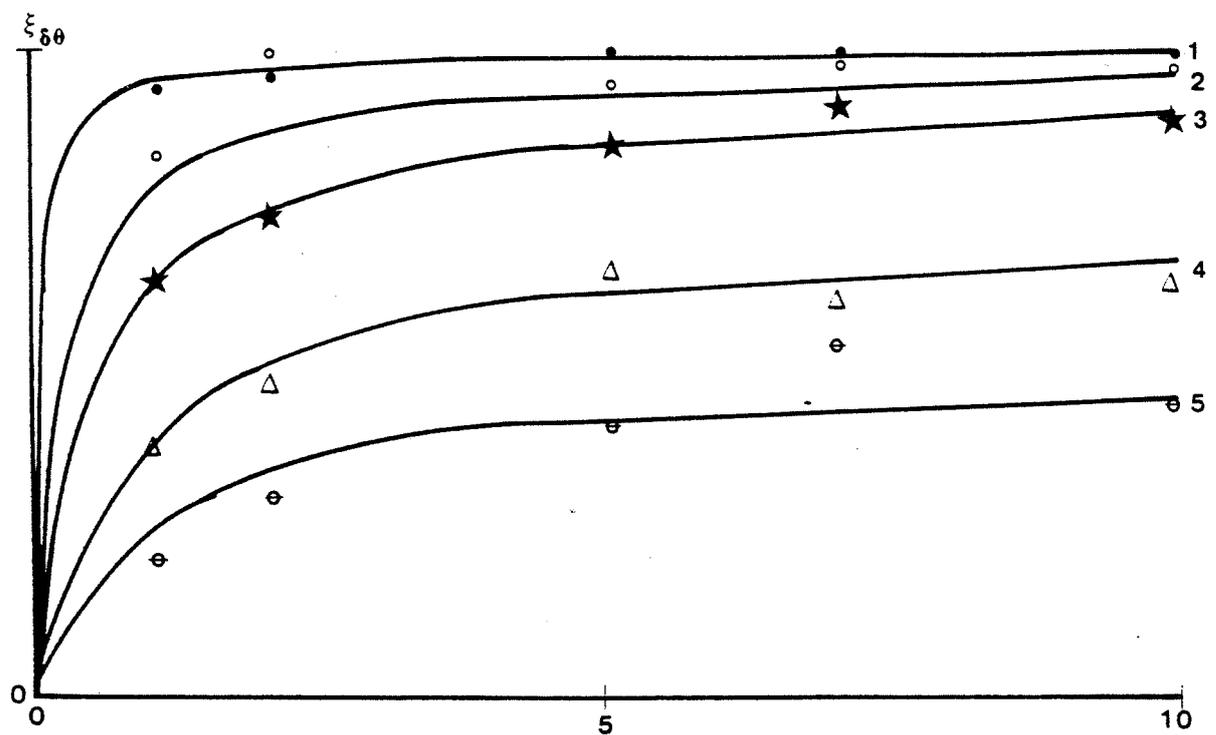


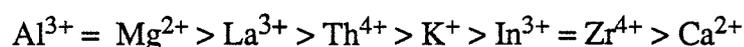
figure 53 : Influence de l'addition d'ions  $\text{Th}^{4+}$  à différentes concentrations sur la transformation  $\delta \rightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination sous air à 1378 K avec : Référence (1) et  $2\beta = 1\%$  (2) ; 1,5% (3) ; 2% (4) ; 3% (5)

## II) INTERPRETATION DES RESULTATS

### II.1) Calcul des concentrations en éléments dopants en solution solide dans l'alumine

A l'aide d'un programme informatique de lissage, il est possible de déterminer la quantité de dopants en solution solide dans l'alumine, en fixant la valeur de  $c_0$  égale à 1, en faisant varier  $2\beta_1$  par valeur décroissante à partir de sa valeur maximale  $2\beta$ .

On peut remarquer ( Tableau XVIII ) que, pour  $2\beta = 1,5 \%$ , les concentrations d'éléments en solution solide sont par ordre décroissant :



Il est très difficile d'interpréter ce classement, car comme nous l'avons vu précédemment il n'existe pas de loi théorique permettant de calculer ces valeurs à partir des caractéristiques physico-chimiques des ions .

#### *Remarque :*

Les valeurs de N sont celles données sur la figure 4 sauf pour le potassium pour lequel N a été considéré comme égal à 0,1 .

### II.3) Influence de l'addition de cations sur la transformation $\delta \longrightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$

Les paragraphes précédents suggèrent que l'effet des éléments étrangers sur la formation de l'alumine  $\theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  est du à leur influence sur la réorganisation du sous-réseau cationique des alumines de transition .

Le tableau XVIII donne les valeurs à  $t = 0$  de la vitesse de cette transformation pour différents échantillons dopés avec des teneurs en éléments étrangers dont la quantité en solution solide est donnée dans la colonne voisine . L'effet ralentisseur le plus important est obtenu pour des alumines dopées aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et surtout  $\text{K}^+$  .

#### *Remarque :*

- Nous avons choisi le temps  $t = 0$  pour comparer les différentes vitesses de transformation car dans l'expression (VIII.1), la réaction inverse a été négligée en supposant que le système se trouve loin de l'équilibre .

Echantillon	$2\beta_1$ (%)	V ( t=0 )
Référence	-	9,7
Dopé Al 1,5%	1,5	5,3
Dopé In 1,5%	0,97	4,1
Dopé Mg 1,5%	1,5	1,6
Dopé Th 1,5%	1,34	1,9
Dopé Zr 1,5%	0,97	1,7
Dopé La 1,5%	1,42	2,4
Dopé Ca 1,5%	0,91	1,3
Dopé K 1,5%	1,22	0,6

Tableau XVIII : Concentration en éléments dopants en solution solide dans l'alumine à l'issue de l'opération de dopage ( $2\beta_1$ ) et vitesse de la transformation  $\delta \rightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $t = 0$  ( V )

## CONCLUSION DU CHAPITRE 8

Il est généralement admis que la réorganisation du sous-réseau cationique est le phénomène qui permet aux alumines de transition d'évoluer vers la forme la mieux cristallisée  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Ce chapitre montre que cette transformation est influencée par l'addition d'éléments étrangers, et que par comparaison avec le produit de Référence, seuls des effets ralentisseurs ont été obtenus, le plus important correspondant au produit dopé aux ions  $\text{K}^+$ .



**CHAPITRE 9****ETUDE DE LA CINETIQUE D'APPARITION DE LA PHASE  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OU CORINDON**

L'application du modèle proposé par Burtin (5) (32) (paragraphe III.3 du chapitre 3) nous permet d'exprimer l'avancement  $\xi_{\theta\alpha}$  en fonction du temps de calcination isotherme sous la forme :

$$\xi_{\theta\alpha} = 1 - \left(1 + \frac{k M S_0}{3} (1 + \beta (5N - z - 2)) \cdot t\right)^3 \quad (\text{IX.1})$$

d'où :

$$\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt} = (1 - \xi_{\theta\alpha})^{2/3} k M S_0 (1 + \beta (5N - z - 2)) \quad (\text{IX.2})$$

Ce qui à avancement constant  $\xi_{\theta\alpha}$  nous permet d'écrire :

$$\left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{dopé}} = \left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{réf}} (1 + \beta (5N - z - 2)) \quad (\text{IX.3})$$

Par ailleurs, nous avons vu que cet avancement peut se déterminer de façon simple par diffraction des rayons X, en calculant les fractions d'alumine  $\theta$  ( $N_\theta$ ) et d'alumine  $\alpha$  ( $N_\alpha$ ) contenues dans un échantillon à l'aide de :

$$\xi_{\theta\alpha} = \frac{N_\theta}{N_\theta + N_\alpha} \quad (\text{IX.4})$$

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les effets théoriquement attendus nous permettra de vérifier la validité du modèle proposé.



D) INTERET DE L'UTILISATION DE L'AVANCEMENT  $\xi_{\theta\alpha}$  POUR SUIVRE LA FORMATION DE L'ALUMINE ALPHA

Il est intéressant de remarquer que l'utilisation de la variable  $N_\alpha$  (quantité d'alumine  $\alpha$  contenue dans un échantillon) comme paramètre caractéristique de la transformation des aluminés de transition en corindon peut conduire à d'importantes erreurs d'interprétation.

Ainsi, considérons des billes d'alumine gamma dopées simultanément à l'aide de deux cations M ( $N, 2\beta, z$ ) et M' ( $N', 2\beta', z'$ ). L'application du modèle théorique décrit dans le chapitre 3 nous permet d'écrire :

$$\left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{codopé}} = \left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{réf}} (1 + \beta (5N - z - 2) + \beta' (5N' - z' - 2)) \quad (\text{IX.5})$$

L'effet de ce co-dopage sera donné par le signe de :

$$A = \beta (5N - z - 2) + \beta' (5N' - z' - 2) \quad (\text{IX.6})$$

L'expérimentation est effectuée à l'aide d'un cation accélérateur  $\text{Mg}^{2+}$  et un ralentisseur  $\text{Zr}^{4+}$  (5) (32). La concentration en ions  $\text{Zr}^{4+}$  est maintenue constante ( $2\beta = 0,5\%$ ) alors que celle en ions  $\text{Mg}^{2+}$  est égale soit à 1 % soit à 5 %.

La figure 54 nous permet d'observer que les quantités d'alumine  $\alpha$  obtenues après calcination 30 heures à 1378 K pour les deux échantillons sont inférieures à celles contenues dans le produit de Référence.

Alors que, si on trace l'avancement  $\xi_{\theta\alpha}$  de la transformation  $\theta \rightarrow \alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction du temps (figure 55), l'opération qui consiste à ajouter 0,5 % d'ions  $\text{Zr}^{4+}$  et 5 % d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  à l'alumine gamma, donne un effet fortement accélérateur sur la formation de corindon.

L'explication de cette différence peut se visualiser à l'aide des figures 56 et 57 : elles représentent, suivant la méthode donnée au paragraphe III.3 du chapitre 6 les quantités de chacune des phases  $\gamma, \delta, \theta$ , et  $\alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  contenues dans un échantillon à chaque instant de la calcination. On constate, sur la figure 56, que :

$$N_\alpha = 0 \quad \text{d'où} \quad \xi_{\theta\alpha} = 0$$

Alors que dans le deuxième cas, au bout de quelques heures de calcination :

$$N_\theta = 0 \quad \text{donc} \quad \xi_{\theta\alpha} = 1$$

Cet exemple justifie l'utilisation de l'avancement  $\xi_{\theta\alpha}$  de la transformation  $\delta \rightarrow \theta.\text{Al}_2\text{O}_3$  comme paramètre caractéristique de la formation de corindon à partir d'aluminés de transition.

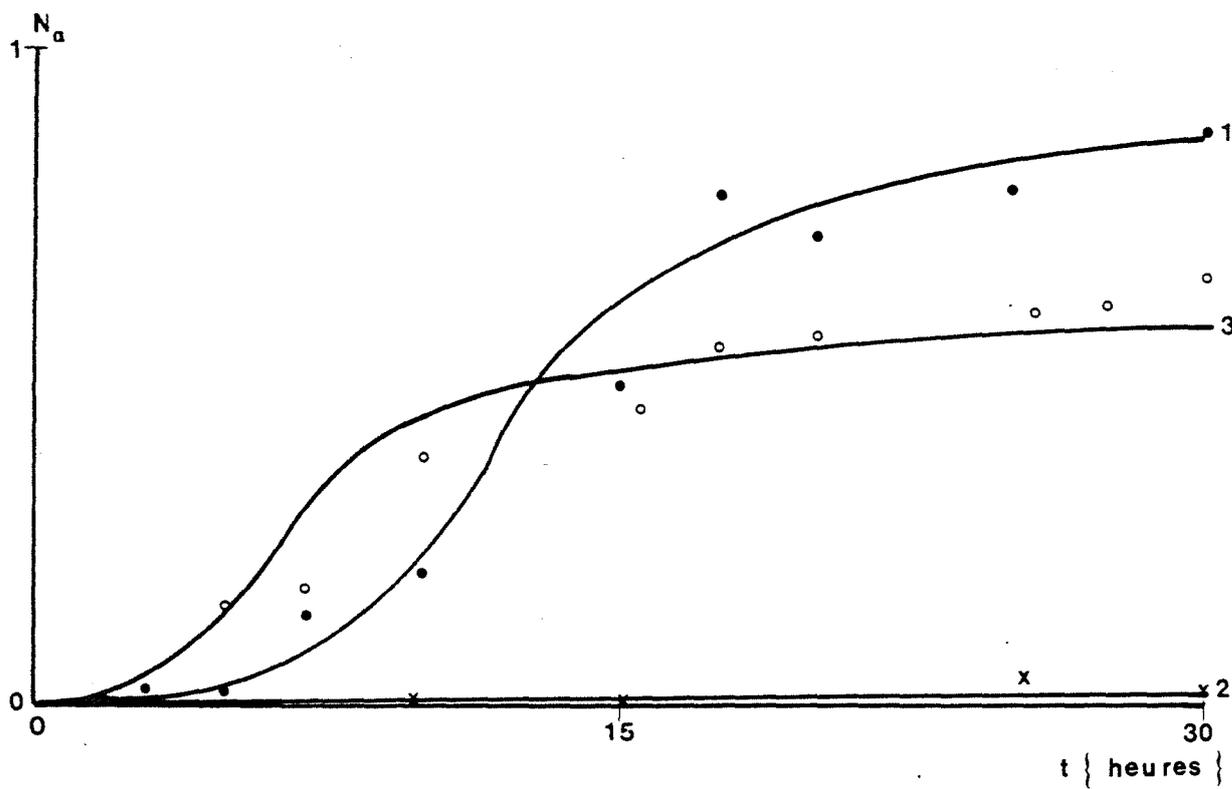


figure 54 : Quantité d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  contenue, lors d'une calcination sous air à 1378 K, dans des échantillons de Référence (1) et codopés ( $\text{Zr}^{4+}$  0,5% -  $\text{Mg}^{2+}$  1%) (2) et ( $\text{Zr}^{4+}$  0,5% -  $\text{Mg}^{2+}$  5%) (3)

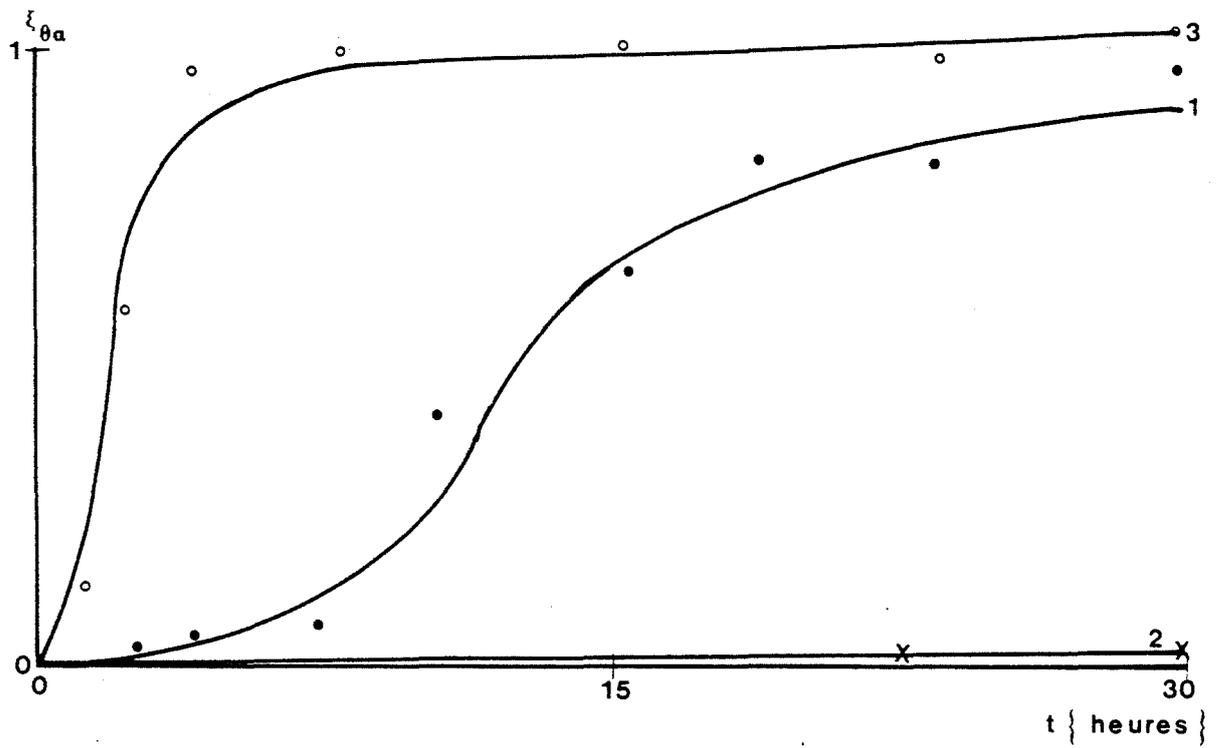


figure 55 : Influence du codopage sur la transformation  $\theta \longrightarrow \alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  lors d'une calcination sous air à 1378 K avec : Référence (1) ; codopés (  $\text{Zr}^{4+}$  0,5% -  $\text{Mg}^{2+}$  1% ) (2) ; (  $\text{Zr}^{4+}$  0,5% -  $\text{Mg}^{2+}$  5% ) (3)

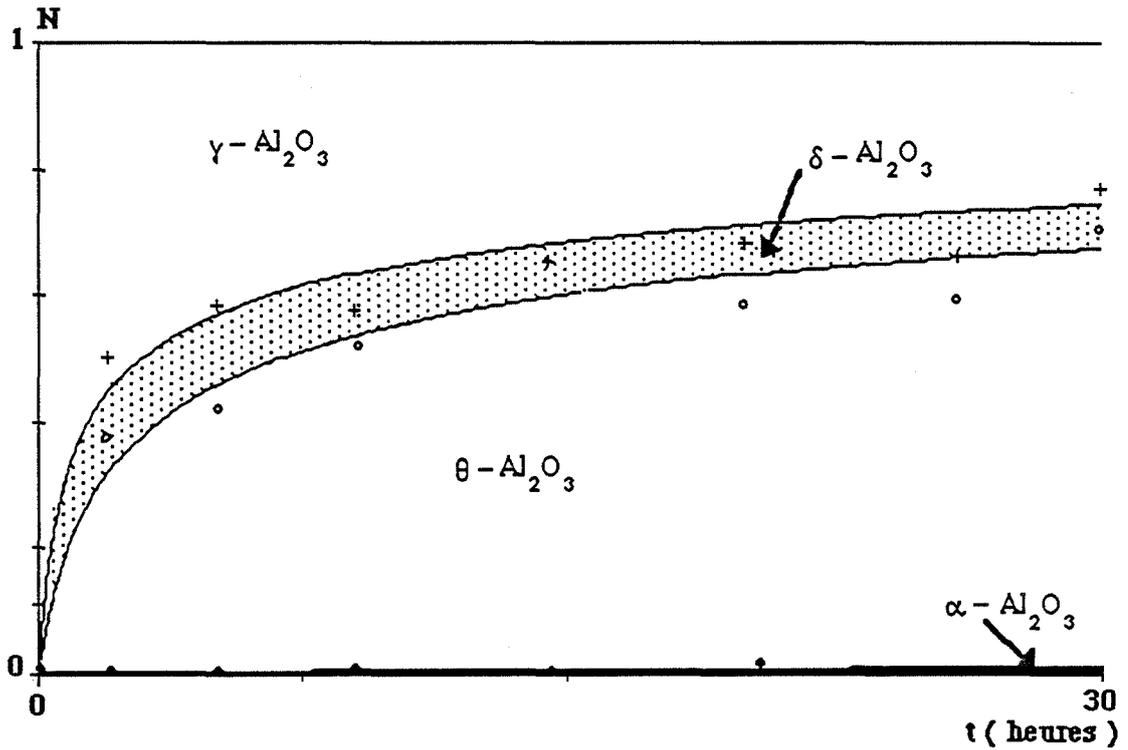


figure 56 : Diagramme représentant la quantité de chaque phase d'alumine, contenue dans un mélange, en fonction du temps de calcination à 1378 K pour le produit codopé  $\text{Zr}^{4+}$  0,5% -  $\text{Mg}^{2+}$  1%

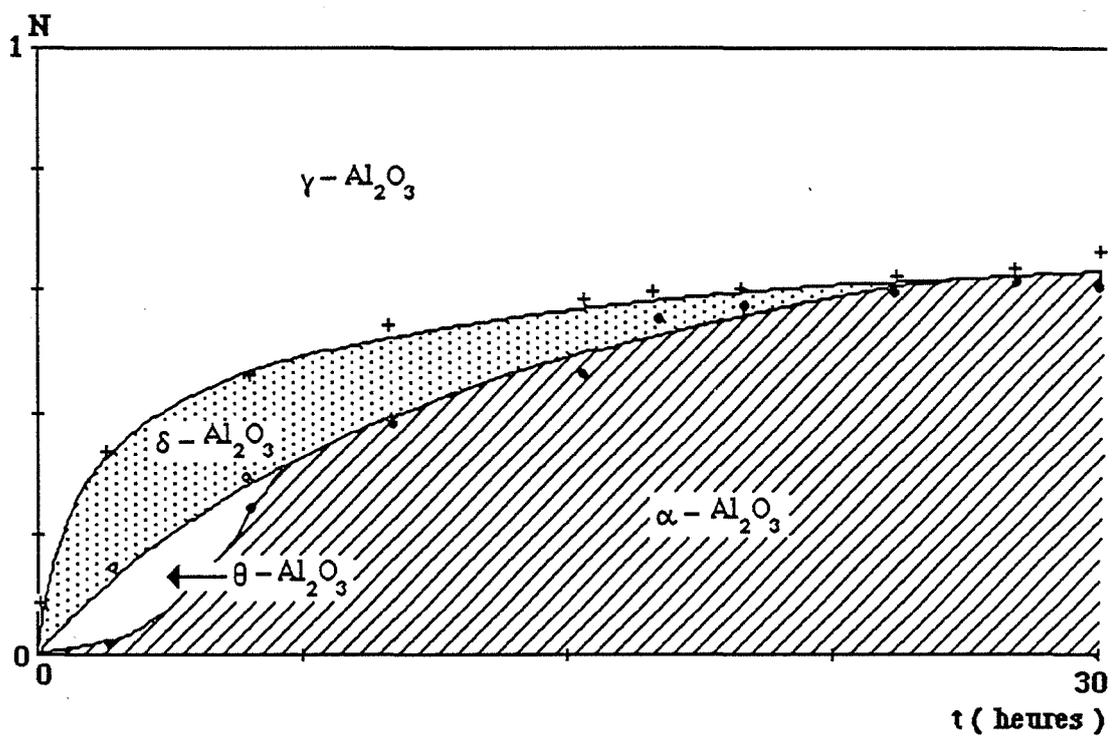


figure 57 : Diagramme représentant la quantité de chaque phase d'alumine, contenue dans un mélange, en fonction du temps de calcination à 1378 K pour le produit codopé  $\text{Zr}^{4+}$  0,5% -  $\text{Mg}^{2+}$  5%

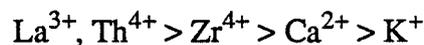
## II) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons dans ce chapitre étudier uniquement l'influence de l'addition de cations (à concentration constante  $2\beta=1,5\%$ ), lors d'une calcination sous air, sur la cinétique d'apparition de la phase stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Les résultats expérimentaux donnés sur les figures 27 et 28 permettent de tracer sur la figure 58 l'avancement  $\xi_{\theta\alpha}$  en fonction du temps de calcination à 1378 K.

L'addition de cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  accélère la transformation alors que l'ajout d'ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , l'inhibe.

Ces cinq dernières courbes sont très proches les unes des autres. Pour les séparer, il convient de traiter les échantillons à plus haute température : la figure 59 donne l'effet de ces dopants sur la formation de corindon à 1473 K. L'importance de leur effet ralentisseur peut être donnée par ordre décroissant par :



*Remarque :*

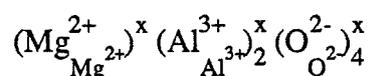
L'étude de l'influence des gaz constitutifs de l'atmosphère contrôlée ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables, la transformation étant soit trop rapide (Référence, dopés  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) soit trop lente (autres échantillons).

## III) EXPLOITATION DES RESULTATS

L'équation (IX.3) ainsi que la figure 4 permettent de représenter les droites ( $d\xi_{\theta\alpha}/dt = \text{constante}$ ) en fonction du nombre d'oxydation  $z$  des éléments étrangers et du coefficient  $N$  de répartition de ceux-ci dans les deux types de sites divalents et trivalents (Figure 60).

Il est intéressant de faire quelques remarques au sujet des différences observées entre l'effet expérimental et celui théoriquement attendu :

- Le dopage aux ions  $\text{Mg}^{2+}$  est accélérateur alors que notre représentation de la figure 60 lui attribue un effet légèrement ralentisseur. Dans ce cas  $N_{\text{Mg}} = 0,8$  ce qui signifie que 20 % des dopants se trouvent en sites divalents, ce qui localement peut nous donner le composé  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  :



Donc on peut considérer que seuls les cations dans les sites trivalents sont effectivement en solution solide d'où :

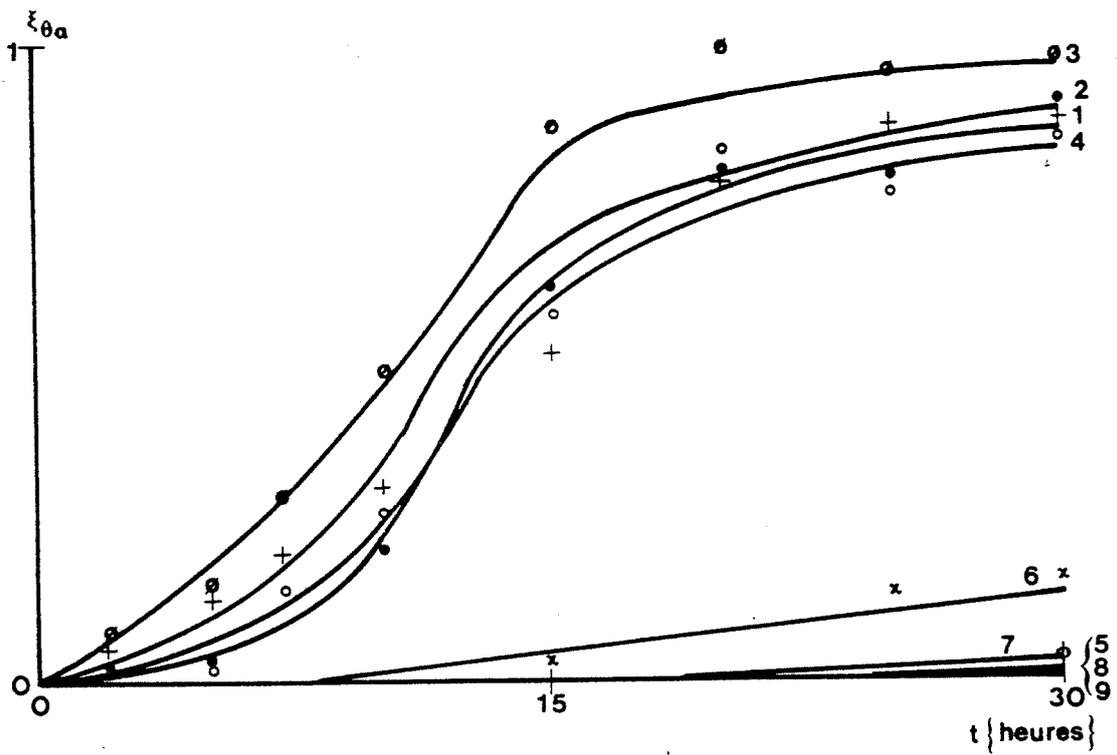


figure 58 : Influence de l'addition de cations ( à concentration constante  $2\beta = 1,5\%$  )  
sur la transformation  $\theta \longrightarrow \alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  des aluminés lors d'une calcination  
sous air à 1378 K avec : (1) Référence ; (2)  $\text{Al}^{3+}$  ; (3)  $\text{Mg}^{2+}$  ; (4)  $\text{In}^{3+}$  ;  
(5)  $\text{Zr}^{4+}$  ; (6)  $\text{K}^+$  ; (7)  $\text{Ca}^{2+}$  ; (8)  $\text{Th}^{4+}$  ; (9)  $\text{La}^{3+}$

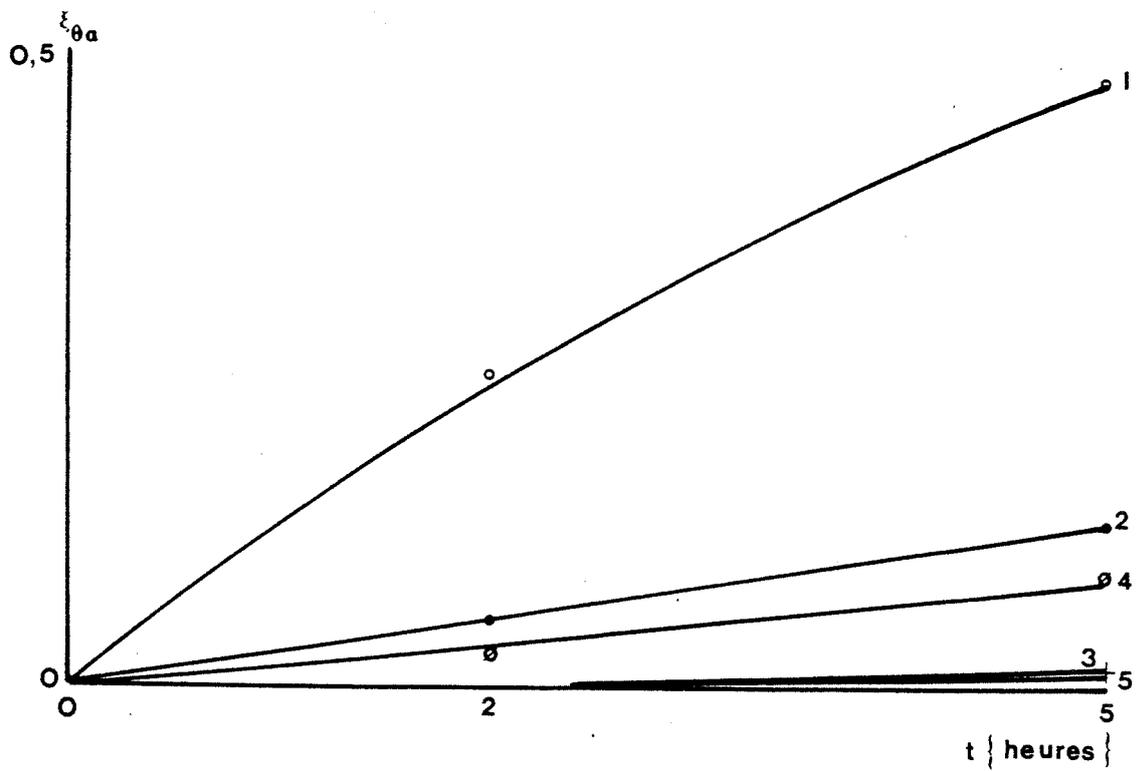


figure 59 : Influence de l'addition de cations ( à concentration constante  $2\beta = 1,5\%$  )  
sur la transformation  $\theta \longrightarrow \alpha.\text{Al}_2\text{O}_3$  des alumines lors d'une calcination  
sous air à 1473 K avec : (1)  $\text{K}^+$  ; (2)  $\text{Ca}^{2+}$ ; (3)  $\text{La}^{3+}$ ; (4)  $\text{Zr}^{4+}$  ; (5)  $\text{Th}^{4+}$

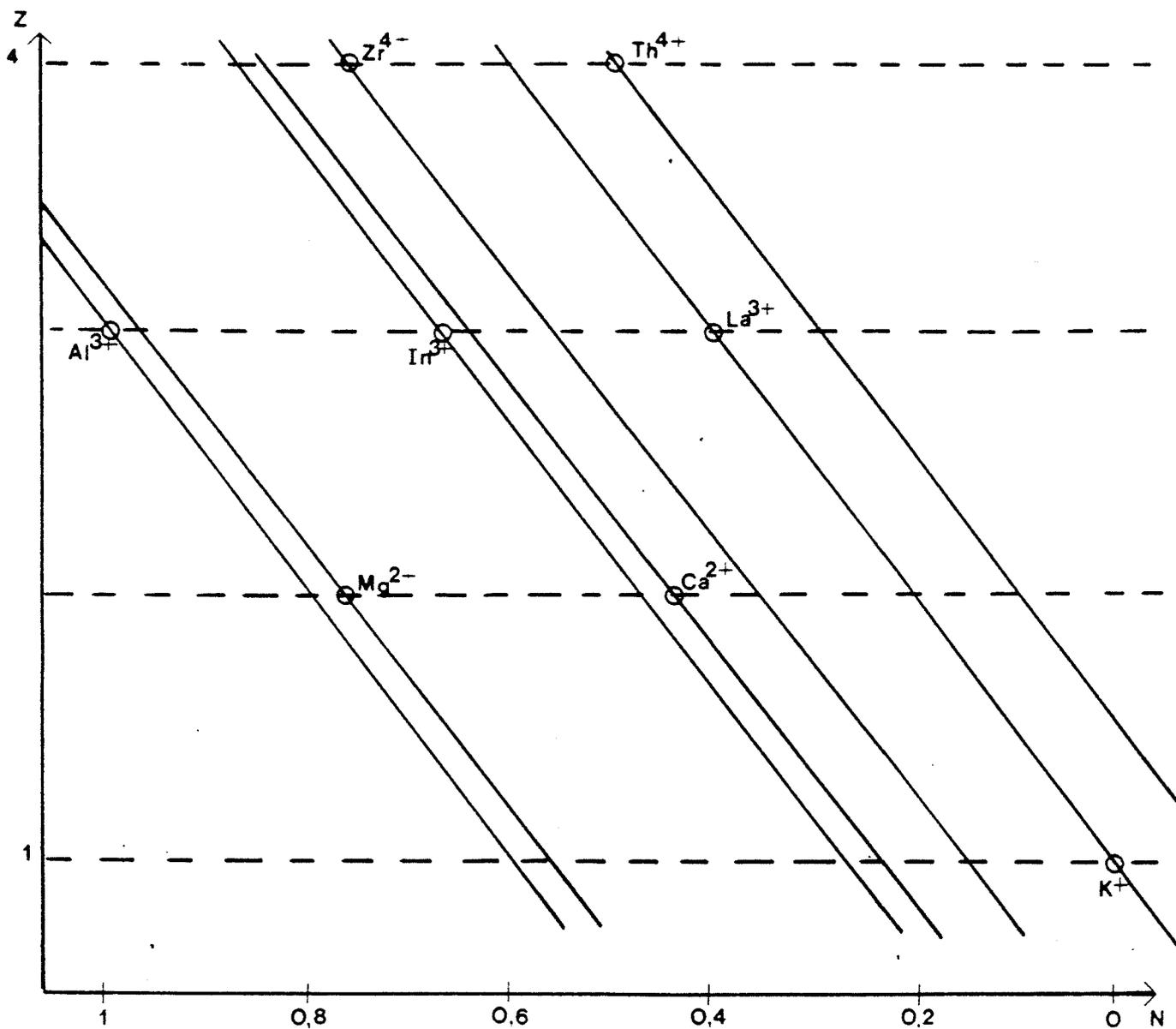


figure 60 : Représentation des droites équivalentes en fonction du degré d'oxydation des éléments et de la répartition de ceux-ci dans les sites divalents et trivalents de l'alumine .

$$2 \beta_1 = 2 \beta_1 \text{ (trivalent)} + 2 \beta_1 \text{ (divalent)} \quad (\text{IX.7})$$

et :

$$N_{Mg} = 1 \quad (\text{IX.8})$$

En reportant dans l'équation (IX.3) :

$$\left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{dopé}} = \left(\frac{d\xi_{\theta\alpha}}{dt}\right)_{\text{réf}} (1 + \beta_1 \text{ (trivalent)}) \quad (\text{IX.9})$$

Ce qui correspond à l'effet expérimental observé.

- De plus, nous avons vu que la fraction cationique en éléments dopants peut s'écrire :

$$2 \beta = 2 \beta_1 + 2 \beta_2$$

avec  $2 \beta$ ,  $2 \beta_1$  et  $2 \beta_2$  correspondant respectivement aux quantités en éléments étrangers dans la solution de dopage, en solution solide et sous forme d'oxyde. Donc il semble vain de vouloir comparer l'effet de l'addition de différents cations sans connaître avec exactitude, pour chaque ajout, la valeur exacte de  $2 \beta_1$ . Ceci explique les différences entre l'importance des effets inhibiteurs obtenus expérimentalement ( $K^+ < Ca^{2+} < Zr^{4+} < La^{3+} < Th^{4+}$ ) et celui théoriquement attendu ( $Ca^{2+} < Zr^{4+} < K^+$ ,  $La^{3+} < Th^{4+}$ ).

- Un autre cas particulier peut être expliqué par un raisonnement identique. La présence en quantités importantes de  $In_2O_3$  à l'issue de l'opération de dopage (due à la grande affinité de l'indium pour l'oxygène) indique que dans ce cas :

$$2\beta_1 \approx 0$$

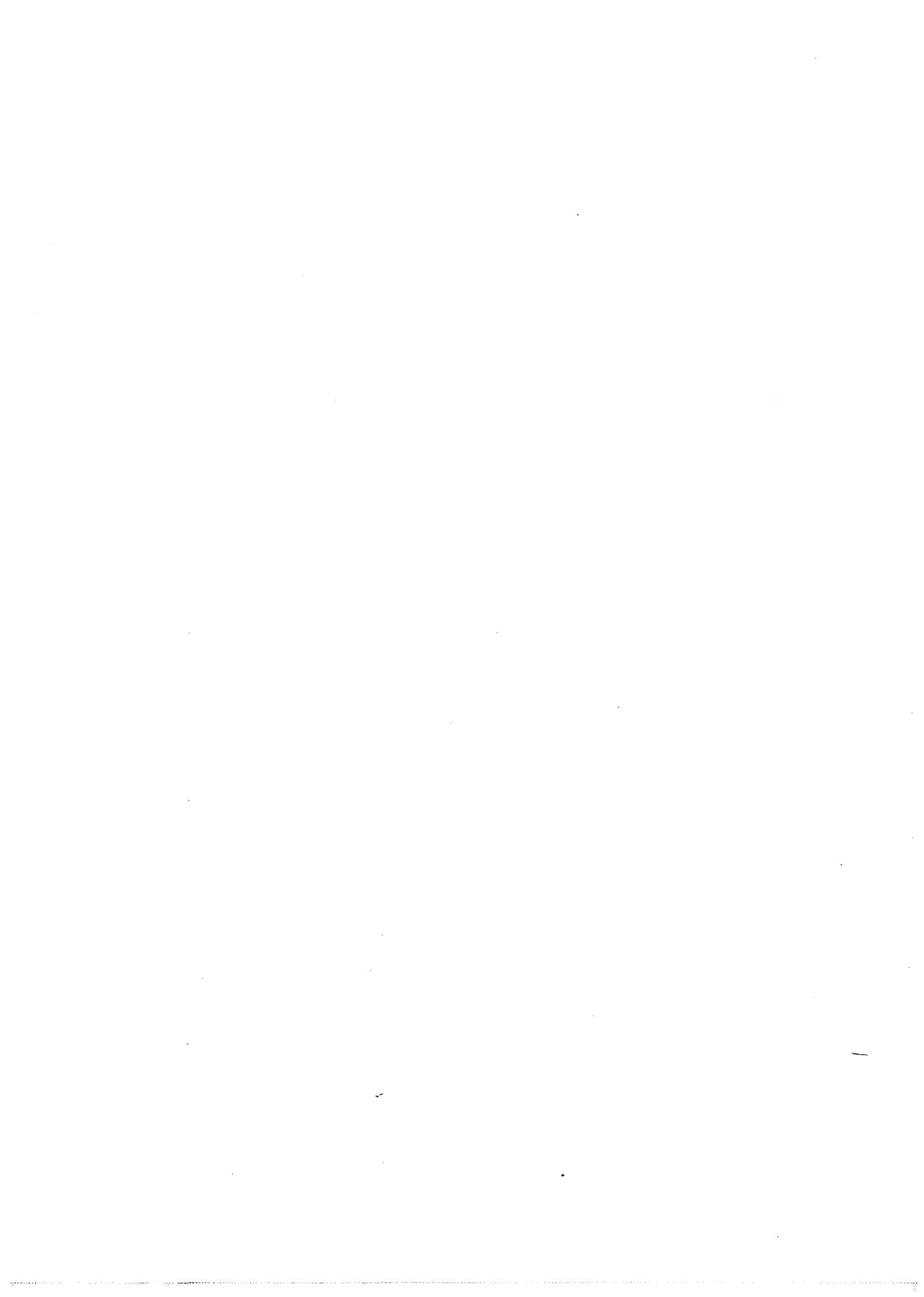
Ce qui correspond à un effet du dopage aux ions  $In^{3+}$  faible voire nul (figure 58).

## CONCLUSION DU CHAPITRE 9

Le chapitre montre l'intérêt de l'utilisation de l'avancement  $\xi_{\theta\alpha}$  pour suivre la formation de l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou corindon.

Ainsi à l'aide de la méthode proposée dans le chapitre 6, il est possible d'expliquer les différences obtenues dans certains cas entre les résultats expérimentaux et les effets théoriquement calculés à l'aide du modèle proposé par Burtin (5) (32).

Le problème qui subsiste concerne l'impossibilité de connaître avec précision la quantité d'éléments étrangers en solution solide dans les alumines de transition. Ceci rend très difficile l'interprétation de l'influence des différents ajouts sur la formation de l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



## CONCLUSION GENERALE

L'étude de la transformation des alumines de transition lors de traitements thermiques appropriés met en évidence plusieurs phénomènes modifiant considérablement les caractéristiques texturales et structurales du matériau.

Les différents processus en cause lors de ces évolutions sont fortement influencés par de nombreux paramètres tels que l'introduction d'éléments étrangers, la nature de la phase gazeuse en contact avec le solide ou la température de traitement thermique.

Ainsi le dopage de la phase  $\gamma$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoque une modification des concentrations en défauts ponctuels du solide (lacunes anioniques et groupement hydroxyles) donc de sa réactivité vis à vis des gaz constitutifs de l'atmosphère en contact avec le matériau (vapeur d'eau, dioxyde de carbone gazeux).

Pour relier ces résultats aux vitesses des transformations des alumines suivant la séquence  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une méthode expérimentale est proposée qui permet de calculer les fractions de chacune des phases  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenues dans un échantillon après calcination à 1 378K, puis de suivre les avancements de chaque étape. Trois phénomènes successifs ont été alors étudiés :

- Une chute importante de la surface spécifique connue sous le nom d'étape initiale du frittage des poudres. A l'aide d'un modèle proposé dans la littérature la vitesse de diminution de cette surface est calculée pour une alumine de transition pure ou modifiée par l'ajout de cations étrangers et s'écrit sous la forme :

$$V = A P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_1} f(\beta)$$

La comparaison des résultats expérimentaux et des valeurs de  $\alpha_1$  calculées, dans chaque cas de Brouwer de l'équation de neutralité électrique, dans l'hypothèse des régimes purs, permet de conclure que :

L'étape limitante de ce phénomène est celle de diffusion des groupements hydroxyles pour des solides contenant de faibles quantités d'impuretés. Or, il faut remarquer que ce modèle théorique n'explique pas l'influence de la pression partielle d'oxygène gazeux faible pour ces échantillons mais qui peut devenir importante lorsque la quantité de dopants introduits (dans notre cas des ions La<sup>3+</sup>) augmente. Ceci nous conduit à deux possibilités :

- \* Soit le modèle utilisé est incomplet et il conviendrait de lui superposer les résultats d'autres études fournies par la bibliographie : par exemple, une étude récente montre que la surface spécifique d'un nitrure de silicium est réduite, lors d'un traitement thermique par la formation de silice qui peut obstruer une partie des pores du matériau.

- \* Soit la représentation quasichimique des alumines de transition donnée dans cette étude est fortement incomplète : certains défauts ponctuels n'ont pas pu être détectés à l'aide des moyens techniques utilisés.

Ainsi, pour être complète, l'étude de l'évolution de la surface spécifique d'alumines de transition pures ou dopées devrait être poursuivie principalement dans deux directions qui sont la caractérisation des défauts ponctuels du matériau et l'identification de tous les phénomènes pouvant diminuer cette surface.

- La réorganisation du sous-réseau cationique peut être assimilée à un saut des cations  $Al^{3+}$  des sites divalents vers les sites trivalents. La vitesse de cette transformation dépend non seulement de la quantité de dopants introduits en solution solide dans l'alumine de départ mais aussi des caractéristiques de l'élément étranger (charge, rayon...).

En outre, nous avons remarqué que la distribution des ions  $Al^{3+}$  dans les deux types de sites cationiques est fortement influencée par l'opération de dopage.

- De plus, la formation de l'alumine  $\alpha-Al_2O_3$  ou corindon, dont un modèle cinétique permet de calculer l'avancement peut être considérée comme une étape de précipitation d'une nouvelle phase après déshydroxylation complète des alumines de transition.

Enfin, il est évident que l'étude d'un solide contenant initialement beaucoup moins d'impuretés ainsi que l'utilisation d'autres techniques expérimentales (conductimétrie, porosimétrie, thermogravimétrie...) permettraient de préciser certains résultats.

Ainsi, une meilleure compréhension de tous ces mécanismes apportera certaines informations nécessaires à la fabrication ou à l'utilisation d'oxydes comme catalyseurs ou support de catalyseurs.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. HABER  
Natrewissenschaften, 13, (1925), 1007
- (2) H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN  
J. Phys. Chim., 38, (1934), 1175
- (3) J.D. EDWARDS, F.C. FRARY  
"The aluminium industry : aluminium and its production"  
New-York, Mc Graw Hill, (1930)
- (4) W.H. GITZEN  
"Alumina as a ceramic material"  
Colombus, The American Ceramic Society, (1970)
- (5) P. BURTIN  
Thèse, Saint-Etienne, (1985)
- (6) L.E. OOMES, J.H. DE BOER, B.C. LIPPENS  
Proc. Intern. Symp. Reac. Solids 4th, (1960), 317
- (7) A. GLINKA, B. PACEWSKA, S. MICHALOWSKI  
J. Therm. Anal., 29, (1984), 953
- (8) J.P. FRANCK, E. FREUND, E. QUEMERE  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984), 629
- (9) W. BLITZ, A. LEMKE  
Z. Anorg. Chem., 186, (1930), 373
- (10) H.C. STUMPF, A.S. RUSSEL, J.W. NEWSOME, C.M. TUCKER  
Ind. Eng. Chem., 42 (7), (1950), 1398
- (11) B.C. LIPPENS, J.H. DE BOER  
Acta Cryst., 17, (1964), 1312
- (12) R. TERTIAN, D. PAPEE  
J. Chim. Phys., 55, (1958), 341
- (13) A. STEINHEIL  
Ann. Phys., 19, (1934), 465
- (14) H. SAAFELD  
Clay Min. Bull., 3, (1958), 249

- (15) K.J. MORISSEY, K.K. CZANDERNA, R.P. MERRILL  
Ultramicroscopy, 18, (1985), 379
- (16) H.P. ROOKSBY  
J. Appl. Chem., 8, (1958), 44
- (17) H.P. ROOKSBY, C.J.M. ROOYMANS  
Clay Min. Bull., 4, (1961), 234
- (18) G.W. OOSTERHOUT  
Acta Cryst., 13, (1960), 932
- (19) G.W. OOSTERHOUT, C.J.M. ROOYMANS  
Nature, 181, (1958), 44
- (20) S. GELLER  
J. Chem. Phys., 33, (1960), 676
- (21) R. TERTIAN  
C. R. Acad. Sci., (1950), 1677
- (22) G. YAMAGUCHI, I. YASUI, W.C. CHUI  
Bull. Chem. Soc. Jap., 43, (1970), 2487
- (23) S.J. WILSON  
Proc. Br., Ceram. Soc., 28, (1979), 281
- (24) T. TSUCHIDA, R. FURUICHI, T. ISHII, K. ITOH  
Thermochimica Acta, 64, (1983), 337
- (25) M.V. MATHIEU  
Thèse, Lyon, (1956)
- (26) V.A. USHAKOV, E.M. MOROZOV  
React. Kinet. Catal. Lett., 24 (1-2), (1984), 113
- (27) E.J.W. VERWEY  
Z. Kristallogr., 91, (1935), 317
- (28) M.I. BARATON, P. QUINTARD  
J. Mol. Struct., 79, (1982), 337
- (29) F. EWERTOWSKI, T. MAJCHERCZYK, B. ROZENFELD, A. BARANOVSKI  
J. Phys. Chem. Solids, 44 (7), (1983), 609
- (30) G. ERVIN  
Acta. Cryst., 5, (1952), 103

- (31) G. HALLER, B. Mc MILLAN, J. BRINNEN  
J. Catal., 87, (1986), 243
- (32) P. BURTIN, J.P. BRUNELLE, M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE  
Appl. Catal., 34, 1987, 225  
Appl. Catal., 34, 1987, 239
- (33) A.F. WELLS  
"Structural Inorganic Chemistry"  
Oxford Press, Londres, (1962)
- (34) S. SOLED  
J. Catal., 81, (1983), 252
- (35) F.A. KROEGER  
"The chemistry of imperfect crystal"  
North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1964)
- (36) A. BIELANSKI, A. SEDZIMIR  
"Reactivity of solids"  
Elsevier, Amsterdam, (1961)
- (37) D. FARGEOT, P. LOTHORALY, A. DAUGER  
Ceram. Powders, (1983), 977
- (38) H. SCHAPER, L.L. VAN REIJNEN  
Thermochimica Acta., 77, (1984), 383
- (39) D.S. TUCKER  
J. Am. Ceram. Soc., 7, (1985), C163
- (40) J.R. WYNNYCKYJ, C.G. MORRIS  
Met. Trans. B, 16, (1985), 345
- (41) D. FARGEOT  
Thèse, Limoges, (1987)
- (42) R.F. WATERS, J.B. PERI, G.S. JOHN, H.S. SEELIG  
Ind. Eng. Chem., 52 (5), (1960), 415
- (43) J.L. HEBRARD  
Thèse, Saint - Etienne, (1987)
- (44) J.L. HEBRARD, M. DAUZAT, M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE  
C. R. Acad. Sci. Paris, Serie II, 305, (1987), 1185
- (45) Y. MURASE, E. KATO  
J. Am. Ceram. Soc., 66 (3), (1983), 196

- (46) H. YANAGIDA, G. YAMAMUCHI, J. KUBOTA  
J. Am. Ceram. Soc. Jap., 74 (12), (1966), 371
- (47) J.A. VARELA, O.J. WHITTEMORE  
J. Am. Ceram. Soc., 66 (1), (1983), 77
- (48) O.J. WHITTEMORE, J.A. VARELA  
Adv. Ceramics, 10, (1985), 583
- (49) K. HAMANO, K. ASANO, Y. AKAYAMA, Z. NAKAGAWA  
Rep. Res. Lab. Eng. Mat., 4, (1979), 59
- (50) P.F. EASTMAN, J.B. CUTLER  
J. Am. Ceram. Soc., 49 (10), (1966), 526
- (51) D. DOLLIMORE, P. SPOONER  
Trans. Farad. Soc., 67, (1970), 2750
- (52) D.J. HARRIS, D.J. YOUNG, D.L. TRIMM  
Chemeca 82, Res. Der. Eight. Aust. Chem. Eng. Conf., (1982), 175
- (53) G.C. BYE, G.T. SIMPKIN  
J. Am. Ceram. Soc., 57, (1974), 367
- (54) C. BROUWER  
Philips Research Reports, 9, (1954), 366
- (55) M.J. SINNOTT  
"Etude théorique et pratique de l'état solide : solides métalliques"  
Editions Eyrolles, Paris, (1961)
- (56) W. HUME-ROTHERY, R.E. SALLMAN, C.W. HAWORTH  
"The structure of metals and alloys"  
The Metal and Metallurgy Trust, Londres, (1969)
- (57) F.A KROEGER  
"Solids state physics"  
F. Seitz, D. Turnbull, New-York, (1956)
- (58) K. ANDO, M. MOMODA, T. AZUMI, S. KITAJIMA  
J. Am. Ceram. Soc., 70 (11), (1987), C309
- (59) P. PASCAL  
"Nouveau traité de chimie minérale"  
10, (1961), 291
- (60) Y. WAKAO, J. HIBINO  
Nagoya. Nogyo., Gjastu Shikenko, Hakoku, 11, (1962), 588

- (61) H.SCHAPER, E.B.M. DOESBURG, L.L. VAN REIJNEN  
Appl. Catal., 7, (1983), 211
- (62) H.SCHAPER, L.L. VAN REIJNEN  
Mat. Sci. Monographs, 14, (1981), 173
- (63) V.J. VERESHAGIN, V.Y. ZELINSKII, T.A. KAABAS, N.N. KOLOVA  
Zh. Prikl. Khim., 55, (1982), 1946
- (64) P. ORLANS  
Thèse, Saint-Etienne, (1987)
- (65) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER  
J. Am. Chem. Soc., 60, (1938), 309
- (66) X. MONTAGNE, C. DURAND, G. MABILON  
Stud. Surf. Sci. Eng., 17(1), (1985), 33
- (67) H. KNOZINGER, P. RATNASAMY  
Catal. Rev., Sci. Eng., 17(1), (1978), 31
- (68) J.F. RIEKE, F. DANIELS  
J. Phys. Chem., 61, (1957), 629
- (69) A.F. GABRYSH, H. EYRING, V. LEFEBRE, M.D. EVANS  
J. Appl. Chem., 33, (1962), 3389
- (70) D.W. COOKE, H.E. ROBERTS, C. ALEXANDER  
J. Appl. Chem., 49(6), (1978), 3451
- (71) C. OSTROWSKI, J. MOCHNIAK  
Mineralogica Polonica, 12(1), (1981), 53
- (72) W. KANIA, K. JURCZYK  
Appl. Catal., 34, (1987), 1
- (73) J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI  
"Chimie-physique des phénomènes de surface"  
Masson, Paris, (1971)
- (74) J.H. BINKS, J.A. DUFFY  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 81, (1985), 473
- (75) J.R. BURLESON  
Adv. X-Ray Anal., 24, (1981), 271
- (76) A.B. CAREL, D.K. CABBINESS  
Am. Ceram. Soc. Bull., 64(5), (1985), 716

- (77) O.P. KRIVORUCHKO, L.M. PLYASOVA, B.P. ZOLOTOVSKII, R.A. BUYANOV  
React. Kinet. Catal. Lett., 22 (3-4), (1983), 975
- (78) M. PIJOLAT, M. DAUZAT, M. SOUSTELLE  
Thermochimica Acta, 122, (1987), 71
- (79) F. ROUQUEROL, M. LAFFITE  
Actua. Chim., (Nov. 1985), 51
- (80) M. DAUZAT, M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE  
Proc. Sci. Ceram., 14, (1987), 491
- (81) E. HUSSON, Y. REPELIN  
Rev. Chem. Min., 22, (1985), 24
- (82) B. MANI, V. SITAKARA RAO, H.S. MAITI  
J. Mat. Sci., 15, (1980), 925
- (83) P.H. DUVIGNEAUD, J. DETHY  
Rev. Int. Htes Temp. et Réfract., 12, (1975), 110
- (84) P. BELAIR  
Thèse, Limoges, (1988)
- (85) W.D. MROSS  
Catal. Rev. - Sci. Eng., 25, (1983), 591
- (86) M. KANTSCHWA, E.V. ALBANO, G. ERTL, H. KNOZINGER  
Appl. Catal., 8, (1983), 71
- (87) G. BUSCA, V. LORENZELLI  
Materials Chem., 7, (1982), 89
- (88) F. OUDET  
Thèse, Compiègne, (1987)

**ANNEXE 1****RAYONS IONIQUES ET ELECTRONEGATIVITES****I) RAYON IONIQUE****I.1) Historique**

La première table de rayons ioniques fut publiée en 1920 par Landé (1) en supposant que, dans les cristaux formés avec des ions halogènes, les atomes sont en contact mutuel. Quelques années plus tard, Wasatjerna (2) obtint des valeurs plus précises en divisant les distances interioniques observées dans des cristaux par des rapports calculés expérimentalement (Tableau A.1).

<b>ANIONS</b>	<b>RAYONS (A)</b>	<b>CATIONS</b>	<b>RAYON (A)</b>
O 2-	1,32	Na +	1,01
S 2-	1,69	K +	1,3
Se 2-	1,77	Rb +	1,5
Te 2-	1,91	Cs +	1,75
F -	1,33	Mg +	0,75
Cl -	1,72	Ca 2+	1,02
Br -	1,92	Sr 2+	1,2
I -	2,19	Ba 2+	1,4

Tableau A.1 : table des rayons de Wasatjerna

A l'aide d'observations expérimentales similaires (des distances interioniques dans les oxydes), Goldschmitt (3) (Tableau A.2) détermina le rayon des cations en soustrayant le rayon de  $O^{2-}$  ( $r = 1,32$  A) à la distance anion-cation mesurée. Mais, en l'absence plusieurs valeurs expérimentales, certains résultats seront obtenus par interpolation ( $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ...).

		Li + 0,78	Be 2+ 0,34		
O 2- 1,32	F - 1,33	Na + 0,98	Mg 2+ 0,78	Al 3+ 0,57	Si 4+ 0,39
S 2- 1,74	Cl - 1,81	K + 1,33	Ca 2+ 1,06	Sc 3+ 0,83	Ti 4+ 0,64
Se 2- 1,91	Br - 1,96	Rb + 1,49	Sr 2+ 1,27	Y 3+ 1,06	Zr 4+ 0,87
Te 2- 2,11	I - 2,2	Cs + 1,65	Ba 2+ 1,43	La 3+ 1,22	Ce 4+ 1,02

Tableau A.2 : Table des rayons de Goldschmitt en A

A la même période, Pauling (4) publia une table de rayons ioniques basée sur la variation de la charge nucléaire effective dans une série isoélectronique d'ions alcalins (voir paragraphe I.2). Cette table sera corrigée, quelques années plus tard, par Arhens (5) en remarquant qu'il existe une relation entre le rayon ionique de Pauling et la valeur du potentiel d'ionisation.

Plus récemment, deux nouvelles méthodes de détermination des rayons des éléments ont été proposées : Slater (6), reprenant une idée de Bragg (7), établit une relation empirique permettant d'obtenir à la fois le rayon dans un solide métallique, covalent ou ionique.

Par ailleurs, Fumi et Tosi (8) ont publié une série de valeurs pour les ions alcalins, à l'aide d'une corrélation entre les paramètres répulsifs du modèle de Born et le rapport ( $r_{\text{anion}}/r_{\text{cation}}$ ) dans les cristaux alcalins.

Enfin, à l'aide de la méthode de Goldschmitt (3) mais en utilisant des valeurs de distances interioniques plus précises, Shannon a publié plusieurs tables de rayons ioniques (voir paragraphe I.3). Récemment, à l'aide de ces résultats, Ziokowski (9) donne une relation empirique (pour la liaison M-O) entre le rayon et le nombre de coordination.

## I.2) Rayons ioniques calculés à l'aide de la méthode de Pauling

Cette table (4) est basée sur le fait qu'il est possible de faire un calcul approché de mécanique quantique sur les forces opérant entre les ions dans un cristal et donc de prévoir les valeurs des distances d'équilibre des ions, de l'énergie cristalline...

La table de Pauling s'appuie sur des résultats semi-empiriques ayant pour point de départ cinq données expérimentales de distances anion-cation (pour KCl, NaF, RbBr, CsI et Li<sub>2</sub>O), par hypothèse, ces valeurs sont considérées comme étant égales à la somme du rayon de l'anion et de celui du cation (de plus, le rapport  $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$  sera égal à 0,75).

La taille des ions est déterminée par la distribution des électrons périphériques qui varie de façon simple et inversement proportionnelle à la charge nucléaire effective des ions. Cette charge est égale à la différence de la charge réelle  $Z^*e$  et de celle due à l'effet des autres ions notée  $S^*e$ . En fonction de ces paramètres et d'une constante  $C_n$  déterminée à l'aide du nombre total des ions périphériques, le rayon s'écrit :

$$R_1 = C_n / (Z - S) \quad (A.1)$$

On peut donc obtenir une table de rayons appelée "table des rayons univalents de Pauling" (Tableau A.3).

Anions	Rayon (A)	Cations	Rayons (A)
F -	1,36	Na +	0,95
Cl -	1,81	K +	1,33
Br -	1,95	Rb +	1,48
I -	2,16	Cs +	1,69

Tableau A.3 : Table des rayons univalents de Pauling

Mais, la charge utilisée pour déterminer les différents termes de l'interaction coulombienne est égale à 1. Donc en considérant, dans le calcul de la distance d'équilibre selon un modèle de Coulomb, que les ions ont une charge  $z$ , on obtient :

$$R_z = [(n*B)/(A*z^2)]^{(1/(n-1))} \quad (A.2)$$

( $1/n$  étant l'exposant de la force répulsive).

Par ailleurs :

$$R_1 = [(n*B)/A]^{(1/n-1)} \quad (A3)$$

Donc :

$$R_z = R_1 * z^{[-2/(n-1)]} \quad (A4)$$

Les principaux résultats obtenus par Pauling sont donnés dans le tableau A.5 (à la fin du paragraphe I.3) en comparaison des valeurs publiées par Shannon.

### I.3) Rayons ioniques de Shannon

#### I.3.a) Critique des tables antérieures

- Elles ne reproduisent pas les distances interatomiques avec la précision que l'on peut obtenir à l'aide des moyens techniques actuels.
- Bien que quelques publications (Pauling (10), Zachariasen (11),...) donnent des méthodes pour calculer l'effet du nombre de coordination sur les distances interatomiques, elles permettent de calculer les valeurs des rayons ioniques uniquement dans le cas de la coordination octaédrique.
- Les rayons cationiques sont totalement indépendant des anions auxquels ils sont liés.

#### I.3.b) Hypothèses

Les travaux de Shannon sont basés sur plusieurs hypothèses :

- l'addition des rayons de l'anion et du cation donne exactement la valeur de la distance interatomique.
- les rayons sont indépendants du type de structure.
- les rayons varient avec le nombre de coordination.
- pour un anion donné le volume d'une maille élémentaire est proportionnel au volume du cation.

#### I.3.c) Rayons anioniques

Dans toutes les publications de Shannon le rayon des anions dépend aussi du nombre de coordination. Le tableau A.4 donne les rayons de l'oxygène et du fluor en fonction de ce paramètre.

Coordination	r O 2- (A)	r F - (A)
2	1,35	1,285
3	1,36	1,29
4	1,38	1,31
6	1,4	1,33
8	1,42	

Tableau A.4 : Rayons anioniques de Shannon

### I.3.d) Rayons cationiques

Pour déterminer les valeurs des rayons cationiques, plus de 900 données expérimentales ont été utilisées. Le tableau A.5 récapitule ces résultats pour quelques ions en les comparant à ceux obtenus par Pauling (4) (les rayons sont donnés en coordination octaédrique (6) et pour la liaison M-O (12) (13)). De même, des rayons calculés pour des liaisons M-F (12) (14) (15) (16) et M-S (17) ont été publiés par Shannon.

Élément	Shannon (A)	Pauling (A)
Ac 3+	1,26	1,18
Ag 2+	1,08	0,89
Al 3+	0,675	0,5
As 5+	0,6	0,47
B 3+	0,41	0,2
Ba 2+	1,49	1,35
Be 3+	0,59	0,31
C 4+	0,3	0,15
Ca 2+	1,14	0,99
Cd 2+	1,09	0,97
Ce 4+	1,01	1,03
Cl -	1,67	1,81
Cr 6+	0,58	0,52
Cs +	1,81	1,67
Cu 2+	0,87	0,72
F -	1,19	1,33
Fe 3+	0,785	0,64
Ga 3+	0,76	0,62
Gd 3+	1,078	0,938
Hf 4+	0,85	0,78
I -	2,06	2,2
In 3+	0,94	0,81
K +	1,52	1,33
La 3+	1,172	1,016
Li +	0,9	0,68
Mg +	0,86	0,66
Mo 6+	0,73	0,62
N 5+	0,27	0,13
Na +	1,16	0,97
Nb 5+	0,78	0,69
O 2-	1,4	1,32
Pb 4+	0,7	0,84
Rb +	1,66	1,47
Si 4+	0,54	0,42
Sn 4+	0,83	0,71
Sr 2+	1,32	1,12
Th 4+	1,08	1,02
Ti 4+	0,745	0,68
Tl 3+	1,025	0,95
Y 3+	1,04	0,893
Zr 4+	0,86	0,79

Tableau A.5 : Comparaison des rayons de Pauling et de Shannon

## II) ELECTRONEGATIVITE DES ATOMES

### II.1) Définition

Il est assez difficile de donner une définition précise de l'électronégativité. Celle proposée par Julg (18) est une approche intuitive assez exacte de ce qu'elle est censée représenter :

"Si les deux atomes d'une molécule diatomique sont de nature différente, le nuage électronique est déplacé vers l'un des atomes, A par exemple. A est plus électronégatif que B puisqu'il attire à lui les électrons plus que ne le fait B".

### II.2) Echelles classiques d'électronégativité

#### II.2.a) Méthodes de calcul

Pauling (4) donna la première définition de l'électronégativité et suggéra une méthode pour en déterminer les valeurs. Soit la différence entre l'énergie  $D(A-B)$  de la liaison de deux atomes A et B et les énergies des liaisons  $D(A-A)$  et  $D(B-B)$ , on pose :

$$\Delta(A-B) = D(A-B) - 0,5*[D(A-A) + D(B-B)] \quad (A.5)$$

Cette différence croît lorsque les atomes A et B sont chimiquement de plus en plus différents. Par ailleurs, cette valeur  $\Delta$  est toujours positive et Pauling suppose qu'elle est une fonction simple de la différence des électronégativités  $\chi_A$  et  $\chi_B$  et pose :

$$\Delta(A-B) = \lambda * (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (A.6)$$

Les électronégativités sont déterminées en prenant arbitrairement  $\chi_H = 2,1$  et  $\lambda = 23,06$  si  $\Delta(A-B)$  est en kcal.

Les valeurs obtenues par cette méthode seront recalculées par Allred (19) à l'aide de données expérimentales plus récentes.

Plusieurs autres auteurs considèrent l'électronégativité comme une fonction de la taille (rayon) et de la charge de l'atome :

Allred et Rochow (20) et Little et Jones (21) définissent cette caractéristique des éléments comme une force électrostatique exercée par le noyau atomique sur les électrons de valence. Pour cela, ils utilisent la charge nucléaire ( $Z$ ) et proposent la formule suivante :

$$\chi = 0,36*(Z/r^2) + 0,744 \quad (\text{A.7})$$

où r est le rayon covalent.

Une autre définition très proche, basée sur la densité des électrons, est donnée par Sanderson (22). Cette méthode est largement utilisée, puisque elle a été appliquée avec succès à une large variété de problèmes et a permis d'illustrer les propriétés de l'électronégativité des éléments de transition.

Mais il faut remarquer que les valeurs obtenues par cette échelle peuvent être reliées à celles calculées par Pauling à l'aide de la relation :

$$\chi_{\text{Pauling}} = (0,21*\chi_{\text{Sanderson}} + 0,77)^2 \quad (\text{A.8})$$

Par ailleurs, Gordy (23) (24) (25) suggère différents moyens pour déterminer l'électronégativité notamment en définissant celle-ci comme une fonction d'un potentiel électrostatique de la forme :

$$\chi_{\text{Gordy}} = 0,62*(Z'/r) + 0,50 \quad (\text{A.9})$$

où les coefficients 0,62 et 0,50 sont déterminés pour faire correspondre cette échelle avec celle de Pauling et Z' est une charge de l'atome calculée à l'aide du nombre d'électrons de valence (v) de la façon suivante :

$$Z' = 0,5*(v + 1) \quad (\text{A.10})$$

A ces résultats, Mulliken (26) (27) propose de substituer une définition plus précise fondée sur les caractéristiques des atomes :

Soit un atome A, il peut donner l'ion A<sup>+</sup>, l'énergie nécessaire à cette opération étant I<sub>A</sub> (énergie d'ionisation). De même par addition d'un électron on peut obtenir l'ion négatif A<sup>-</sup>, l'énergie mise en jeu étant A<sub>A</sub> (affinité électronique). Pour former les systèmes (A<sup>+</sup>, B<sup>-</sup>) et (A<sup>-</sup>, B<sup>+</sup>) les énergies nécessaires seront respectivement I<sub>A</sub> - A<sub>B</sub> et I<sub>B</sub> - A<sub>A</sub>. Si les deux atomes ont la même électronégativité on pose :

$$I_A - A_B = I_B - A_A \quad (\text{A.11})$$

donc :

$$I_A + A_A = I_B + A_B \quad (\text{A.12})$$

Mulliken admet qu'à un facteur près la quantité (I + A) peut servir à définir l'électronégativité des atomes et pose :

$$\chi = (A + I)/2 \quad (\text{A.13})$$

Il est intéressant de remarquer que cette échelle de valeurs peut être reliée à celle de Pauling par la relation suivante :

$$\chi_{\text{Pauling}} = 0,168 * (\chi_{\text{Mulliken}} - 1,23) \quad (\text{A.14})$$

Les valeurs obtenues par cette méthode seront recalculées quelques années plus tard par Jaffé et Hinze (28) (29) (30) .

## II.2.b) Choix d'une échelle

La méthode de Mulliken est la seule qui puisse être considérée comme théorique ou absolue. Toutes les autres sont basées sur des résultats expérimentaux (enthalpie de formation, rayon covalent...) et considérées comme empiriques ou relatives.

Mais pour cette méthode théorique, il est toujours nécessaire de connaître l'état d'hybridation de l'atome. Souvent celui-ci peut être déduit des angles de liaisons mais dans certains cas il n'y a pas de méthode rigoureuse qui permette de déterminer l'état d'hybridation :

Par exemple, pour les métaux de transition, les deux états  $sp^3$  et  $sd^3$  donnent des états d'hybridation tétraédriques mais diffèrent largement en électronégativité. Pour cette raison, cette table est fortement incomplète.

Etant donné que tous les auteurs proposent des tables de valeurs qui peuvent être reliées de façon simple avec les résultats obtenus par Pauling, il semble raisonnable de considérer les résultats de ce dernier comme une bonne approximation de ce que peut être l'électronégativité, notamment pour des mesures expérimentales de cinétique chimique où les erreurs sont importantes .

## II.2.c) Unités de l'électronégativité

La diversité des méthodes proposées par les auteurs impliquent une grande variété d'unités pour l'électronégativité :

- Pauling : Energie<sup>1/2</sup>
- Allred-Rochow : Force
- Sanderson : Energie/électron
- Mulliken : Energie

## II.2.d) Tableau comparatif

Le tableau A6 est extrait de l'ouvrage de Huheey (31) :

- Les valeurs données dans la colonne "Pauling" sont celles recalculées par Allred (19) et à défaut par Pauling (4) .

- De même, celles situées dans la colonne "Mulliken" sont extraites des publications de Jaffé et Hinze (28) (29) (30) et de Pritchard et Skinner (32) pour les gaz rares.

Elément	Pauling	Sanderson	Allred-Rochow	Mulliken	
				Hybrid.	Electonég.
H	2,21	2,31	2,2	s	2,21
He			5,5	s	4,86
Li	0,98	0,86	0,97	s	0,84
Be	1,57	1,61	1,47	sp	1,4
B	2,04	1,88	2,01	sp <sup>3</sup>	1,81
C	2,55	2,47	2,5	p	1,75
N	3,04	2,93	3,07	p	2,28
O	3,44	3,46	3,5	p	3,04
F	3,98	3,92	4,1	p	3,9
Ne		4,5	4,84	p	4,26
Na	0,93	0,85	1,01	s	0,74
Mg	1,31	1,42	1,23	sp	1,17
Al	1,61	1,54	1,47	sp <sup>2</sup>	1,64
Si	1,9	1,74	1,74	sp <sup>3</sup>	2,25
P	2,19	2,16	2,06	p	1,84
S	2,58	2,66	2,44	p	2,28
Cl	3,16	3,28	2,83	p	2,95
Ar		3,31	3,2	p	3,11

K	0,82	0,74	0,91	s	0,77
Ca	1	1,06	1,04	sp	0,99
Sc	1,36	1,09	1,2		
Ti	1,54	1,13	1,32		
V	1,63	1,24	1,45		
Cr	1,66	1,35	1,56		
Mn	1,55	1,44	1,6		
Fe	1,96	1,47	1,64		
Co	1,88	1,47	1,7		
Ni	1,91	1,47	1,75		
Cu	2	1,74	1,75	s	1,36
Zn	1,65	1,86	1,66	sp	1,49
Ga	1,81	2,1	1,82	sp2	1,82
Ge	2,01	2,31	2,02	sp3	2,5
As	2,18	2,53	2,2	sp	1,59
Se	2,55	2,76	2,48	p	2,18
Ar	2,96	2,96	2,74	p	2,62
Kr	3	2,91	2,94	p	2,77
Rb	0,82	0,7	0,89	s	0,5
Sr	0,95	0,96	0,99	sp	0,86
Y	1,22	0,98	1,11		
Zr	1,33	1	1,22		
Nb	1,6	1,12	1,23		
Mo	2,35	1,24	1,3		
Tc	1,9	1,33	1,36		
Ru	2,2	1,4	1,42		
Rh	2,28	1,47	1,45		
Pd	2,2	1,57	1,35		
Ag	1,93	1,72	1,42		
Cd	1,69	1,73	1,46		
In	1,78	1,88	1,49	sp2	1,57
Sn	1,96	2,02	1,72	sp3	2,44
Sb	2,05	2,19	1,82	p	1,46
Te	2,1	2,34	2,01	p	2,08
I	2,66	2,5	2,21	p	2,52
Xe	2,6	2,34	2,4	p	2,4
Cs	0,79	0,69	0,86		
Ba	0,89	0,93	0,97		
La	1,1	0,92	1,08		
Ce	1,12	0,92	1,08		
Pr	1,13	0,92	1,07		
Nd	1,14	0,93	1,07		

Pm		0,94	1,07		
Sm	1,17	0,94	1,07		
Eu		0,94	1,01		
Gd	1,2	0,94	1,11		
Tb		0,94	1,1		
Dy	1,22	0,94	1,1		
Ho	1,23	0,96	1,1		
Er	1,24	0,96	1,11		
Tm	1,25	0,96	1,11		
Yb		0,96	1,06		
Lu	1,27	0,96	1,14		
Hf	1,3	0,98	1,23		
Ta	1,5	1,04	1,33		
W	2,36	1,13	1,4		
Re	1,9	1,19	1,46		
Os	2,2	1,26	1,52		
Ir	2,2	1,33	1,55		
Pt	2,28	1,36	1,44		
Au	2,54	1,72	1,42		
Hg	2	1,92	1,44		
Tl	1,62	1,36	1,44		
Pb	1,87	1,61	1,55		
Bi	2,02	2,06	1,67		
Po	2		1,76		
At	2,2		1,9		
Rn			2,06	p	2,12
Fr	0,7		0,86		
Ra	0,9		0,97		
Ac	1,1		1		
Th	1,3		1,11		
Pa	1,5		1,14		
U	1,7		1,22		
Np	1,3		1,22		
Pu	1,3		1,22		
Am	1,3				
Cm	1,3				
Bk	1,3				
Cf	1,3				
Es	1,3				
Fm	1,3				
Md	1,3				
No	1,3				

Tableau A.6 : Comparaison des valeurs d'électronégativité obtenues par diverses méthodes

### II.3) Méthodes modernes de détermination de l'électronégativité

Une nouvelle direction semble avoir été prise avec la publication de Iczkowski et Margrave (33). Dans celle-ci, les auteurs supposent que l'énergie d'un atome A ( $E_A$ ) peut s'exprimer comme une fonction de la charge  $\delta$  de l'atome sous la forme :

$$E_A(\delta) = a*\delta + b*\delta^2 + c*\delta^3 + d*\delta^4 \quad (\text{A.15})$$

où a, b, c, et d sont des constantes qui dépendent de l'atome considéré.

A l'aide de cette expression ils définissent l'électronégativité de la façon suivante :

$$\chi = - (dE_A/d\delta)_{\delta=0} \quad (\text{A.16})$$

De plus ils remarquent que  $\chi$ , ainsi défini, correspond à la définition intuitive de Mulliken (26) si on ne prend en considération que les deux premiers termes de l'équation (A.16), c'est à dire :

$$E_A(\delta) = a*\delta + b*\delta^2 \quad (\text{A.17})$$

Donc :

$$\chi = a + 2*b*\delta \quad (\text{A.18})$$

Cette étude représente le point de départ de toutes les publications ultérieures concernant l'électronégativité. Plus qu'une nouvelle formule pour calculer des valeurs plus précises, elle représente une approche théorique du concept d'électronégativité. De plus, l'échelle de Mulliken étant considérée comme une bonne approximation de cette définition, cette méthode permet d'obtenir une idée exacte du niveau de précision des tables de valeurs publiées auparavant.

Le problème du calcul de l'électronégativité se réduit donc à estimer l'énergie d'un atome ou d'un groupe moléculaire. Pour ceci, les publications actuelles utilisent les résultats de mécanique quantique publiés par Parr (34) (35) (36) mais aucune valeur ne semble être beaucoup plus précise que celles obtenues par Jaffé et Hinze (28) (29) (30) avec la méthode de Mulliken.

De même, le calcul de l'électronégativité des groupes moléculaires s'effectue à partir de la définition de Iczkowski et Margrave (33) :

La méthode la plus employée actuellement a été mise au point par Sanderson (37). Il suppose que les électronégativités des atomes deviennent égales dans une molécule ou un groupe c'est à dire dans le cas d'un groupe  $AB_n$  l'équation (A.18) devient :

$$\chi_G = a_A + 2*b_A*\delta_A = a_{B1} + 2*b_{B1}*\delta_{B1} = \dots = a_{Bn} + 2*b_{Bn}*\delta_{Bn} \quad (\text{A.19})$$

Cette méthode ainsi que celle de Parr (34) font actuellement l'objet de nombreuses publications dont les principales sont celles de Inamoto (38) (39) et Sen (40).

### III) BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 1

- (1) A. LANDE  
Z. Physik , 1, 1920, 191
- (2) J. A. WASASTJERNA  
Comment. Phys.-Math. Helsingf , 1, 1923, 1
- (3) V. M. GOLDSCHMITT, T. BARTH, G. LUNDE, W. H. ZACHARIASEN  
Skr. Norske Vidensk. Akad., 1, 1926
- (4) L. PAULING  
"The nature of the chemical bond", 3<sup>e</sup> édition, 1960  
Cornell University Press - New-York
- (5) L. H. AHRENS  
Geochimica Cosmochimica Acta, 2, 1952, 155
- (6) J. C. SLATER  
J. Chem. Phys., 41, 1964, 3199
- (7) W. L. BRAGG  
Phil. Mag., 40, 1920, 748
- (8) F. G. FUMI, M. P. TOSI  
J. Phys. Chem. Solids, 25, 1964, 31
- (9) L. PAULING  
Proc. Roy. Soc. London, A114, 1927, 181
- (10) W. H. ZACHARIASEN  
Z. Kristallogr., 80, 1931, 137
- (11) R. D. SHANNON, C. T. PREWITT  
Acta. Cryst., B25, 1969, 925
- (12) I. D. BROWN, R. D. SHANNON  
Acta. Cryst., A32, 1976, 751
- (13) R. D. SHANNON, P. S. GUMERMAN  
J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1976, 699

- (14) R. D. SHANNON, H. VINCENT  
Struct. Bond., 19, 1974, 1
- (15) R. D. SHANNON  
Acta. Cryst., A32, 1976, 751
- (16) R. D. SHANNON  
Struct. Bond. in Crystals, 2, 1981, 53
- (17) J. ZIOLKOWSKI  
J. Solid State Chem., 57, 1985, 269
- (18) A. JULG  
"Chimie quantique", 1967  
Dunod Université, Paris
- (19) A. L. ALLRED  
J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 1961, 215
- (20) A. L. ALLRED, E. G. ROCHOW  
J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 1958, 264
- (21) E. J. LITTLE, M. M. JONES  
J. Chem. Educ., 37, 1960, 231
- (22) R. T. SANDERSON  
"Inorganic chemistry", 1967  
Van Norstrand - Reinhold , New-York
- (23) W. GORDY  
Phys. Rew., 69, 1946, 604
- (24) W. GORDY  
J. Phys. Chem., 14, 1946, 305
- (25) W. GORDY  
J. Phys. Chem., 19, 1951, 792
- (26) R. S. MULLIKEN  
J. Phys. Chem., 2, 1934, 782
- (27) R. S. MULLIKEN  
J. Phys. Chem., 3, 1935, 573
- (28) J. HINZE, H. H. JAFFE  
J. Am. Chem Soc., 84, 1962, 540

- (29) J. HINZE, H. H. JAFFE  
J. Phys. Chem., 67, 1963, 1501
- (30) J. HINZE  
J. Am. Chem Soc., 85, 1963, 148
- (31) J. E. HUHEEY  
"Inorganic Chemistry", 3<sup>o</sup> Edition, 1983  
Harper International, New-York
- (32) H. O. PRITCHARD, H. A. SKINNER  
Chem. Rev., 55, 1955, 745
- (33) R. P. ICZKOWSKI, J. L. MARGRAVE  
J. Am. Chem Soc., 83, 1961, 3547
- (34) R.G. PARR, R.A. DONNELLY, M. LEWIS, W.E. PALKE  
J. Phys. Chem., 68, 1978, 3801
- (35) N.K. RAY, L. SAMUELS, R.G. PARR  
J. Phys. Chem., 70, 1979, 3860
- (36) P. POLITZER, R.G. PARR, D.R. MURPHY  
J. Phys. Chem., 79, 1983, 3859
- (37) R. T. SANDERSON  
"Chemical bond and bond energy", 1976  
Academic Press, New-York
- (38) N. INAMOTO, S. MASUDA  
Tetrahedron Lett., 1977, 3287
- (39) N. INAMOTO, S. MASUDA  
Chem. Lett., 1003, 1982, 1007
- (40) K.D. SEN, C.K. JORGENSEN  
"Electronegativity", Struct. Bond., 1987  
Springer Verlag, Berlin

## ANNEXE 2

### Fiche technique du support de catalyseur commercialisé par RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES

#### Caractéristiques :

- billes	2 à 4 mm
- densité apparente	0,450 g.cm <sup>-3</sup>
- surface spécifique	110 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
- volume poreux total	100 cm <sup>3</sup> /100 g
- résistance moyenne à l'écrasement	3 kg/bille
- attrition	0,8 %
- perte au feu à 1000°C	2,0 %
- contraction à 380°C	2,0 %

#### Composition chimique :

- Na <sub>2</sub> O	800 ppm
- CaO	500 ppm
- SiO <sub>2</sub>	400 ppm
- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400 ppm
- MgO	100 ppm



### ANNEXE 3

Nous allons montrer dans cette annexe que l'hypothèse que les alumines de transition contiennent un défaut ponctuel supplémentaire (en l'occurrence, des électrons interstitiels) peut modifier fortement la réactivité du matériau vis à vis de l'oxygène gazeux.

Cette hypothèse est basée sur le fait que certains auteurs montrent que la conductivité électrique des alumines de transition est modifiée par l'addition de différents éléments étrangers (1) (2).

Nous verrons alors que, dans chaque cas de Brouwer issu de l'équation de neutralité électrique, la vitesse de chute de surface peut se mettre sous la forme :

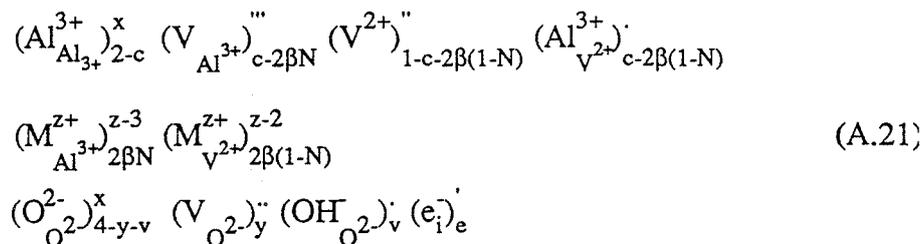
$$V = A P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_1} P_{\text{O}_2}^{\alpha_2} f(\beta) \quad (\text{A.20})$$

Nous comparerons ensuite les valeurs de  $(\alpha_1, \alpha_2)$  calculées par cette méthode avec celles obtenues expérimentalement et données dans le chapitre 7.

I) REPRESENTATION QUASI-CHIMIQUE DES ALUMINES

En se basant sur les travaux de Duvigneaud et al (1) et de Mani et al (2) nous allons faire l'hypothèse que l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  contient des électrons interstitiels responsables de la conductivité électrique de ce matériau étudiée par ces auteurs.

En reprenant l'écriture du chapitre 3, la représentation quasi-chimique de l'alumine  $\gamma$  dopée par un cation M (z, N) sera donnée par :



Dans ce cas, la neutralité électrique du solide s'écrit :

$$v + 2y = 2(1 - \beta z) + e \qquad (\text{A.22})$$

avec :

$$\begin{aligned} [(\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)] &= v \\ [(\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{2-})] &= y \\ [(\text{e}_i)] &= e \end{aligned}$$

Par ailleurs, on peut écrire l'équilibre du solide avec la pression partielle de vapeur d'eau et d'oxygène gazeux sous la forme :

$$(\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{2-})'' + (\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{OH}_{\text{O}^{2-}}^-)' \qquad (\text{A.23})$$

$$(\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{2-})'' + 2(\text{e}_i)' + \frac{1}{2}\text{O}_2 = (\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x \qquad (\text{A.24})$$

## II) MECANISME DE CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE

Le mécanisme proposé par Hébrard (3) et décrit dans le chapitre 2 permet de quantifier la réduction de surface spécifique des alumines de transition et peut se représenter à l'aide de sept équations quasi-chimiques.

Les calculs de la vitesse de transfert d'une unité de construction des surfaces à rayon de courbure positif vers celle à rayon de courbure négatif s'effectue dans l'hypothèse des régimes purs et en utilisant l'approximation de Brouwer c'est-à-dire en ne considérant dans l'équation de conservation des charges que le terme le plus important. Donc, à l'aide de l'équation (A.22), il vient :

$$\text{Cas I : } 2 \left[ (V_{O_2})'' \right] = 2 (1 - \beta z)$$

$$\text{Cas II : } \left[ (OH_{O_2}^-)' \right] = 2 (1 - \beta z)$$

$$\text{Cas III : } \left[ (V_{O_2})'' \right] = \left[ (e_i^-)' \right]$$

$$\text{Cas IV : } \left[ (OH_{O_2}^-)' \right] = \left[ (e_i^-)' \right]$$

Dans chacun des cas et pour un mécanisme dont l'étape limitante est successivement une des sept décrites dans le chapitre 3, la vitesse de transfert V d'une unité de construction d'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopée peut s'écrire :

$$V = \frac{dS}{dt} = A_0 P_{H_2O}^{\alpha_1} P_{O_2}^{\alpha_2} f(\beta)$$

où  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2O}$  et  $f(\beta)$  sont respectivement la pression partielle d'oxygène gazeux, la pression partielle de vapeur d'eau, une fonction de la quantité  $2\beta$  de dopants introduits.

Les différentes expressions de V obtenues par cette méthode sont données dans les tableaux A.7 à A.10.

## III) INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons vu que le modèle théorique proposé dans les chapitres précédents n'explique pas l'influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la vitesse de chute de surface spécifique.

Par exemple, dans le cas des échantillons dopés avec des concentrations élevées en ions  $\text{La}^{3+}$  (4 %) la valeur  $\alpha_1$  (exposant de la pression partielle de vapeur d'eau) est indéterminée car très faible alors que celle de  $\alpha_2$  (exposant de la pression partielle d'oxygène) est égale à 1/2.

Il faut être très prudent sur l'interprétation que l'on peut donner à ces valeurs, car la méthode utilisée n'est pas très précise dans ce cas. En effet, les courbes cinétiques sont peu distinctes entre elles (car la vitesse de transformation est très rapide) et les résultats sont très sensibles aux petites variations de la surface spécifique de l'alumine. Pour déterminer avec plus de précision ce coefficient, il serait nécessaire de multiplier les mesures afin de tracer très précisément les degrés d'avancement  $\xi_{\gamma\delta}$  en fonction du temps. Cela n'ayant pas été réalisé, il n'est pas possible de conclure quant à la valeur exacte de ces deux coefficients. Malgré cela, nous pouvons étudier si les coefficients expérimentaux  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  correspondent à l'un des couples théoriques ( $\alpha_1, \alpha_2$ ) calculés précédemment (Tableaux A.7 à A.10).

Ayant trouvé expérimentalement  $\alpha_1 \approx 0$  et  $\alpha_2 > 0$ , on doit alors obtenir dans le cadre de l'hypothèse des régimes purs,  $\alpha_2 = 1/3$  (Cas III (étape 5.1)) ou  $\alpha_2 = 2/3$  (Cas III (étape 5.2)).

Or, il est assez difficile de trancher entre ces deux cas, mais on peut remarquer qu'ils correspondent à :

- Cas III :  $2 [(V_{O_2})'] = [(e_i)']$
- Etape de diffusion des cations  $Al^{3+}$  dans les sites trivalents ( $\alpha_2 = 1/3$ ) ou divalents ( $\alpha_2 = 2/3$ ).

Il est assez difficile de poursuivre l'interprétation de ces résultats plus en avant car les résultats du modèle théorique sont dans ce cas basés sur plusieurs hypothèses dont aucune n'a été vérifiée au cours de cette étude. C'est ainsi que nous avons supposé que :

- il n'y a pas de redistribution des ions  $Al^{3+}$  dans chaque type de sites lors de la chute de surface spécifique (donc de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta.Al_2O_3$ )
- les valeurs théoriques ont été calculées en faisant l'hypothèse des régimes purs
- les électrons interstitiels sont un des défauts ponctuels prédominant de l'alumine  $\gamma$ .

Donc, en conclusion, ce calcul montre que, pour expliquer l'influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la chute de surface spécifique des alumines de transition dopées à l'aide du mécanisme proposé par Hébrard (3), il convient au préalable d'étudier, avec précision, la nature des défauts ponctuels majoritaires de ce matériau.

Ainsi, il sera possible soit de valider les calculs donnés dans cette annexe, soit d'établir un autre modèle se substituant ou se superposant à celui que nous venons d'étudier.

Etape limitante	Vitesse de transfert	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$f(\beta z)$
1	$\frac{1}{4} k_1 P_{H_2O} (1 - \beta z)$	1	0	$(1 - \beta z)$
2	$\frac{1}{8} k_2 K_1^{\frac{1}{2}} P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} (1 - \beta z)^{\frac{1}{2}}$	1/2	0	$(1 - \beta z)^{\frac{1}{2}}$
3	$k_3 K_1^3 P_{H_2O}^3 (1 - \beta z)^3$	3	0	$(1 - \beta z)^3$
4	$\frac{1}{4} k_4 K_1 P_{H_2O} (1 - \beta z)$	1	0	$(1 - \beta z)$
5.1	$\frac{1}{2} k_{5.1} K_3^{\frac{1}{2}} (1 - \beta z)^{-2}$	0	0	$(1 - \beta z)^{-2}$
5.2	$\frac{1}{4} k_{5.2} K_3 (1 - \beta z)^{-4}$	0	0	$(1 - \beta z)^{-4}$
6	$k_6 K_3$	0	0	1

Cas I :  $[(V_{O_2})] = (1 - \beta z)$

Tableau A.7 : Expression de la vitesse de transfert d'une unité de construction d'alumine de la surface ( $R > 0$ ) vers celle ( $R < 0$ )

Etape limitante	Vitesse de transfert	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$f(\beta)$
1	$k_1 K_4 (1 - \beta z)^2$	0	0	$(1 - \beta z)^2$
2	$\frac{1}{4} k_2 (1 - \beta z)$	0	0	$(1 - \beta z)$
3	$64 k_3 (1 - \beta z)^6$	0	0	$(1 - \beta z)^6$
4	$k_4 (1 - \beta z)^2$	0	0	$(1 - \beta z)^2$
5.1	$\frac{1}{32} k_{5.1} K_3^{\frac{1}{2}} K_1^2 P_{H_2O}^2 (1 - \beta z)^{-4}$	2	0	$(1 - \beta z)^{-4}$
5.2	$2^{-10} k_{5.2} K_3 K_1^4 P_{H_2O}^4 (1 - \beta z)^{-8}$	4	0	$(1 - \beta z)^{-8}$
6	$k_6 K_3$	0	0	1

Cas II :  $[(OH_{O_2}^-)] = 2(1 - \beta z)$

Tableau A.8 : Expression de la vitesse de transfert d'une unité de construction d'alumine de la surface (  $R > 0$  ) vers celle (  $R < 0$  )

Etape limitante	Vitesse de transfert	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$f(\beta)$
1	$\frac{8}{2^3} k_1 K_{O_2}^3 P_{O_2}^6 P_{H_2O}$	1	$-\frac{1}{6}$	1
2	$\frac{1}{8} k_2 \left(\frac{1}{4}\right)^6 K_1^{\frac{1}{2}} K_{O_2}^{\frac{1}{6}} P_{O_2}^{\frac{1}{12}} P_{H_2O}^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{12}$	1
3	$\frac{1}{4} k_3 K_1^3 K_{O_2}^{-1} P_{H_2O}^3 P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$	3	$-\frac{1}{2}$	1
4	$\frac{8}{2^3} k_4 K_{O_2}^3 K_1 P_{H_2O} P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$	1	$-\frac{1}{6}$	1
5.1	$\frac{1}{2^3} k_{5.1} K_3^{\frac{1}{2}} K_{O_2}^{\frac{2}{3}} P_{O_2}^{\frac{1}{3}}$	0	$\frac{1}{3}$	1
5.2	$\frac{2}{2^3} k_{5.2} K_3 K_{O_2}^{\frac{4}{3}} P_{O_2}^{\frac{2}{3}}$	0	$\frac{2}{3}$	1
6	$k_6 K_3$	0	0	1

Cas III :  $2[(V_{O_2})'] = [(e_1)']$

Tableau A.9 : Expression de la vitesse de transfert d'une unité de construction d'alumine de la surface ( R>0 ) vers celle ( R<0 )

Etape limitante	Vitesse de transformation	$\alpha$		$f(\beta)$
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	
1	$\frac{1}{4} k_1 K_{O_2}^{\frac{1}{2}} K_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{2}} P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	1
2	$\frac{1}{8} k_2 K_{O_2}^{\frac{1}{4}} K_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}} P_{H_2O}^{\frac{1}{4}} P_{O_2}^{\frac{1}{8}}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{8}$	1
3	$k_3 K_{O_2}^{\frac{3}{2}} K_{\frac{1}{4}}^{\frac{3}{2}} P_{H_2O}^{\frac{3}{2}} P_{O_2}^{\frac{3}{4}}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{4}$	1
4	$\frac{1}{4} k_4 K_{O_2}^{\frac{1}{2}} K_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{2}} P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	1
5.1	$\frac{1}{2} k_{5.1} K_3^{\frac{1}{2}} K_{O_2}^{\frac{1}{2}} K_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{2}} P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	1
5.2	$\frac{1}{4} k_{5.2} K_3 K_{O_2} K_{\frac{1}{4}}^{-1} P_{H_2O}^{-1} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$	-1	$\frac{1}{2}$	1
6	$k_6 K_3$	0	0	1

Cas IV :  $[(OH_{O_2}^-)] = [(e_i^-)]'$

Tableau A.10 : Expression de la vitesse de transfert d'une unité de construction d'alumine de la surface ( R>0 ) vers celle ( R<0 )

IV) BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.H. DUVIGNEAUD, J. DETHY  
Rev. Ind. Temp. et Refract., 12, (1975), 110
- (2) B. MANI, V. SITAKARA RAD, H.S. MAITI  
J. Mat. Sci., 15, (1980), 925
- (3) J.L. HEBRARD  
Thèse, Saint-Etienne, 1987



ANNEXE 4

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE VAPEUR  
D'EAU SUR LA TRANSFORMATION  $\gamma \longrightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  POUR  
DIFFERENTS ECHANTILLONS DOPES .

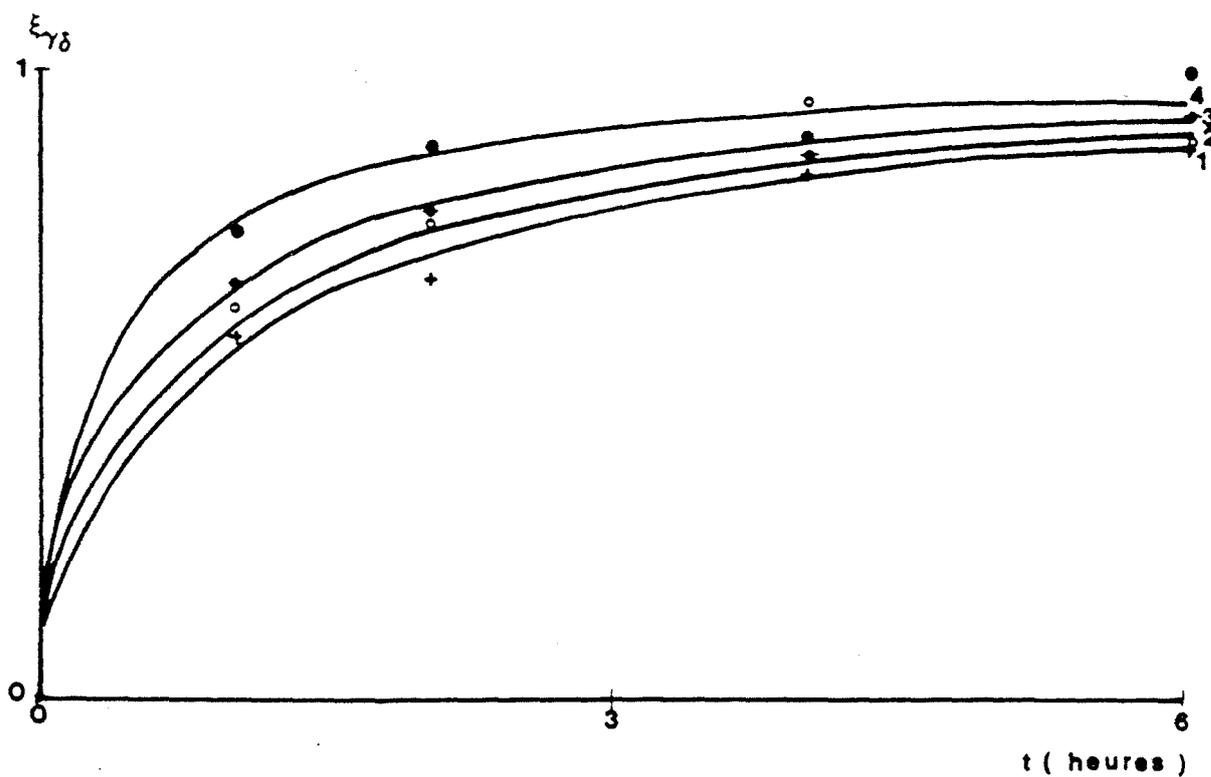


figure A1 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  du produit de Référence lors d'une calcination sous  
atmosphère contrôlée ( $\text{PO}_2 = 13300 \text{ Pa}$  ;  $\text{PCO}_2 = 13300 \text{ Pa}$ ) avec :

$\text{PH}_2\text{O} = 107 \text{ Pa}$  (1) ;  $267 \text{ Pa}$  (2) ;  $480 \text{ Pa}$  (3) ;  $1067 \text{ Pa}$  (4)

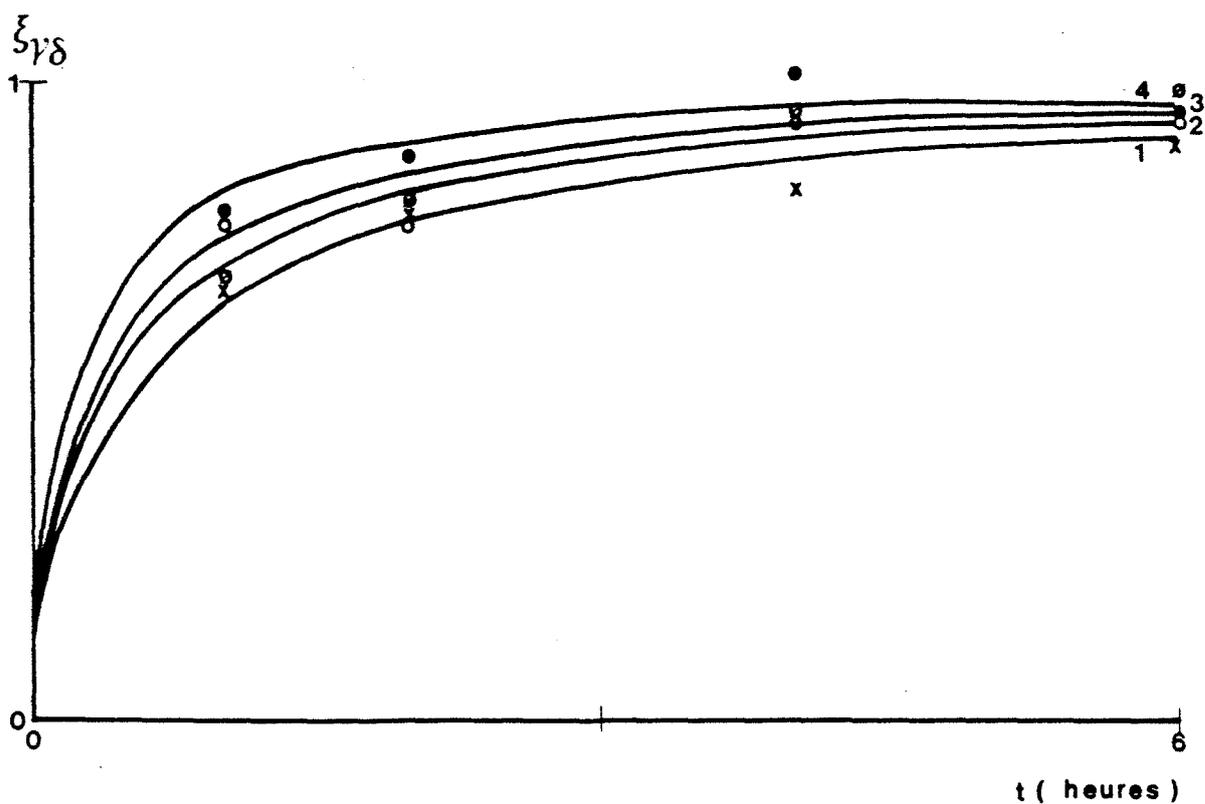


figure A2 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit dopé  $\text{K}^+$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une  
calcination sous atmosphère contrôlée ( $\text{P}_{\text{O}_2} = 13300 \text{ Pa}$  ;  $\text{P}_{\text{CO}_2} = 13300 \text{ Pa}$ )  
avec :  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 107 \text{ Pa}$  (1) ;  $267 \text{ Pa}$  (2) ;  $480 \text{ Pa}$  (3) ;  $1067 \text{ Pa}$  (4)

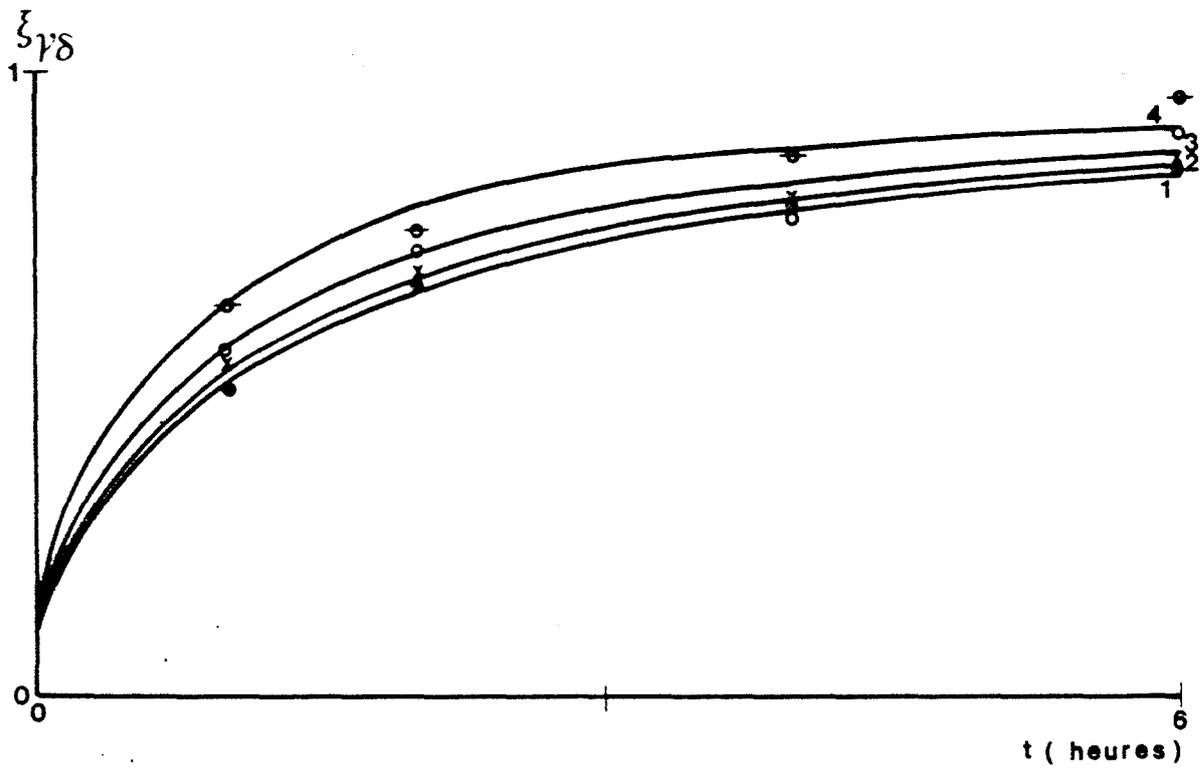


figure A3 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta \cdot Al_2O_3$  du produit dopé  $Mg^{2+}$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $PO_2 = 13300$  Pa ;  $PCO_2 = 13300$  Pa) avec :  $P_{H_2O} = 107$  Pa (1) ; 267 Pa (2) ; 480 Pa (3) ; 1067 Pa (4)

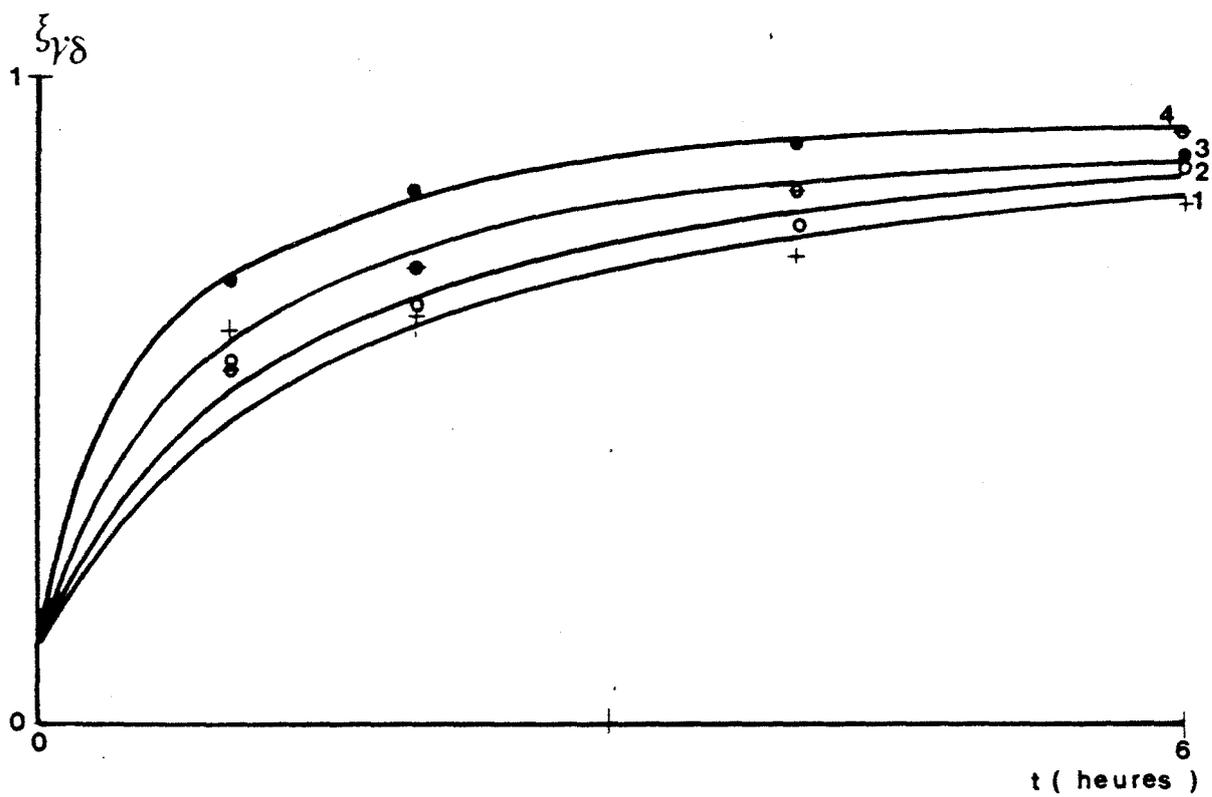


figure A4 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit dopé  $\text{Ca}^{2+}$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $\text{PO}_2 = 13300 \text{ Pa}$  ;  $\text{PCO}_2 = 13300 \text{ Pa}$ ) avec :  $\text{PH}_2\text{O} = 107 \text{ Pa}$  (1) ;  $267 \text{ Pa}$  (2) ;  $480 \text{ Pa}$  (3) ;  $1067 \text{ Pa}$  (4)

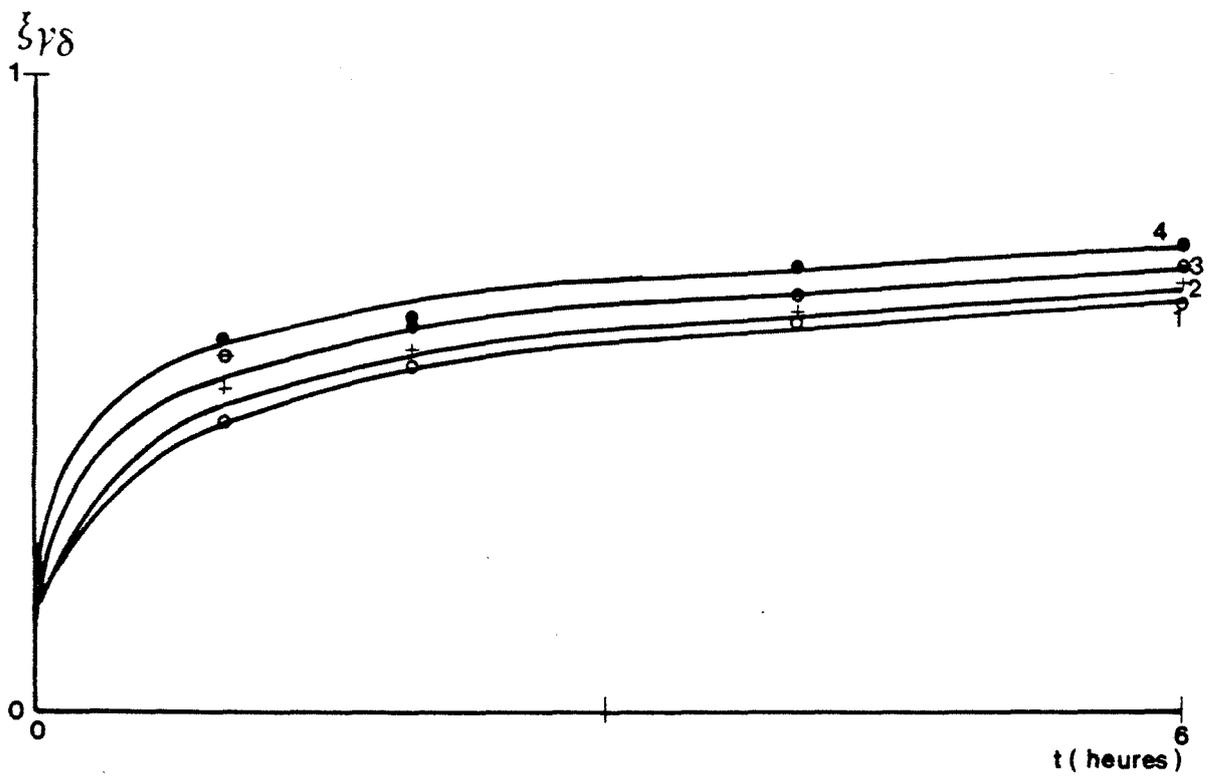


figure A5 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta$ . $Al_2O_3$  du produit dopé  $La^{3+}$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $PO_2 = 13300$  Pa ;  $PCO_2 = 13300$  Pa) avec :  $P_{H_2O} = 107$  Pa (1) ;  $267$  Pa (2) ;  $480$  Pa (3) ;  $1067$  Pa (4)

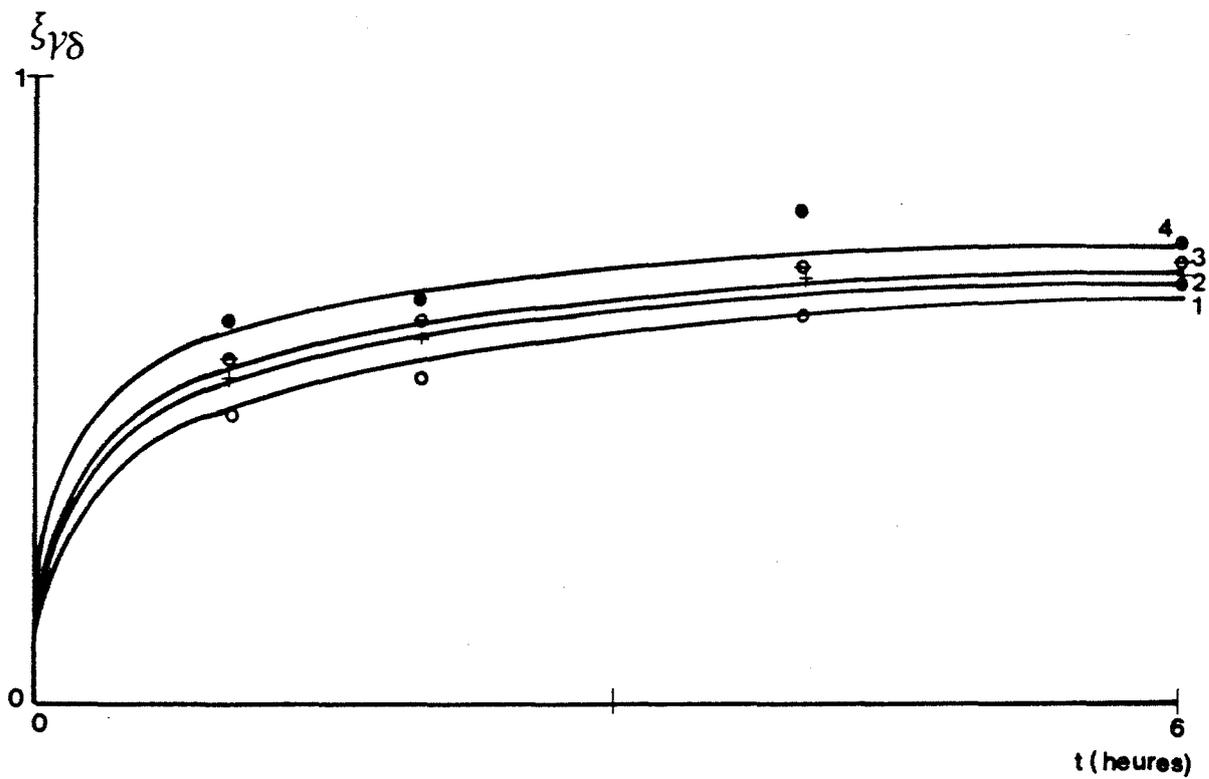


figure A6 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit dopé  $\text{Th}^{4+}$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $\text{P}_{\text{O}_2} = 13300 \text{ Pa}$  ;  $\text{P}_{\text{CO}_2} = 13300 \text{ Pa}$ ) avec :  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 107 \text{ Pa}$  (1) ;  $267 \text{ Pa}$  (2) ;  $480 \text{ Pa}$  (3) ;  $1067 \text{ Pa}$  (4)

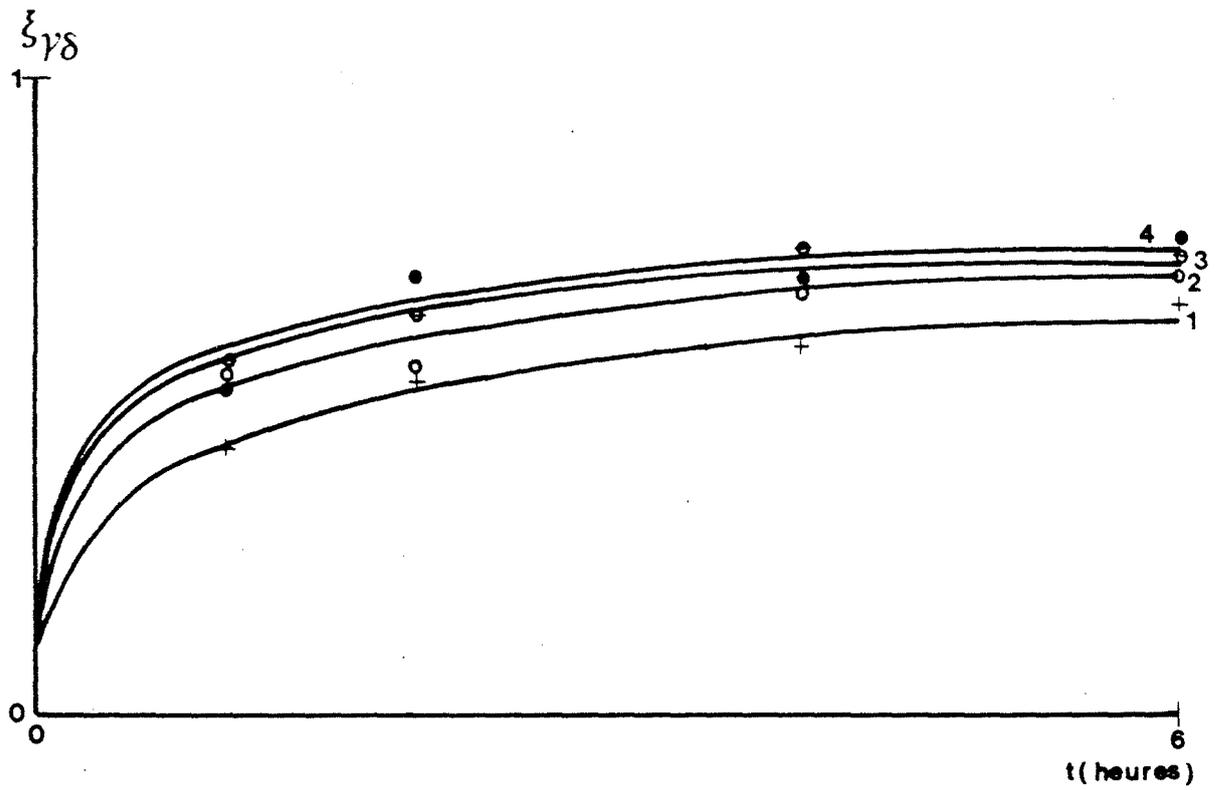


figure A7 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit dopé  $\text{Zr}^{4+}$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $P_{\text{O}_2} = 13300 \text{ Pa}$  ;  $P_{\text{CO}_2} = 13300 \text{ Pa}$ ) avec :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 107 \text{ Pa}$  (1) ;  $267 \text{ Pa}$  (2) ;  $480 \text{ Pa}$  (3) ;  $1067 \text{ Pa}$  (4)



ANNEXE 5

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE  
GAZEUX SUR LA TRANSFORMATION  $\gamma \longrightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  POUR  
DIFFERENTS ECHANTILLONS DOPES .

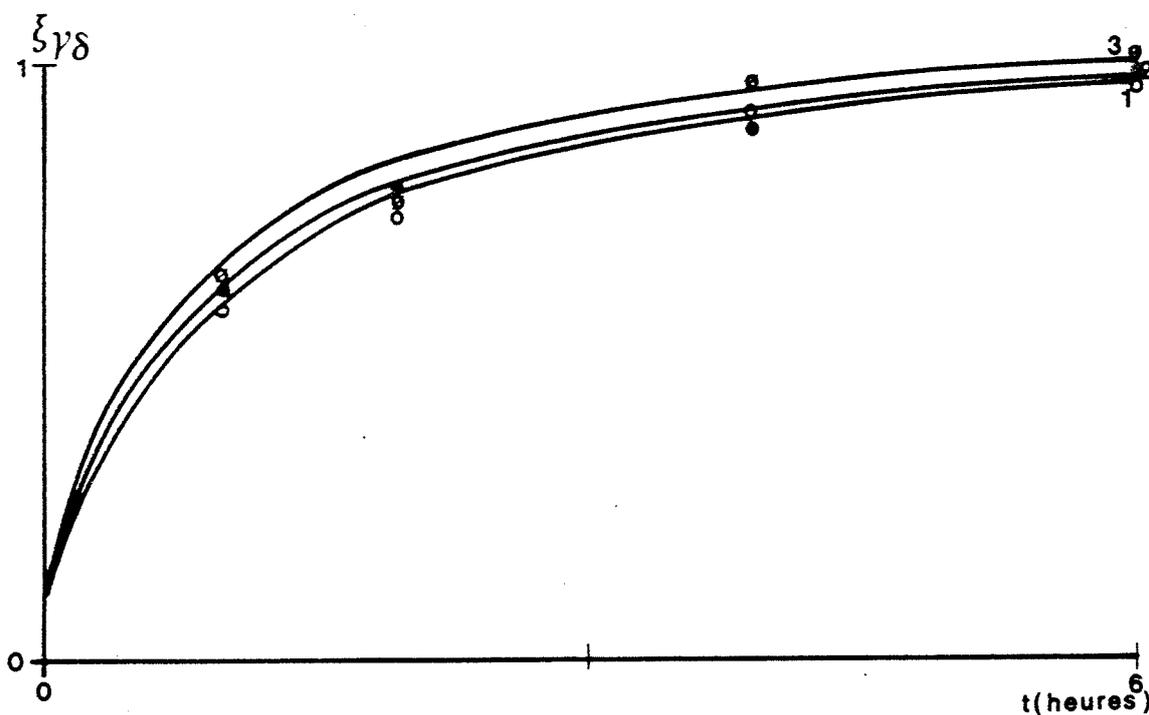


figure A8 : Influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  du produit de Référence lors d'une calcination sous  
atmosphère contrôlée (  $P_{H_2O} = 267$  Pa ;  $P_{CO_2} = 13300$  Pa ) avec :

$P_{O_2} = 1330$  Pa (1) ;  $13300$  Pa (2) ;  $33300$  Pa (3)

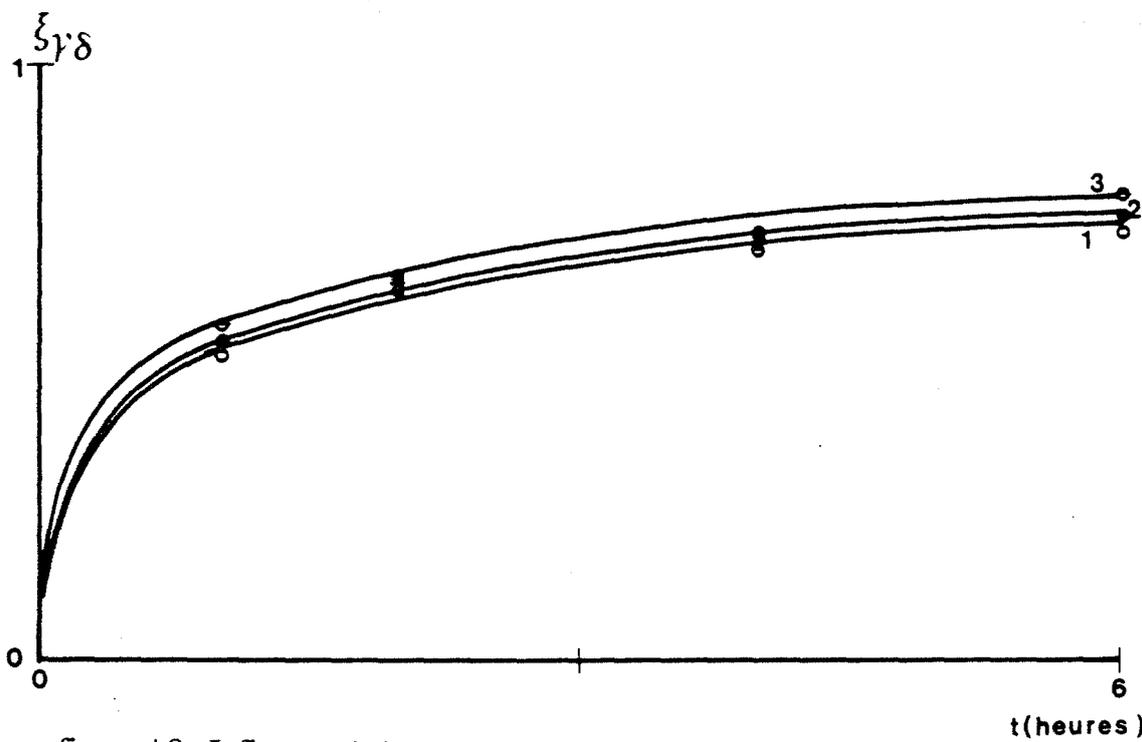


figure A9 : Influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta \cdot Al_2O_3$  du produit dopé  $La^{3+}$  ( $2\beta = 0,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $P_{H_2O} = 267$  Pa ;  $P_{CO_2} = 13300$  Pa) avec :  $P_{O_2} = 1330$  Pa (1) ;  $13300$  Pa (2) ;  $33300$  Pa (3)

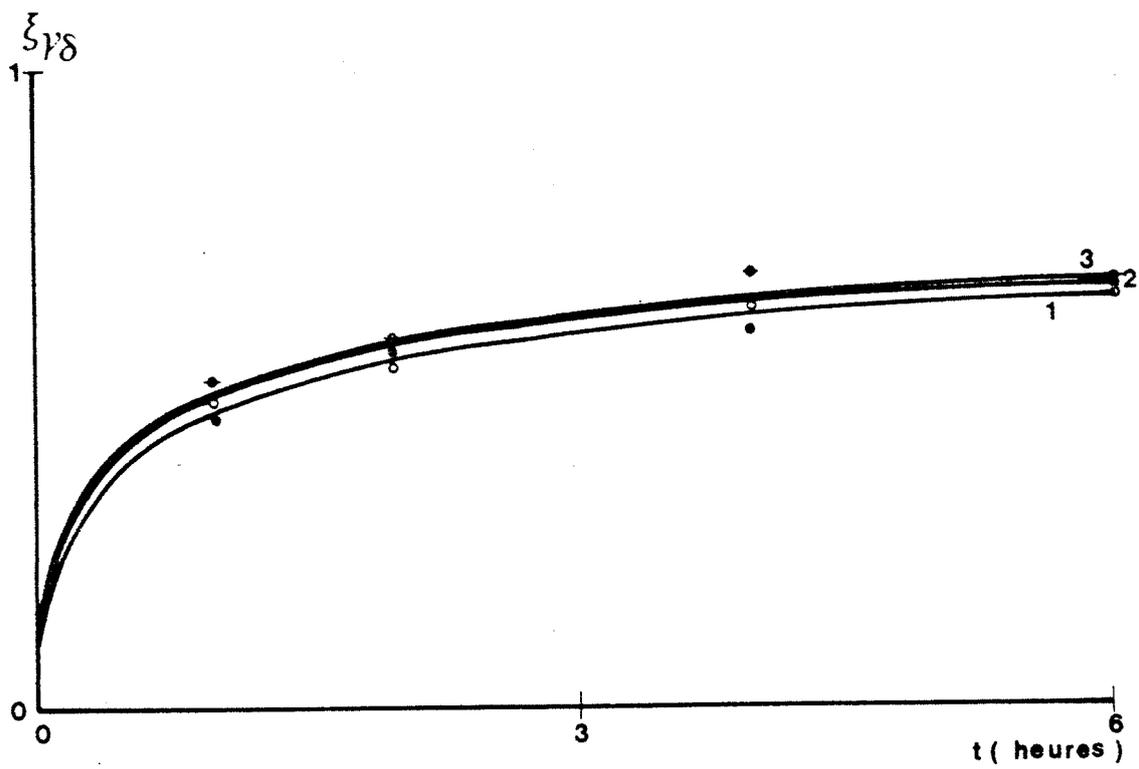


figure A10 : Influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit dopé  $\text{La}^{3+}$  ( $2\beta = 1\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $\text{PH}_2\text{O} = 267 \text{ Pa}$  ;  $\text{PCO}_2 = 13300 \text{ Pa}$ ) avec :  $\text{PO}_2 = 1330 \text{ Pa}$  (1) ;  $13300 \text{ Pa}$  (2) ;  $33300 \text{ Pa}$  (3)

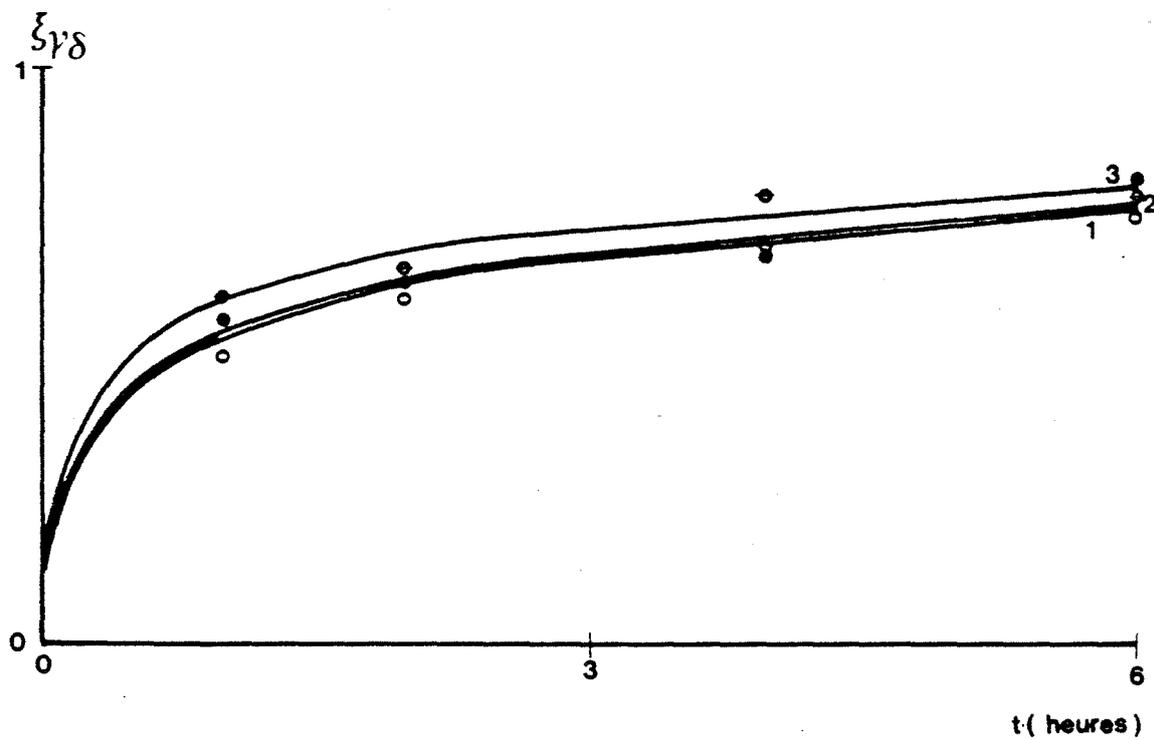


figure A11 : Influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit dopé  $\text{La}^{3+}$  ( $2\beta = 1,5\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 267 \text{ Pa}$  ;  $P_{\text{CO}_2} = 13300 \text{ Pa}$ ) avec :  $P_{\text{O}_2} = 1330 \text{ Pa}$  (1) ;  $13300 \text{ Pa}$  (2) ;  $33300 \text{ Pa}$  (3)

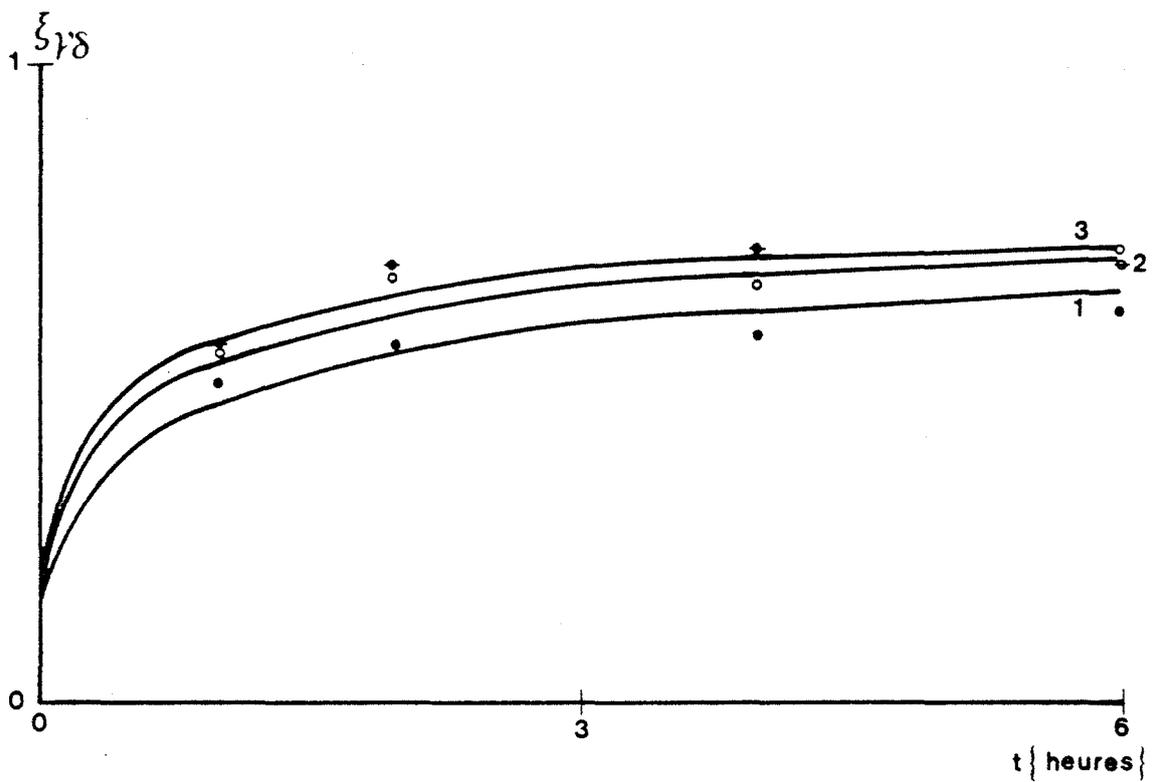


figure A12 : Influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la transformation  $\gamma \longrightarrow \delta$ .Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du produit dopé La<sup>3+</sup> ( 2β = 2% ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 267 Pa ; P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 13300 Pa ) avec : P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1330 Pa (1) ; 13300 Pa (2) ; 33300 Pa (3)

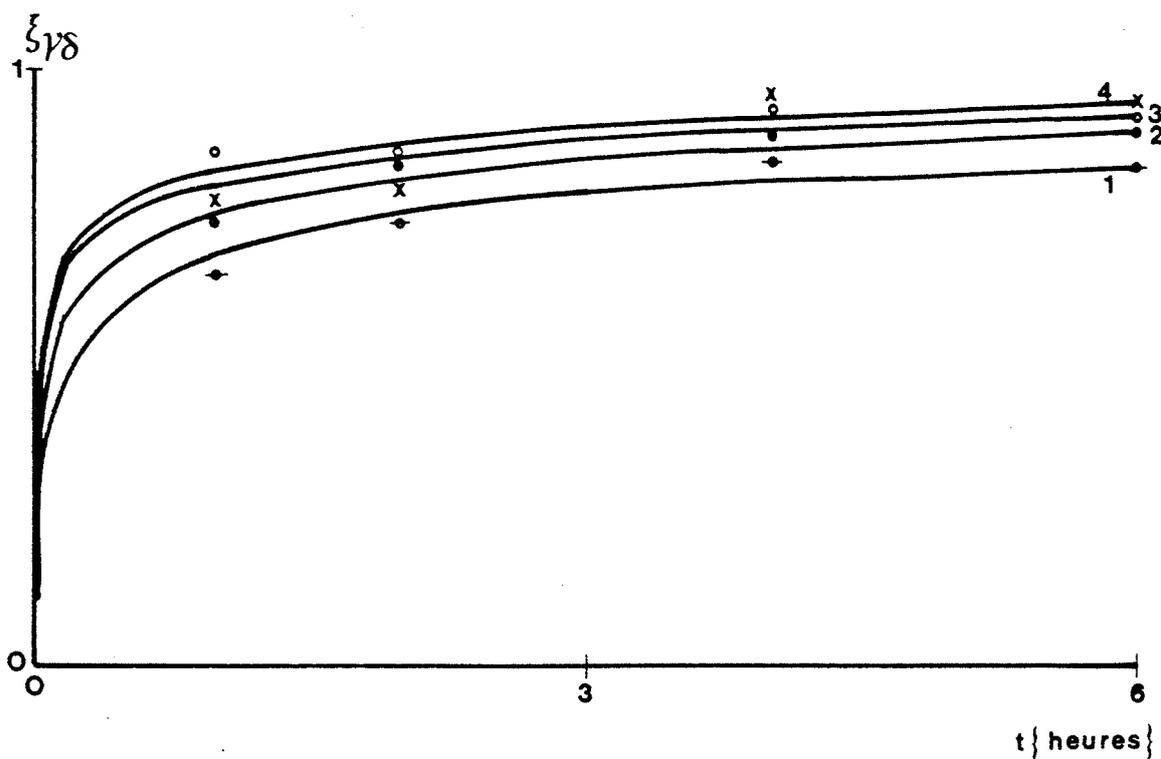


figure A13 : Influence de la pression partielle d'oxygène gazeux sur la transformation

$\gamma \longrightarrow \delta.Al_2O_3$  du produit dopé  $La^{3+}$  ( $2\beta = 4\%$ ) lors d'une calcination sous atmosphère contrôlée ( $PH_2O = 267$  Pa ;  $PCO_2 = 13300$  Pa ) avec :  $PO_2 = 1330$  Pa (1) ;  $4000$  Pa (2) ;  $13300$  Pa (3) ;  $33300$  Pa (4)



Nom : Marc DAUZAT

Titre : **EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES DE TRANSITION .  
MODELISATION**

Spécialité : Genie des Procédés

**Mots clés :** alumine de transition, transformation de phase, surface spécifique, frittage, réorganisation cationique, dopage, vapeur d'eau, oxygène gazeux .

**Résumé :** Le traitement thermique à 1378K d'une alumine gamma de haute surface spécifique met en évidence plusieurs phénomènes qui modifient considérablement les caractéristiques structurales et texturales du matériau :

- Une importante chute de surface spécifique connue sous le nom de frittage initial des poudres qui se produit lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . Expérimentalement, ce phénomène est fortement influencé par la présence de vapeur d'eau, ou, dans certains cas par la pression partielle d'oxygène gazeux .
- Une réorganisation du sous-réseau cationique assimilée à un saut des cations aluminium des sites divalents vers les sites trivalents de la structure spinelle des alumines de transition . Cette transformation permet d'obtenir la phase  $\theta$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  .
- Une précipitation de la seule forme stable à haute température, la phase  $\alpha$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou corindon . Cette transformation survient après la deshydroxylation complète du matériau .

Ces trois phénomènes sont fortement influencés par l'addition d'éléments cationiques étrangers : en fonction de la concentration et des caractéristiques de ces cations, ces différents phénomènes peuvent être soit ralentis soit accélérés .