



HAL
open science

Évolution thermique des poudres de dioxyde de titane anatase de grande surface spécifique

Jean-Luc Hébrard

► **To cite this version:**

Jean-Luc Hébrard. Évolution thermique des poudres de dioxyde de titane anatase de grande surface spécifique. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987. Français. NNT : 1987EMSE . tel-00845479

HAL Id: tel-00845479

<https://theses.hal.science/tel-00845479>

Submitted on 17 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

Jean-Luc HEBRARD

Ingénieur ESCIL

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 POUDRES DE DIOXYDE DE TITANE ANATASE DE GRANDE SURFACE SPECIFIQUE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 9 décembre 1987

composition du jury :

Monsieur	CAILLET M.	Président
Messieurs	BILLY M. BONNETAIN L.	Rapporteurs
Madame Messieurs	PIJOLAT M. NORTIER P. SOUSTELLE M.	Examineurs

THESE

présentée par

Jean-Luc HEBRARD

Ingénieur ESCIL

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 POUDRES DE DIOXYDE DE TITANE ANATASE DE GRANDE SURFACE SPECIFIQUE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 9 décembre 1987

composition du jury :

Monsieur	CAILLET M.	Président
Messieurs	BILLY M. BONNETAIN L.	Rapporteurs
Madame	PIJOLAT M.	
Messieurs	NORTIER P. SOUSTELLE M.	Examineurs

Ce travail a été réalisé au 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 sincères remerciements pour le soutien important qu'elle a apporté tout au long de cette recherche, et pour sa participation au jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur CAILLET d'avoir accepté la présidence de ce jury.

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

Ce travail a été réalisé avec le concours de la Société RHONE-POULENC RECHERCHES. Je tiens particulièrement à remercier Monsieur BRUNELLE pour le suivi de cette étude, ainsi que Monsieur NORTIER pour son efficace et sympathique collaboration, et pour sa participation au jury. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Monsieur GIROULT du Centre de Recherches de Décines, ainsi qu'au Service d'Analyses du Centre de Recherches d'Aubervilliers.

Que Madame LE THIESSE, qui a exécuté la frappe du manuscrit, trouve ici tous mes remerciements.

Je remercie également les nombreuses personnes des différents services de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines qui m'ont aidé au cours de ce travail, sans oublier mes camarades à qui j'exprime toute ma sympathie pour le bon climat qu'ils ont toujours su créer.

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	1
<u>Chapitre I</u> : <u>GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE</u>	3
I-1. LE DIOXYDE DE TITANE (TiO ₂)	3
I-2. STRUCTURE DU DIOXYDE DE TITANE	4
I-3. LA TRANSFORMATION ANATASE-RUTILE	7
<u>Chapitre II</u> : <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	13
II-1. CALCINATION DES ECHANTILLONS D'ANATASE	13
II-2. TECHNIQUES DE MESURE	14
II-2.1. Les techniques de caractérisation des échantillons	14
II-2.1.1. Spectrographie de diffraction des rayons X (R.X.) ...	14
II-2.1.2. Mesure des surfaces spécifiques (B.E.T.)	14
II-2.1.3. Microscopie électronique en transmission (M.E.T.) ...	16
II-2.2. Les techniques qui permettent de suivre l'évolution d'une propriété en cours de transformation	16
II-2.2.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)	16
II-2.2.2. Analyse thermogravimétrique (A.T.G.) sous atmosphère contrôlée	16

II-2.2.3.	Thermodésorption programmée (T.D.P.)	17
<u>Chapitre III</u>	: <u>PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS</u>	21
III-1.	DIOXYDE DE TITANE ANATASE PUR	21
III-1.1.	Synthèse de l'anatase	21
III-1.2.	Caractérisation de l'anatase pure	23
III-2.	DIOXYDES DE TITANE ANATASE DOPES	23
III-2.1.	Dopage des échantillons	23
III-2.2.	Caractérisation des anatases dopées	31
<u>Chapitre IV</u>	: <u>ETUDE DE L'EVOLUTION THERMIQUE DE L'ANATASE</u>	35
IV-1.	MISE EN EVIDENCE DE DEUX PHENOMENES DISTINCTS	35
IV-2.	CALCINATION SOUS AIR	36
IV-3.	EXOTHERMICITE DE LA CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE	38
IV-4.	CONCLUSIONS	42
<u>Chapitre V</u>	: <u>ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES</u> <u>SUR LES VITESSES D'EVOLUTIONS THERMIQUES DE L'ANATASE</u>	45
V-1.	INFLUENCE DU DOPAGE PAR DES CATIONS ETRANGERS	45
V-1.1.	Chute de la surface spécifique de l'anatase	45
V-1.2.	Transformation anatase-rutile	47

V-2.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	49
V-3.	INFLUENCE DES FAIBLES PRESSIONS	49
V-4.	INFLUENCE DE LA PRESENCE DE CHLORE DANS LE SOLIDE	55
V-5.	INFLUENCE DE LA NATURE DU CREUSET UTILISE LORS DES CALCINATIONS ..	57
<u>Chapitre VI</u>	: <u>ETUDE DE LA DIMINUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE</u> <u>L'ANATASE PURE. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE .</u>	61
VI-1.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	61
VI-1.1.	Evolution morphologique des grains d'anatase	61
VI-1.1.1.	Etude par microscopie électronique en transmission .	61
VI-1.1.2.	Etude par spectroscopie de diffraction des rayons X	66
VI-1.2.	Etude du départ d'eau accompagnant la chute de surface spécifique	71
VI-1.3.	Influence de la nature de l'atmosphère gazeuse sur la chute de surface spécifique	75
VI-1.4.	Conclusion	76
VI-2.	MODELISATION DU MECANISME DE LA CHUTE DE SURFACE	78
VI-2.1.	Généralités sur le frittage	78
VI-2.2.	Modélisation du phénomène de frittage de l'anatase	81
VI-2.3.	Détermination des expressions des vitesses de frittage	89
VI-2.4.	Conclusion de l'étude de modélisation	97
VI-3.	ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES PRESSIONS DE VAPEUR D'EAU ET D'OXYGENE SUR LA VITESSE DE REDUCTION DE SURFACE	97
VI-3.1.	Détermination du coefficient α	102
VI-3.2.	Détermination du coefficient β	105
VI-4.	CONCLUSION : MECANISME DE LA REDUCTION DE SURFACE	110

CONCLUSION GENERALE	111
BIBLIOGRAPHIE	115
ANNEXES	119

INTRODUCTION

La poudre de dioxyde de titane anatase de grande surface spécifique est un matériau à diffusion industrielle ayant de nombreuses applications. Dans un certain nombre d'entre elles, l'anatase subit des élévations de température, ce qui entraîne des modifications qui peuvent être soit néfastes, soit bénéfiques pour l'utilisation envisagée.

Cette étude a pour objectif d'analyser l'évolution thermique de ces poudres d'anatase de grande surface spécifique ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), afin d'identifier les transformations et éventuellement d'en modifier le déroulement. Elle fait suite aux travaux de P. Burtin (1) portant sur l'influence de l'addition d'éléments cationiques étrangers sur la stabilisation des alumines. L'auteur montre qu'il est possible de rendre compte des effets observés et même d'en prévoir de nouveaux, grâce à la considération de deux paramètres seulement : la charge du cation introduit et son rayon ionique.

Il est alors apparu intéressant de savoir si de telles conclusions pouvaient s'étendre à d'autres oxydes métalliques, en particulier au dioxyde de titane dont la transformation de phase anatase-rutile présente certaines similitudes avec la transformation $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\alpha$. L'influence de l'addition d'éléments étrangers sur la transformation anatase-rutile a fait l'objet d'un grand nombre d'études, et plusieurs mécanismes qualitatifs ont été proposés pour en expliquer les effets.

Or nos premières expériences ont montré que la calcination d'une poudre d'anatase de grande surface spécifique provoque, en réalité, deux transformations distinctes :

- une chute de surface spécifique sans changement de phase,
- le changement de phase de l'anatase en rutile.

A notre connaissance, les modèles qui sont généralement avancés, ne tiennent pas compte de la variation de la surface spécifique. C'est pourquoi nous avons principalement étudié cette chute de surface spécifique de l'anatase (pure ou dopée), en particulier le rôle de l'atmosphère gazeuse sur sa vitesse, dans le but de connaître le mécanisme de l'ensemble du phénomène, et de permettre ainsi une meilleure compréhension des transformations des oxydes métalliques lors de traitements thermiques.

Chapitre I

GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE

I-1. LE DIOXYDE DE TITANE (TiO_2)

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs variétés cristallographiques :

- les phases naturelles (que l'on peut également obtenir par synthèse (2)) :
l'anatase, le rutile et la brookite,
- les phases obtenues par voie de synthèse :
 - . TiO_2 orthorhombique et $\beta\text{-TiO}_2$ orthorhombique (3) (formes haute pression),
 - . $\text{TiO}_2(\text{B})$ (phase métastable) (4)(5).

Seules les formes anatase et rutile sont très répandues aussi bien dans la nature que dans le domaine industriel. Le dioxyde de titane est utilisé en raison des propriétés suivantes (6) :

- pouvoir colorant (blanc),
- faible densité,
- inertie chimique,
- innocuité,
- opacité,
- finesse.

Le dioxyde de titane est alors employé comme charge dans la fabrication de peintures, céramiques, réfractaires, caoutchoucs, papiers, textiles et matières plastiques. Par ailleurs, l'anatase, dont la surface spécifique peut être beaucoup plus élevée que celle du rutile, sert de support de catalyseurs et même de catalyseur de certaines réactions chimiques (deshydrogénation, deshydratation, oxydation, désulfatation) (7)(8)(9).

I-2. STRUCTURE DU DIOXYDE DE TITANE

L'anatase et le rutile cristallisent dans un système quadratique où les ions titane sont, par rapport aux ions oxygène, en sites octaédriques (Fig. 1 et Fig. 2). Dans l'anatase, les octaèdres sont irréguliers et disposés les uns par rapport aux autres en "chaînes zig-zag", et le sous-réseau des ions oxygène est un système pseudocubique faces centrées. Dans le rutile, les octaèdres sont réguliers et disposés en chaînes droites, et le sous-réseau des ions oxygène est un système hexagonal compact (10) (11). Les densités de l'anatase et du rutile sont respectivement 3,84 et 4,26 (12).

Par ailleurs, il semble que l'oxyde de titane (anatase ou rutile) soit toujours sous-stoechiométrique en oxygène, ce qui lui confère des propriétés semi-conductrices de type n (8) (13). Les principaux défauts de structures sont (14) (15) (16) :

- essentiellement des lacunes d'oxygènes,
- des ions Ti^{3+} en positions substitutionnelles (17),
- également des ions Ti^{3+} interstitiels à basse température et sous atmosphère réductrice, et des ions Ti^{4+} interstitiels à haute température et sous atmosphère oxydante (8).

Les conclusions des différents travaux portant sur la nature des défauts de structure de cet oxyde sont loin d'être unanimes (8) (15) (16), et les divergences qui existent sur ce sujet peuvent en partie être expliquées par la grande dépendance du solide vis-à-vis de son histoire antérieure (élaboration et traitements subis).

Par ailleurs, contrairement par exemple à l'alumine γ , la littérature n'indique pas l'existence d'ions hydroxyles OH^- au sein même du réseau cristallin. En revanche, il semble que la présence de tels ions soit favorisée à la surface du solide (18). En effet, il apparaît d'une part, que pour des raisons d'ordre énergétique, les cristaux d'oxydes soient toujours terminés par une couche d'anions, et d'autre part, que les calculs effectués avec l'aide des règles électrostatiques de Pauling montrent que cette surface est très facilement constituée d'ions hydroxyles (19). L'adsorption dissociative de l'eau serait même facilitée sur des sites contenant des lacunes d'oxygène et des ions Ti^{3+} (17). La surface de l'oxyde à température ambiante, est donc partiellement couverte d'ions hydroxyles (20) (21) et de molécules d'eau, dont les

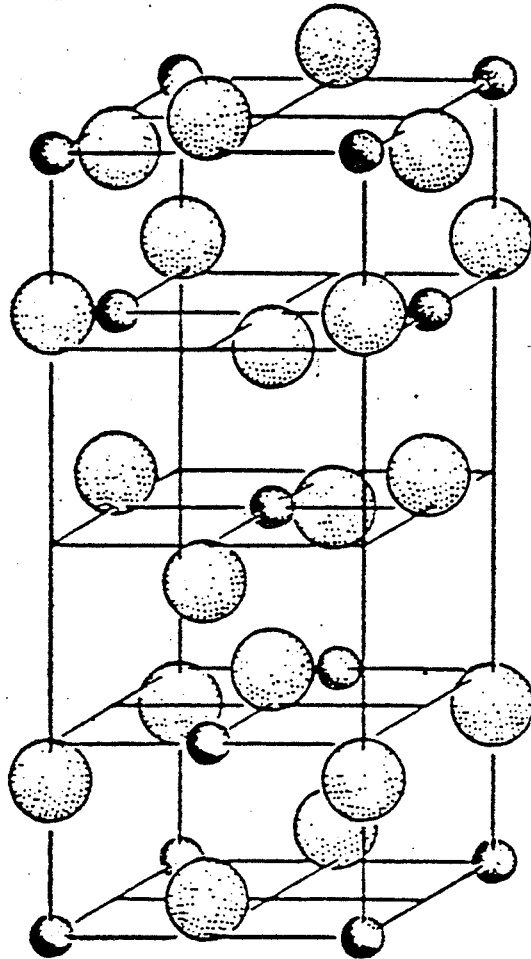


Fig. 1 TiO₂ anatase

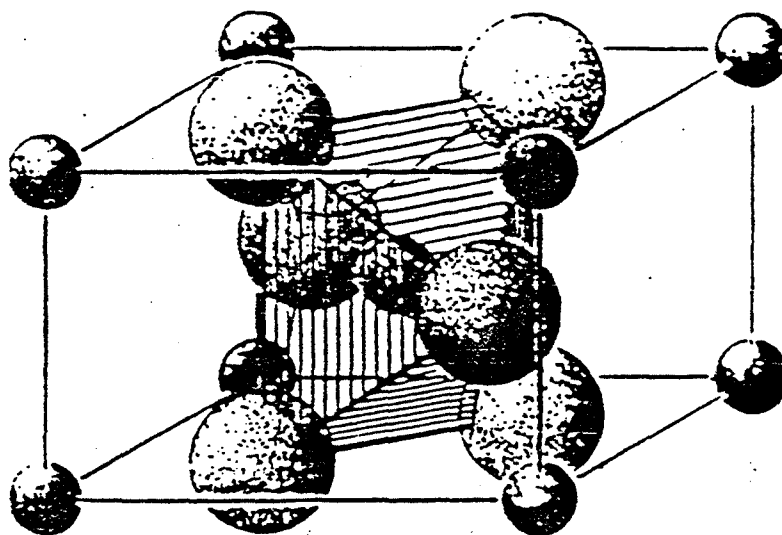


Fig. 2 TiO₂ rutile

densités maximales (monocouche saturée) seraient de $15,2 \text{ OH}^-$ (22) et $6 \text{ H}_2\text{O}$ (23) par nm^2 . Les conclusions des travaux portant sur l'existence d'ions hydroxyles et d'eau à plus haute température ne sont pas toujours concordants : la température de 400°C est considérée par certains auteurs comme une limite au-delà de laquelle ne se trouve ni eau, ni ions hydroxyles à la surface de TiO_2 (21), et par d'autres comme une limite supérieure de température pour l'existence d'eau moléculaire à la surface de l'oxyde, mais au-delà de laquelle il est encore possible de détecter des ions hydroxyles par spectroscopie infrarouge (23) ou par thermodésorption programmée (24). Il est à noter que, dans le cas de l'anatase, les quantités respectives d'ions hydroxyles d'eau moléculaire sont très difficiles à déterminer (25).

I-3. LA TRANSFORMATION ANATASE-RUTILE

Le rutile est la seule phase du dioxyde de titane qui soit thermodynamiquement stable à haute température. Les courbes d'évolution de la quantité de rutile en fonction du temps, représentatives de la cinétique de transformation irréversible de l'anatase en rutile au cours d'une calcination isotherme, ont une allure sigmoïdale caractéristique d'un phénomène de germination-croissance (26).

La température à laquelle débute cette transformation varie, suivant les travaux de 400 à 1100°C (27). Cet écart s'explique par le grand nombre de facteurs qui influent sur cette transformation :

- le degré initial de cristallisation de l'anatase (26),
- la taille des grains (28) (29) (30),
- la surface spécifique initiale (29) (30),
- le mode de préparation (31) (32),
- l'histoire thermique du produit (29),
- la nature de l'atmosphère gazeuse (10) (14) (26) (30) (33),
- la présence d'un courant électrique traversant l'échantillon (33),
- la présence d'éléments étrangers dans le cristal (voir tableau I-1.).

Element dopant	Pourcentage	Technique de dopage	Cinétique (+ élément accélérat.) (-élément stab.)	Reference
K ⁺	5	A	+	(26)
Ca ²⁺	5	A	-	(26)
Sr ²⁺	5	A	-	(26)
Ba ²⁺	5	A	-	(26)
Li ⁺	5	A	+	(26)
Cu ²⁺	1 % mol	A	+	(26)
Co ²⁺	1 % mol	A	+	(26)
Fe ³⁺	1 % mol	A	+	(26)
Ni ²⁺	1 % mol	A	+	(26)
Mn ²⁺	1 % mol	A	+	(26)
Cr ³⁺	1 % mol	A	+	(26)
Zn ²⁺	5 % at	B	-	(26)
Cl ⁻	5 % at	B	-	(26)
SO ₄ ²⁻	5 % at	B	-	(26)
PO ₄ ³⁻	5 % at	B	-	(26)
F ⁻	0,1	B	-	(26)
Zn ²⁺	5 % at	A	-	(34)
Al ³⁺	5 % at	A	-	(34)
Cl ⁻	5 % at	C	-	(34)
SO ₄ ²⁻	5 % at	C	-	(34)
PO ₄ ³⁻	5 % at	C	-	(34)
Cu ²⁺	1	A	+	(14)
Nd ³⁺	0,25 % mol	B	-	(35)
Cu ²⁺	1 % poids	D	+	(36)
Fe ³⁺	1 % poids	D	+	(36)
Mn ²⁺	1 % poids	D	+	(36)
Li ⁺	1 % poids	D	+	(36)
PO ₄ ³⁻	0,8	C	-	(37)
PO ₄ ³⁻	0,8	D	Aucun effet	(37)
Li ⁺	1	A	+	(37)
Li ⁺	1	D	+	(37)
SO ₄ ²⁻	0,1 ; 1 ; 5	B	-	(38)
Fe ³⁺				
calcination sous air	0,087	D	+	(10)
Non dopé calcination sous (CO ₂ + H ₂)		D	+	(10)

Element dopant .../...	Pourcentage	Technique de dopage	Cinétique (+ élément accélérat.) (- élément stab.)	Référence
Fe ³⁺ calcination sous (CO ₂ + H ₂)	0,087	D	+ effet de synergie	(10)
Y	5 % mol	D	-	(39)
La	5 % mol	D	-	(39)
Ce	5 % mol	D	-	(39)
Nd	5 % mol	D	-	(39)
Sm	5 % mol	D	-	(39)
Gd	5 % mol	D	-	(39)
Tb	5 % mol	D	-	(39)
Dy	5 % mol	D	-	(39)
Ho	5 % mol	D	-	(39)
Er	5 % mol	D	-	(39)
Tm	5 % mol	D	-	(39)
Yb	5 % mol	D	-	(39)

Technique de dopage :

- A : Imprégnation par une solution contenant un sel soluble
- B : Coprécipitation
- C : Imprégnation par une solution aqueuse contenant l'anion
- D : Chamottage.

Tableau I-1. Récapitulatif de l'influence des dopants sur la cinétique de transformation anatase-rutile d'après la littérature

Conditions de calcination	Cinétique (+ effet accélérateur) (- effet stabilisant)	Référence
sous hydrogène	+	(33)
sous atmosphère humide	+	(33)
échantillon parcouru par un courant électrique	+	(33)
sous hydrogène	+	(14)
sous vide	-	(26)
sous vide	+	(30)
sous vide	aucune influence	(27)

Tableau I-2. Récapitulatif de l'influence des conditions expérimentales sur la cinétique de transformation anatase-rutile d'après la littérature

Les mécanismes généralement proposés pour expliquer l'influence de ces ions suggèrent que cette introduction dans le cristal modifie les répartitions des charges du solide, entraînant ainsi une variation de la concentration des défauts ponctuels. Il est admis, par exemple, que l'augmentation du nombre de lacunes anioniques favorise la "rutilisation". A partir de cette hypothèse, et en s'inspirant souvent des travaux de Shannon et Pask datant de 1965 (26), la plupart des auteurs proposent une solution qui ne tient compte que de leurs propres résultats. Il n'existe pas, par conséquent, d'interprétation globale et cohérente des très nombreux, et parfois contradictoires, résultats obtenus concernant l'influence de différents paramètres sur la cinétique de transformation anatase-rutile (tableau I-2.).

De nombreux auteurs s'accordent cependant pour considérer implicitement que la transformation anatase-rutile est de nature allotropique, et qu'elle se réalise grâce à des réorganisations spatiales parfois complexes (26) (40).

Or cette idée est en contradiction avec plusieurs observations. D'abord, la forme anatase, énergétiquement moins stable que la forme rutil (comme le montre l'effet exothermique lié à la transformation (41)(42)), est nécessairement stabilisée par des éléments extérieurs, ce qui est confirmé par l'impossibilité d'effectuer la transformation inverse de rutil en anatase. Ensuite, comme le montre le tableau I-2., les atmosphères gazeuses (H_2 , H_2O , vide) influent sur la cinétique de la transformation, ce qui ne saurait se concevoir pour de simples réorganisations spatiales d'une transformation polymorphique.

En conclusion, il nous semble indispensable, non seulement de vérifier certains résultats issus de travaux antérieurs, mais surtout de préparer l'anatase qui va servir aux expériences, afin d'en connaître parfaitement l'histoire. Par ailleurs, nous considérons simplement, dans la suite de cette étude, que les défauts ponctuels de structure majoritaires de l'anatase sont :

- des lacunes anioniques,
- des ions titane trivalents (Ti^{3+}) en substitution des ions tétravalents,
- des ions hydroxyles à la surface de l'oxyde en substitution d'ions oxygène.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Au cours de ce travail, nous avons été amené à utiliser différentes techniques expérimentales que nous décrirons rapidement :

- 1 - la calcination des échantillons d'anatase,
- 2 - les techniques de mesures.

Nous les diviserons en deux classes :

- . les techniques de caractérisation des échantillons (RX, B.E.T., M.E.T.),
- . les techniques qui permettent de suivre l'évolution d'une propriété en cours de transformation (A.T.D., A.T.G., T.D.P.).

II-1. CALCINATION DES ECHANTILLONS D'ANATASE

La transformation sous air de l'anatase est réalisée par calcination à une température supérieure à 500°C environ, dans un four à moufle "NETSCH 417" dont la température maximale est de 1700°C. Cet appareil est équipé d'un système de régulation à actions proportionnelle, intégrale, et dérivée, qui permet de stabiliser et de maintenir la température de travail à $\pm 2^\circ\text{C}$ de la valeur de consigne. Il est possible de traiter plusieurs échantillons simultanément, car le tracé du profil thermique de ce four met en évidence une large zone (110 x 110 mm) située entre les éléments chauffants où le gradient de température est faible (1). 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. L'anatase est calcinée sous forme de poudre (200 mg) dans des nacelles d'alundum*

* alundum : mélange d'oxydes métalliques contenant au moins 90 % d'alumine

dont les dimensions intérieures sont environ de 60 x 5 x 6 mm.

Les calcinations sous atmosphères contrôlées sont effectuées dans le four qui est utilisé pour la thermogravimétrie (Voir II-2.2.2.).

II-2. LES TECHNIQUES DE MESURES

II-2.1. Les techniques de caractérisation des échantillons

II-2.1.1. Spectrographie de diffraction des rayons X (RX)

Les analyses qualitatives et quantitatives des phases anatase et rutile sont réalisées par spectrographie de diffraction des rayons X. Les clichés sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre "SIEMENS D 501" équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) et d'un compteur linéaire "ELPHYSE". L'ensemble est couplé à un ordinateur "DIGITAL PDP 11/23" qui permet non seulement le pilotage de l'installation, mais aussi l'acquisition, le stockage et le traitement des données.

Le calcul du rapport des intensités relatives des deux pics principaux de l'anatase ($d_{101} = 0,352 \text{ nm}$) et du rutile ($d_{110} = 0,325 \text{ nm}$) permet, grâce à un étalonnage préalable, de déterminer le pourcentage de rutile présent dans l'échantillon d'oxyde de titane (Voir annexe I). Cette méthode, comme les autres méthodes d'analyse quantitative par diffraction des rayons X (41), ne permet pas de conclure précisément pour des pourcentages inférieurs à 5 % et supérieurs à 95 % d'une phase donnée.

II-2.1.2. Mesure des surfaces spécifiques (B.E.T.)

Le principe de la mesure de la surface spécifique d'un échantillon est basé sur la détermination du volume gazeux qui serait nécessaire pour former une monocouche de gaz adsorbé à sa surface. Le procédé utilisé

est celui de l'adsorption successive en multicouche de gaz à très basse température. D'après la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (43) l'équation représentative de l'isotherme d'adsorption s'écrit :

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

où V est le volume adsorbé à la pression P ,
 P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail,
 V_m est le volume de la monocouche,
 C est une constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

Cette fonction dont la représentation est linéaire pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,35, permet de déterminer V_m et de calculer par conséquent la surface spécifique S de l'échantillon par la relation :

$$S = \frac{\sigma V_m \mathcal{N}}{\bar{V}}$$

où σ est la surface du maître couple d'une molécule de gaz adsorbé,
 \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro,
 \bar{V} est le volume molaire.

Nous avons utilisé un appareil "Micromeritics 2100 E". L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium, et les mesures de surface par adsorption d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique (77 K).

II-2.1.3. Microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été réalisés en collaboration avec le centre de Recherches Rhone-Poulenc de Décines, au moyen d'un microscope "STEM 1200 EX JEOL".

II-2.2. Les techniques qui permettent de suivre l'évolution d'une propriété en cours de transformation

II-2.2.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Le tracé de la différence de température entre une référence inerte (alumine α) et un échantillon placés dans un four, en fonction de la température linéairement croissante de ce four, permet de mettre en évidence les effets thermiques qui accompagnent certains phénomènes (transformations de phase, réactions chimiques). L'appareillage utilisé est un ensemble programmable "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 86".

L'échantillon (40 mg), chauffé jusqu'à 1100°C à la vitesse de 20°C par minute, est constamment balayé par un courant gazeux (débit : $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; nature du gaz : air, azote, argon, hélium ou oxygène).

II-2.2.2. Analyse thermogravimétrique (A.T.G.) sous atmosphère contrôlée

L'analyse thermogravimétrique permet de déceler des variations de masse d'un échantillon lors d'une calcination. L'intérêt de travailler sous

atmosphère contrôlée est d'étudier non pas un solide isolé, mais un système solide-gaz. L'appareillage comprend (Fig. 3) :

- un ensemble de thermogravimétrie comprenant :
 - . une microbalance "Sétaram mtb 10-8" (Sensibilité 1 μ g),
 - . un four "Sétaram 1000" (température maximale : 1000°C),
 - . un programmeur régulateur de température "Sétaram",
 - . un enregistreur "Sefram BPD".
- un dispositif permettant de travailler sous atmosphère contrôlée, (en particulier sous pression de vapeur d'eau) composé de :
 - . une pompe à palettes (vide primaire),
 - . une pompe à diffusion d'huile (vide secondaire),
 - . un bain thermostaté "MGW Lauda K2r" à recirculation permettant la régulation de température d'un saturateur contenant de l'eau et communiquant avec l'enceinte (pressions de vapeur d'eau comprises entre 260 et 13300 Pa environ),
 - . une cage chauffée entourant l'appareillage et qui permet d'éviter la condensation à pression de vapeur d'eau élevée,
 - . une vanne d'entrée de gaz.

Il est possible de travailler sous atmosphère mixte (vapeur d'eau-oxygène par exemple), soit par introduction successive des gaz, soit par introduction simultanée. Pour introduire simultanément un gaz et de la vapeur d'eau, il est nécessaire d'effectuer un prémélange dans une enceinte annexe communiquant avec le saturateur.

II-2.2.3. Thermodésorption programmée (T.P.D.)

Lors d'une montée linéaire en température sous vide, les espèces chimiques présentes à la surface de l'échantillon sont successivement désorbées (dans l'ordre des énergies d'activation de désorption croissantes), puis analysées en continu par spectrométrie de masse (l'amplitude du signal obtenu pour une masse donnée étant représentative de la vitesse de désorption du gaz correspondant).

L'appareillage utilisé comprend :

- un spectromètre de masse quadripolaire "Balzers QDP 101",
- un four "Setaram 1000" (température maximale 1000°C) dont la vitesse de montée en température est programmée à 20°C par minute,
- deux unités de pompage pour la mise sous vide secondaire, séparément, du réacteur et de l'enceinte logeant le spectromètre de masse,
- un micro-ordinateur "Hewlett-Packard 86" qui, relié au bloc de commande du spectromètre de masse, permet l'acquisition et le traitement des données.

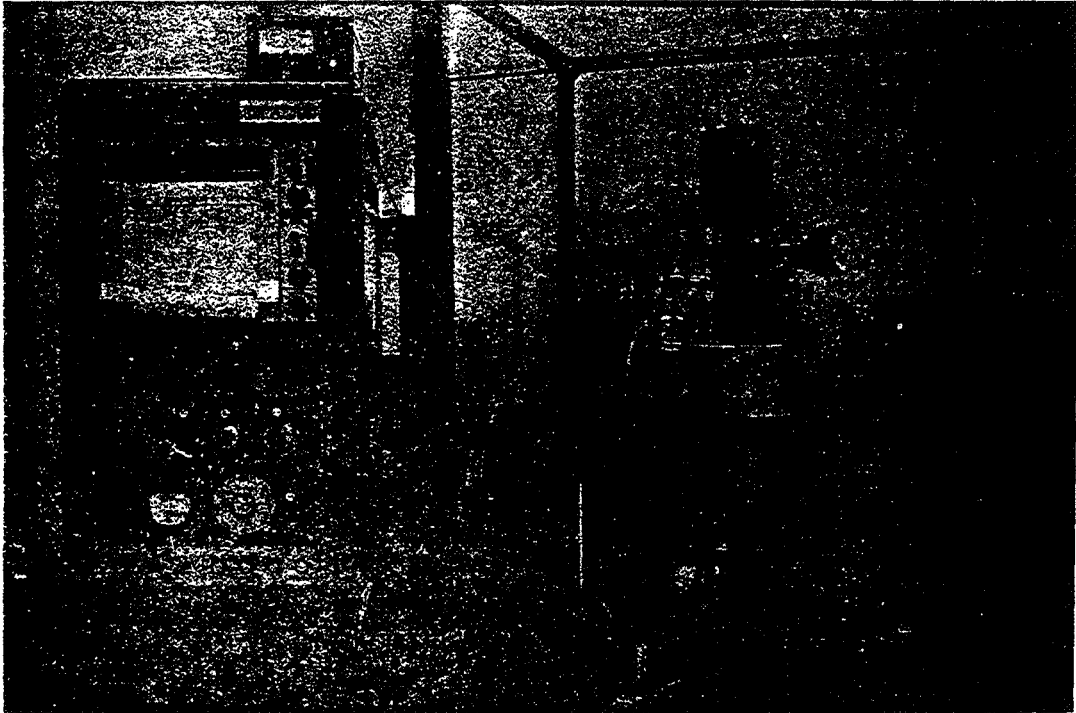
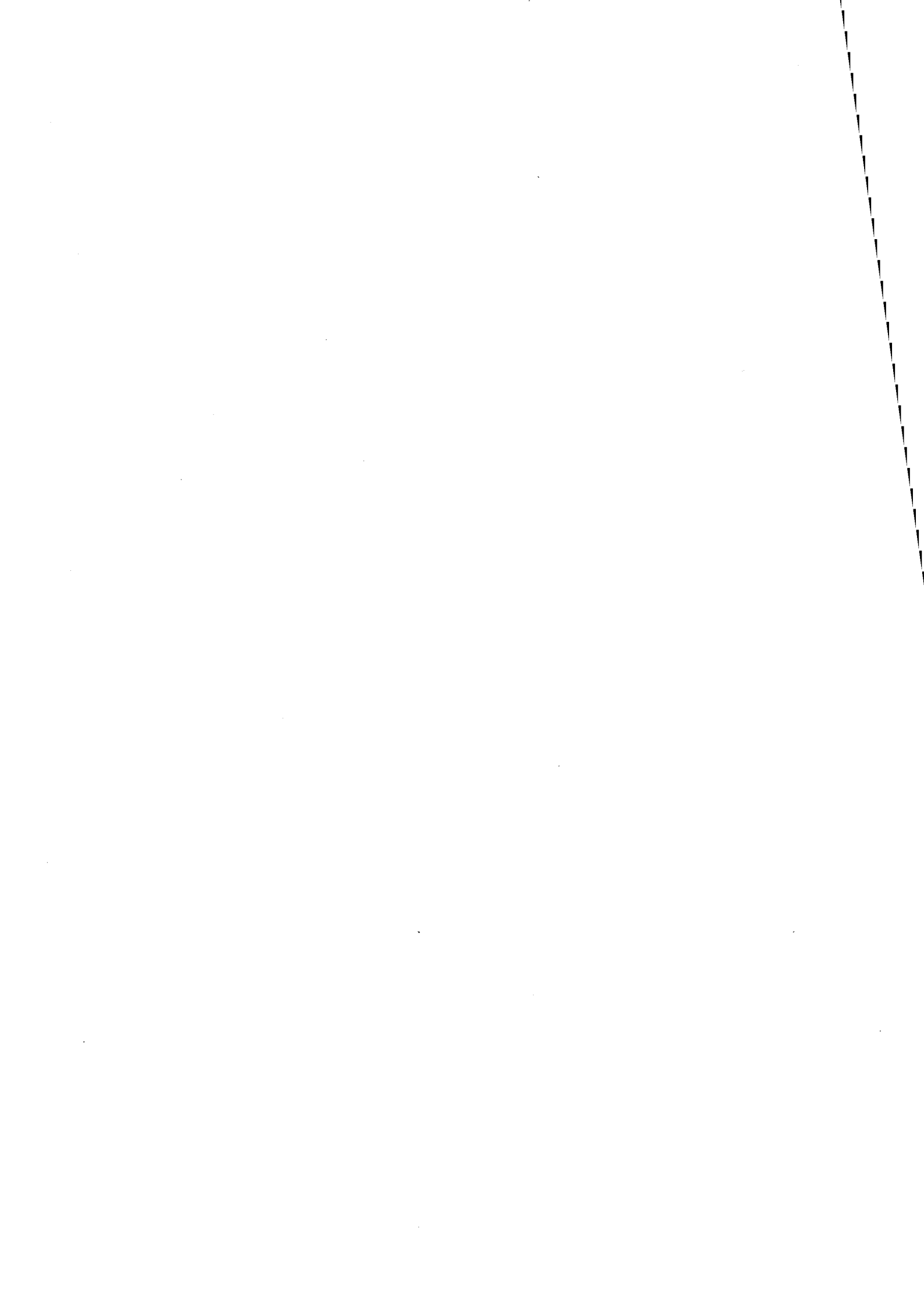


Fig. 3 Appareillage A.T.G. sous atmosphère contrôlée



Chapitre III

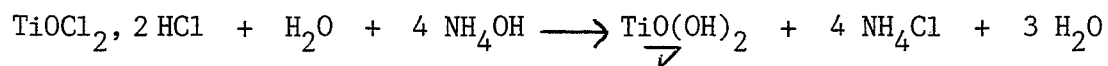
PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Afin de maîtriser nos produits initiaux et en particulier de bien connaître leur histoire, nous avons été amenés à les préparer à partir de solutions liquides. Ces produits ont ensuite été caractérisés.

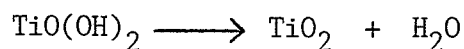
III-1. DIOXYDE DE TITANE ANATASE PUR

III-1.1. Synthèse de l'anatase

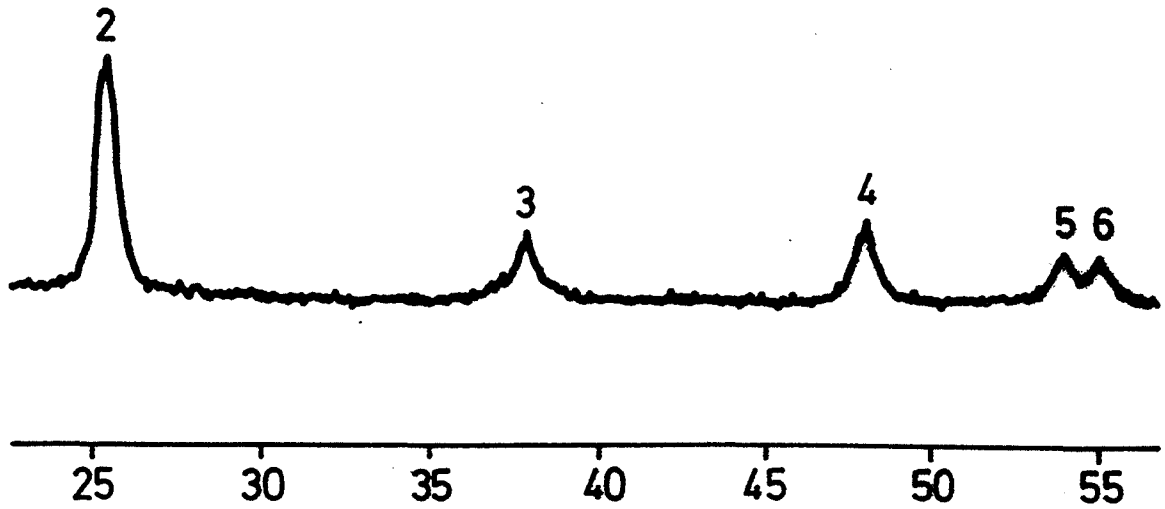
Parmi les différentes voies de synthèse permettant d'obtenir de l'anatase pure (exemples : par hydrolyse d'alcoolates de titane (44) ou par la méthode du réacteur à flamme (8)), notre choix s'est porté sur une méthode de préparation par hydrolyse d'oxychlorure de titane à un pH voisin de 7,8 suivant la réaction :



Le précipité, représenté ici simplement par la formule TiO(OH)_2 , est ensuite lavé à l'eau jusqu'à disparition des traces de chlore, séché une nuit à 120°C, et enfin calciné 3 heures à 400°C suivant :



(une description détaillée de la synthèse est reportée à l'annexe II).



Angle de diffraction des rayons X (degré 2θ)

Nom du fichier : H40003.DAX

Npas = 2501 Ai = 20.00 Af = 60.00 Pas = 0.016 Tcomp = 82. s
 Option = 2 Feretre software = 25 mm Temperature = 25.0 C

RESULTATS

=====

INTMH = 16. c/s INTSM = 13.0 2Th*c/s

PIC	2TH	IS	DHKL	IM	SF
2	25.27	100.00	3.52	100.00	0.
3	37.85	19.19	2.37	24.88	0.
4	48.04	17.70	1.89	32.43	1.
5	53.92	7.34	1.70	18.62	1.
6	54.99	7.51	1.66	17.43	1.

21-1272

d	3.52	1.89	2.38	3.52	(TiO ₂)12U
I/I ₁	100	35	20	100	Titanium Oxide (Anatase)
Rad. CuKα, λ 1.54056	Filter Mono.	Dia.			
Cutoff	1/1, Diffractometer	I/I _{cor} = 4.3			
Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7, 82 (1969)					
Sys. Tetragonal	S.G. I4 ₁ /amd (141)				
a ₀ 3.7852 b ₀	c ₀ 9.5139	A	C 2.5134		
α	β	γ	Z 4	Dx 3.893	
Ref. Ibid.					
εα	D	nωβ	mp	εγ	Sign
2V					Color Colorless
Ref. Ibid.					
Pattern at 25°C. Internal standard: W.					
Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.					
Anatase and another polymorph brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700°C.					
Merck Index, 8th Ed., p. 1054.					
d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
3.52	100	101	1.0436	4	321
2.431	10	103	1.0182	2	109
2.378	20	004	1.0070	2	208
2.332	10	112	0.9967	2	323
1.892	35	200	.9555	4	316
1.6999	20	105	.9464	4	400
1.6505	20	211	.9246	<2	307
1.4930	4	213	.9127	2	325
1.4808	14	204	.9138	2	411
1.3641	6	116	.8966	4	219,1110
1.3378	6	220	.8890	2	228
1.2795	<2	107	.8819	<2	415
1.2649	10	215	.8793	2	404
1.2509	4	301	.8664	2	420
1.1894	<2	008	.8308	<2	327
1.1725	2	303	.8268	4	415
1.1664	6	224	.8102	2	309
1.1603	4	312	.7974	4	424
1.0600	2	217	.7928	2	0012
1.0517	4	305			

Fiche A.S.T.M. de l'anatase (3)

Fig. 4 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon synthétisé

III-1.2. Caractérisation de l'anatase pure

La poudre obtenue est légèrement jaune. Elle devient blanche après calcination sous air à plus de 400°C. L'analyse par diffraction des rayons X confirme que le produit synthétisé est du dioxyde de titane anatase (Fig. 4). La largeur importante des pics de diffraction est due à la faible taille des cristallites (environ 10 nm selon le service d'analyses du centre de recherches Rhone-Poulenc à Aubervilliers). Or, il s'avère que le diamètre moyen des particules élémentaires mesuré par microscopie électronique à transmission est également d'environ 10 à 15 nm (Fig. 5). Il est donc permis de supposer que ces particules élémentaires, qui constituent la poudre d'anatase, sont des domaines monocristallins. Par ailleurs, la surface spécifique S de l'anatase obtenue est évaluée par la méthode B.E.T. à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Si on fait l'hypothèse simplificatrice de sphéricité des grains, on en déduit que le diamètre moyen des cristallites est d'environ 15 nm par la relation $D = 6/\rho S$ (où ρ est la masse volumique de l'anatase). Ces mesures sont donc toutes cohérentes entre elles.

Enfin, la taille des agrégats, mesurée par granulométrie laser* est inférieure à 190 μm environ, et l'histogramme obtenu ne fait pas apparaître de maximum significatif de population (Fig. 6).

III-2. DIOXYDES DE TITANE ANATASE DOPES

III-2.1. Dopage des échantillons

L'introduction, en insertion ou en substitution, d'un cation dans le réseau de l'anatase, modifie la nature et le nombre des défauts ponctuels présents dans le solide. Considérant la valence du cation comme l'un des facteurs influent vis-à-vis de ces modifications, et sachant que le degré d'oxydation normal du titane est +4 dans le dioxyde, le choix s'est porté sur des cations ne possédant qu'un seul degré d'oxydation possible (c'est-à-dire ne présentant pas de risque d'oxydo-réduction interne) et dont le degré d'oxydation va de 1 à 5. La technique utilisée est celle de l'imprégnation à sec de la poudre

*appareil "Malvern 2200", émetteur hélium-néon, $\lambda = 0,63 \mu\text{m}$.



Fig. 5 Cliché M.E.T. de l'échantillon synthétisé (anatase)

SAMPLE CONCENTRATION = 0.0080 % BY VOLUME
 OBSCURATION = 0.44

SIZE BAND		CUMULATIVE	WEIGHT	CUMULATIVE	LIGHT ENERGY	
UPPER	LOWER	WT BELOW	IN BAND	WT ABOVE	COMPUTED	MEASURED
188.0	87.2	94.4	5.7	0.0	119	122
87.2	53.5	91.5	2.9	5.7	164	159
53.5	37.6	85.3	6.2	8.5	229	241
37.6	28.1	79.7	5.6	14.7	314	310
28.1	21.5	72.3	7.4	20.3	434	439
21.5	16.7	64.0	8.3	27.8	586	592
16.7	13.0	53.8	10.2	36.0	789	793
13.0	10.1	48.4	5.4	46.2	1010	1022
10.1	7.9	41.6	6.8	51.6	1239	1246
7.9	6.2	31.4	10.2	58.5	1488	1505
6.2	4.8	26.1	5.3	68.6	1728	1738
4.8	3.8	19.4	6.7	74.0	1940	1950
3.8	3.0	14.4	5.0	80.6	2028	2047
3.0	2.4	10.1	4.3	85.6	2047	2018
2.4	1.9	5.9	4.2	89.9	2042	2040

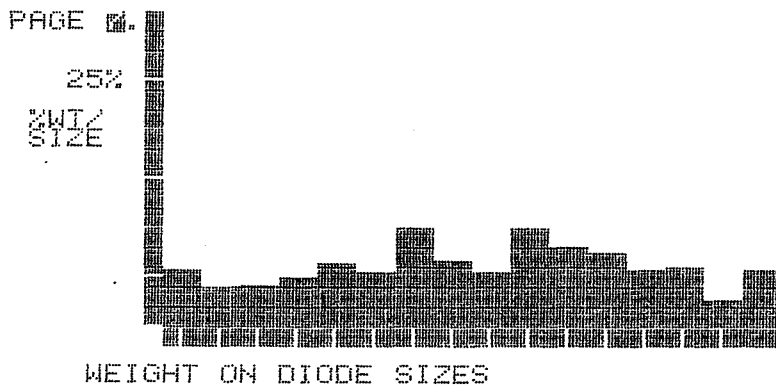
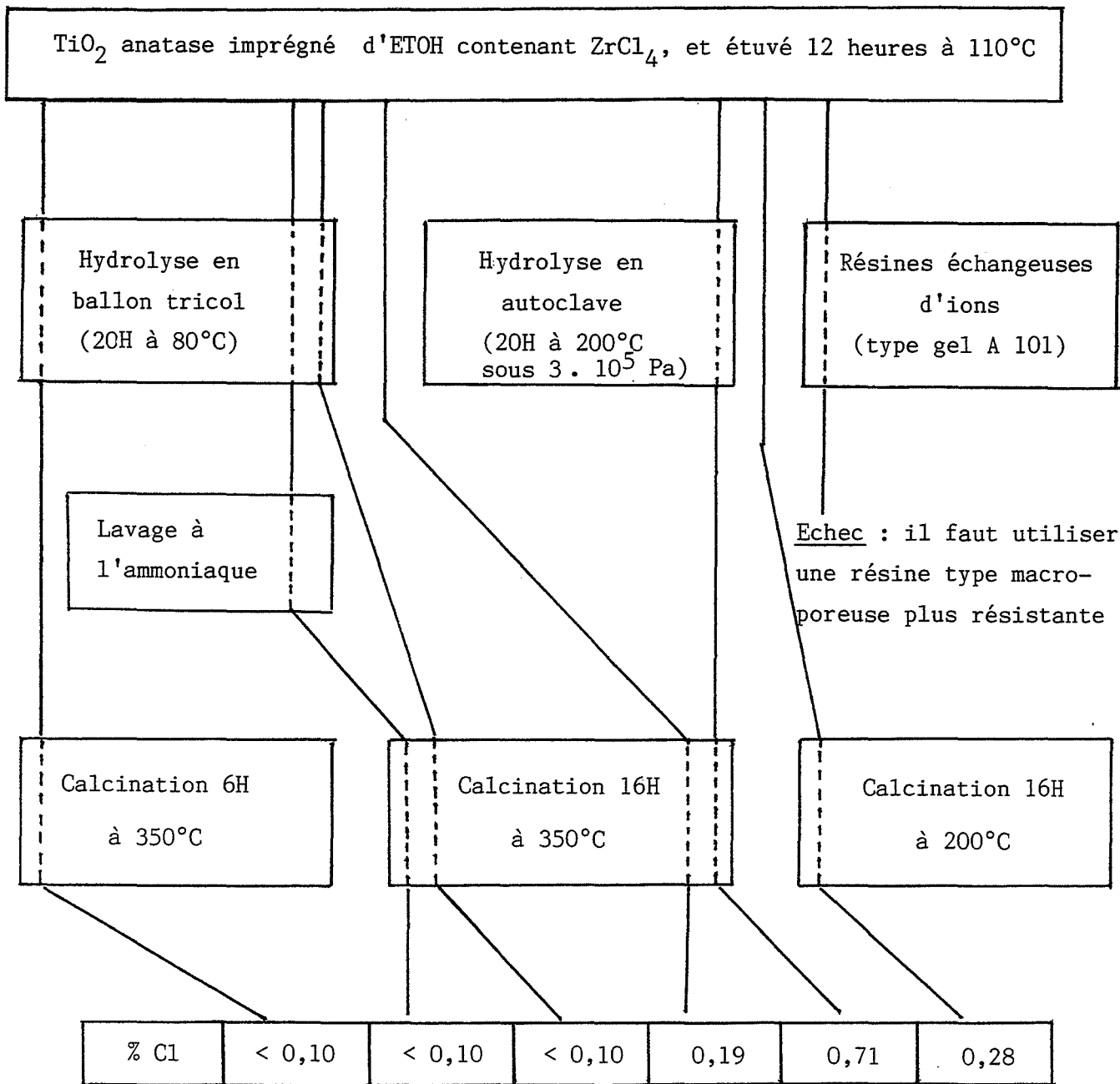


Fig. 6 Distribution granulométrique de l'échantillon synthétisé (anatase)

Tableau III-1. Récapitulatif des différentes méthodes testées pour éliminer le chlore de l'anatase dopée



Résultats fournis par le service de microanalyse du CNRS de Solaize

d'anatase par un solvant contenant le sel du cation dopant. Les dopants sont apportés sous forme de chlorures solubilisés dans l'éthanol, car les halogénures sont les seuls sels solubles existant pour les éléments stables au degré d'oxydation +5.

Le dopage comporte trois étapes :

a) Solubilisation du chlorure

La connaissance du volume de rétention de l'anatase vis-à-vis de l'éthanol ($0,5 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$) permet de calculer la quantité nécessaire de chlorure à solubiliser dans l'éthanol pour obtenir, après imprégnation à sec, une concentration adéquate en élément dopant. Pour une concentration de un cation dopant pour cent ions titane, la solution d'imprégnation contient environ 0,25 mole de cation par litre de solvant.

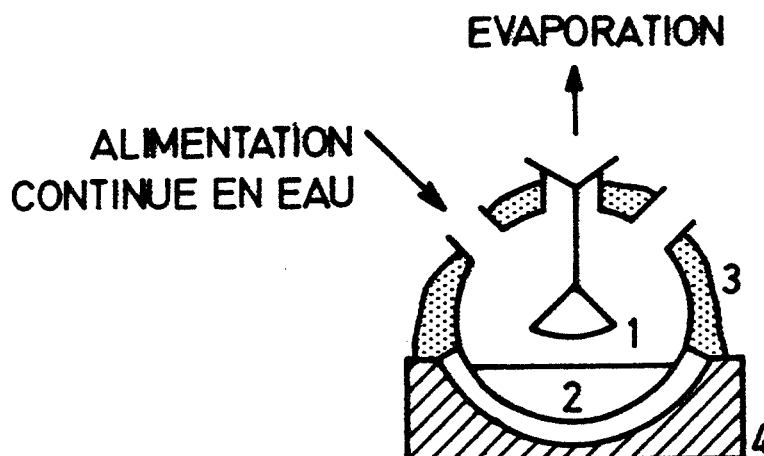
La solubilisation des chlorures s'effectue dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon.

b) Imprégnation à sec

L'éthanol, contenant le chlorure, est versé goutte à goutte sur la poudre d'anatase contenue dans un récipient en verre. L'homogénéisation s'obtient par agitation manuelle (spatule en acier inoxydable). Le volume versé correspond exactement au volume de rétention de la poudre vis-à-vis de l'éthanol.

c) Elimination du chlore

Afin de trouver la solution à ce problème, plusieurs méthodes ont été expérimentées (voir tableau III-1 dans le cas du dopage par l'ion Zr^{4+}). La méthode retenue est l'hydrolyse de l'échantillon par la vapeur d'eau pendant 20 heures dans un ballon tricol (fig. 7), suivie d'une calcination de 6 heures à 350°C . Le choix de la température de calcination est également justifié par l'analyse du chlore par thermodesorption. En effet la thermodesorption d'un échantillon dopé n'ayant pas subi la calcination de 6 heures à 350°C , fait apparaître un important pic représentatif du chlore vers $250\text{--}280^\circ\text{C}$. Ce pic n'est pas visible pour un échantillon dopé et calciné 6 heures à 350°C .



Légende

- 1 - Nacelle porte-échantillon
- 2 - Eau
- 3 - Laine de verre
- 4 - Chauffe-ballon

Fig. 7 Schéma de l'appareillage utilisé pour l'hydrolyse
(élimination du chlore)

Dans ces conditions, l'analyse de l'anatase révèle moins de 0,1 % en chlore en fin d'opération.

Remarque : La micro analyse a également permis de quantifier et donc de vérifier la teneur en ions zirconium.

Il est important de noter que cette technique de dopage permet de préserver la surface spécifique initiale de l'anatase ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Par ailleurs, le comportement d'un échantillon d'anatase non dopée mais ayant subi toutes les étapes de dopage, a, vis-à-vis des phénomènes étudiés ultérieurement, un comportement identique à celui du produit pur. La microscopie électronique en transmission ne fait pas non plus apparaître de différence significative entre ces deux échantillons.

D'autres méthodes de dopage similaires ont également été adaptées à l'ajout de différents éléments. L'ensemble des modes de préparation utilisés est résumé par les tableaux III-2. Nous avons vérifié quand cela était possible que le mode de préparation n'influe pas sur les résultats obtenus.

Element dopant	Nombre de dopants pour 100 Ti^{4+}	Mode de préparation	Sel porteur	Poids moléculaire du sel porteur	Quantité de sel dissout dans 50 ml de solvant (g)	
Principaux dopants utilisés	* Ti^{4+}	1	A	TiCl_4	189,71	2,37
	Nb^{5+}	1	A	NbCl_5	270,17	3,38
	Ta^{5+}	1	A	TaCl_5	358,21	4,48
	Al^{3+}	1	A	AlCl_3	133,34	1,67
	Zr^{4+}	1	A	ZrCl_4	233,03	2,92
	La^{3+}	1	A	$\text{LaCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	253,27	4,42

* afin d'évaluer l'influence intrinsèque de l'opération de dopage.

Element dopant	Nombre de dopants pour 100 Ti ⁴⁺	Mode de préparation	Sel porteur	Poids moléculaire du sel porteur	Quantité de sel dissout dans 50 ml de solvant (g)
Ca ²⁺	1	A	CaCl ₂	110,99	1,39
Na ⁺	1	B	NaCl	58,44	0,73
K ⁺	1	B	KCl	74,56	0,93
Ni ²⁺	1	C	Ni(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	290,81	3,64
Nd ³⁺	1	C	Nd(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	438,35	5,49
Ba ²⁺	1	D	Ba(NO ₃) ₂	261,35	3,27
Si ⁴⁺	1	E	—	—	—
La ³⁺	1	C	La(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	433,02	5,42
Al ³⁺	0,2	A	AlCl ₃	133,34	0,33
La ³⁺	0,1	A	LaCl ₃ , 6H ₂ O	353,27	0,44
Al ³⁺ -La ³⁺	0,5 + 0,5	D	[Al(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O La(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O]	[375,13 433,02]	[2,35 2,71]

Mode de préparation

- A : méthode explicitée dans ce paragraphe,
- B : méthode A où l'éthanol est remplacé par de l'eau,
- C : méthode A sans hydrolyse par la vapeur d'eau,
- D : méthode B sans hydrolyse par la vapeur d'eau,
- E : chamottage avec SiO₂.

Tableaux III-2. Dopages réalisés et méthodes utilisées

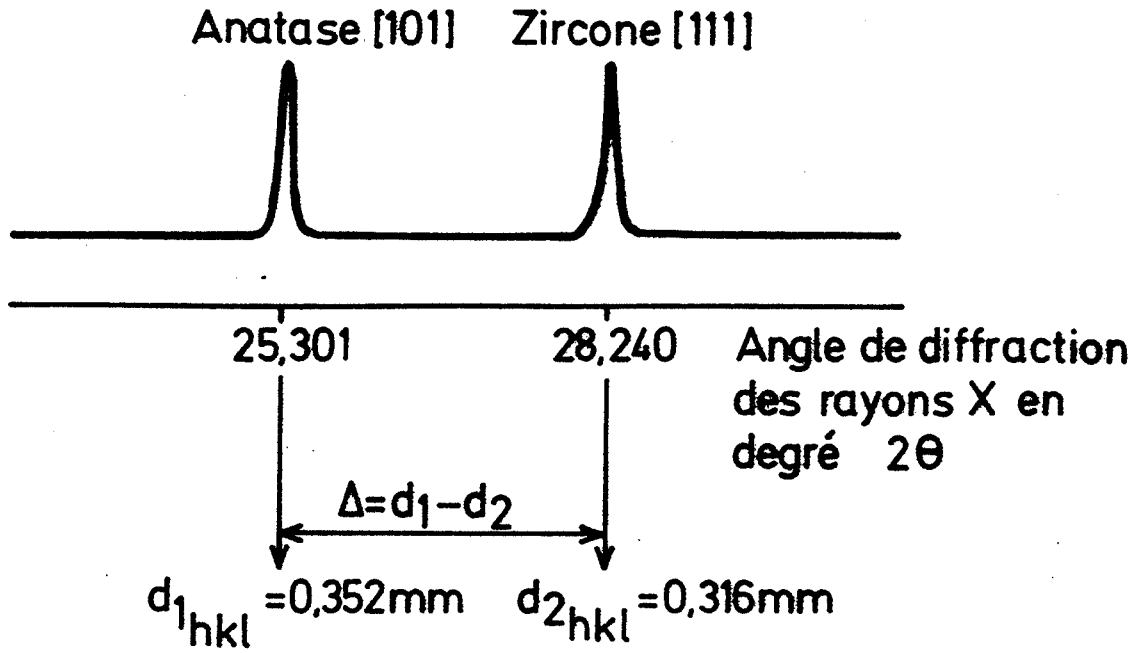
III-2.2. Caractérisation des anatases dopées

Le but de la caractérisation est d'essayer de déterminer quel peut être le mode de répartition des éléments dopants. Un calcul simple montre qu'il est impossible, avec une concentration de 1 %, de recouvrir uniformément les cristallites d'une couche d'oxyde de l'élément dopant (sur une cristallite de 15 nm de diamètre, une couche uniforme de La_2O_3 (1 %) aurait une épaisseur de 15 pm). On peut alors supposer schématiquement que l'on a, de manière non exclusive :

- soit une distribution volumique des cations (solution solide),
- soit une population d'aggrégats d'oxyde de l'élément dopant à la surface de l'anatase,
- soit une distribution surfacique des cations.

Différentes expériences ont été réalisées pour essayer de répondre à cette question :

- une série de clichés de diffraction des rayons X a été effectuée sur le produit pur et les produits dopés afin de déterminer si le dopage, dans l'hypothèse de l'insertion de cations dans le réseau, modifie les paramètres de maille du cristal. Un étalon interne (20 % de zircone monoclinique) a été mélangé à l'anatase, et l'écart entre les deux valeurs des distances interréticulaires du plan 101 de l'anatase ($d_{hkl} = 0,352$ nm) et du plan 111 de la zircone ($d_{hkl} = 0,316$ nm), a été mesuré pour chacun des couples anatase pure-anatase dopée (Fig. 8). Ces écarts étant tous identiques à $3 \cdot 10^{-4}$ nm près, il n'apparaît donc pas, avec les moyens utilisés, de variations significatives des caractéristiques cristallines de l'anatase après dopage.
- la microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X ont été utilisées pour essayer de mettre en évidence d'éventuels aggrégats à la surface de l'anatase dopée (TiO_2 non calciné, ou calciné 16 heures à 900°C). Aucune hétérogénéité n'est apparue à la surface des échantillons, et aucune phase, autre que l'anatase ou le rutile, n'a pu être détectée.



Δ reste toujours constant à $3 \cdot 10^{-4}$ nm près quelque soit l'échantillon d'anatase (pure ou dopée)

Fig. 8 Spectre de diffraction des rayons X d'un mélange
80 % anatase - 20 % zirconium

- enfin le lavage pendant 6 heures par une solution diluée d'acide nitrique ($1,5 \text{ mol. l}^{-1}$) d'un échantillon d'anatase dopée par du néodyme (1 %), a été réalisé dans le but d'essayer d'arracher les éventuels cations dopants présents à la surface afin d'en prouver l'existence. La réactivité de cet échantillon, vis-à-vis des phénomènes étudiés ultérieurement, restant identique à celle du produit de référence, il n'est pas possible de porter des conclusions sur la localisation des cations dopants.

En conclusion, on constate qu'il est très difficile de connaître le mode de distribution des cations dopants. Une hypothèse possible est de considérer que les dopants peuvent être répartis soit en surface, soit en volume suivant, par exemple, un critère de taille des cations, et ce, sans formation de micro-phases suffisamment importantes pour être détectées.

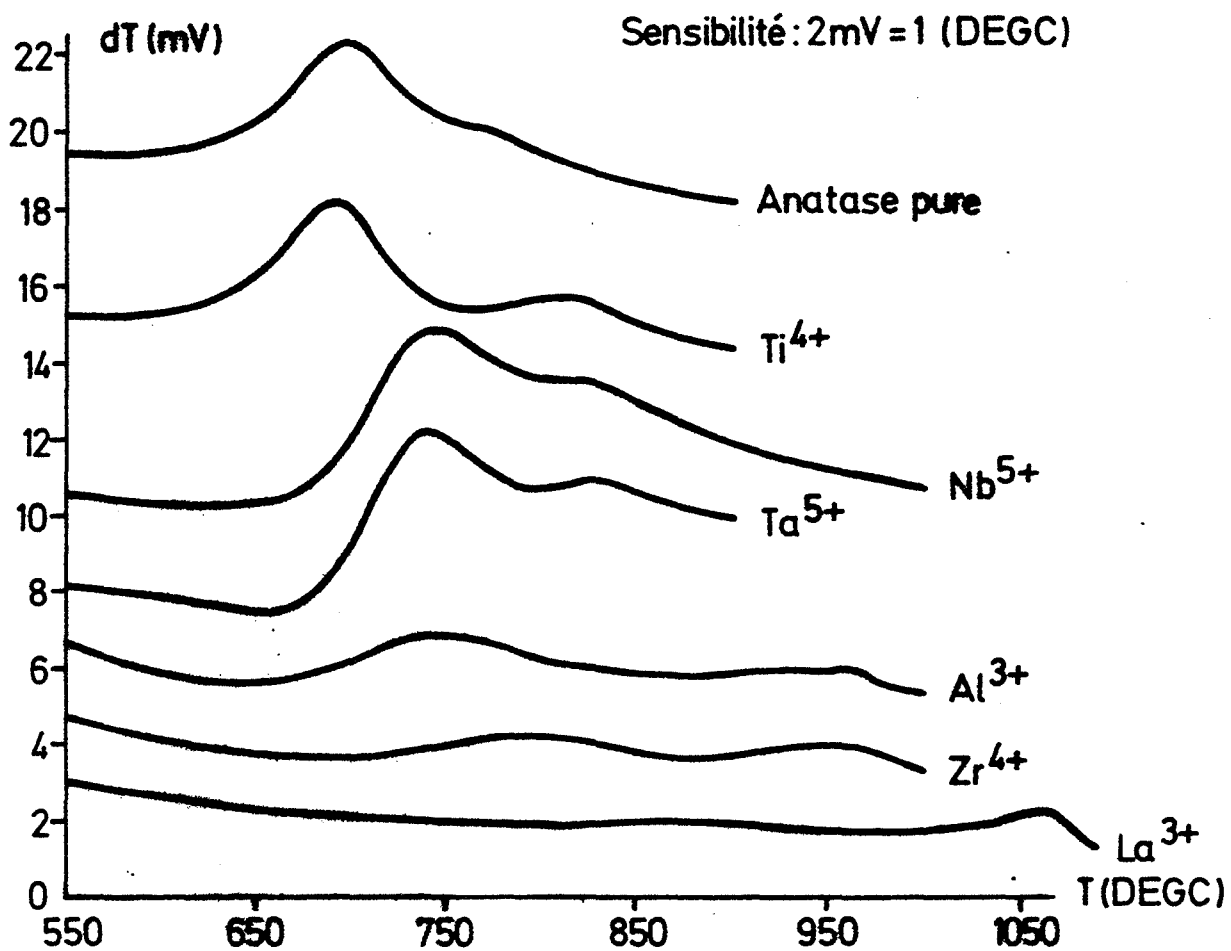


Fig. 9 Thermogrammes A.T.D. de l'anatase pure et des anatases dopées

Chapitre IV

ETUDE DE L'EVOLUTION THERMIQUE DE L'ANATASE

IV-1. MISE EN EVIDENCE DE DEUX PHENOMENES DISTINCTS

L'analyse thermique différentielle met en évidence deux pics représentatifs de deux phénomènes exothermiques (dont les ordres de grandeurs sont de plusieurs kJ par mole). Ces phénomènes sont nettement visibles sur les échantillons dopés, mais apparaissent également avec le produit pur (Fig. 9). Ces pics révèlent par conséquent, l'existence non pas d'un, mais de deux phénomènes lors de la calcination de l'anatase. Afin de les identifier, des mesures de surfaces spécifiques et des déterminations de la nature des phases par diffraction des rayons X ont été effectuées aux "abords" des différents pics. Pour cela, la montée en température pendant l'expérience a été stoppée lorsque cette température correspondait :

- soit à la température à laquelle débute le premier pic,
- soit à la température à laquelle se détermine le premier pic et débute le second,
- soit à la température à laquelle se termine le second pic.

On constate, sur le tableau IV-1., que le premier effet thermique correspond à une chute de surface spécifique sans changement de phase, et que le second effet thermique correspond à la transformation de phase de l'anatase en rutile. Nous confirmons donc que la transformation anatase-rutile est accompagnée d'un effet exothermique, ce qui est en accord avec les résultats de travaux antérieurs (41) (42). On peut remarquer qu'il subsistait un doute au sujet de ces travaux antérieurs, car leurs auteurs ne précisent pas quelles sont les valeurs initiales et finales de la surface spécifique de leur échantillon. En effet, si la valeur initiale est élevée, nos expériences montrent qu'il peut y avoir confusion entre les deux pics par les auteurs qui ignorent l'existence du premier effet thermique.

Echantillon	Arret de la programmation	Température correspondante	Surface spécifique (m ² . g ⁻¹)	Phase
Anatase dopée par Ti ⁴⁺	avant le 1er pic	600°C	72	Anatase
	après le 1er pic	750°C	2	Anatase
	après le 2ème pic	880°C	—	Rutile
Anatase dopée par Nb ⁵⁺	avant le 1er pic	630°C	78	Anatase
	après le 1er pic	790°C	6	Anatase
	après le 2ème pic	900°C	—	Rutile
Anatase dopée par Zr ⁴⁺	avant le 1er pic	690°C	83	Anatase
	après le 1er pic	870°C	15	Anatase
	après le 2ème pic	1000°C	—	Rutile

Tableau IV-1. Récapitulatif des expériences effectuées afin de mettre en évidence l'existence de deux phénomènes distincts

IV-2. CALCINATION SOUS AIR

La calcination isotherme de l'anatase confirme qu'il existe deux phénomènes irréversibles et distincts. En effet, on constate tout d'abord, que lorsque la température de calcination est inférieure à 620°C environ, la surface spécifique décroît en fonction du temps, et ce, sans changement de phase (Fig. 10). Puis pour une température de calcination supérieure à 620°C, on

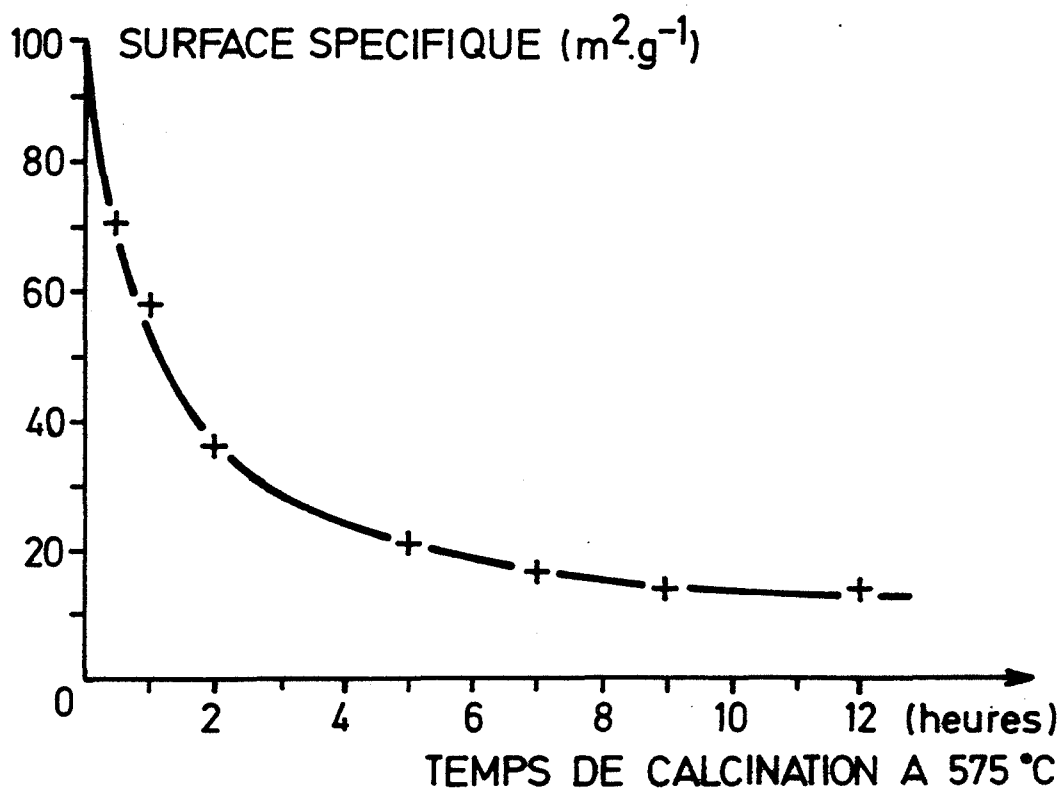


Fig. 10 Evolution de la surface spécifique de l'anatase pure en fonction du temps de calcination à 575°C

observe en fonction du temps, la transformation de la phase anatase en phase rutile (courbe cinétique d'allure sigmoïdale en accord avec la littérature (26)) (Fig. 11). La calcination des échantillons dopés montre que l'ajout de cations étrangers modifie les cinétiques de la chute de surface spécifique et de la transformation de phase (Fig. 12a et 12b). La comparaison entre les courbes cinétiques d'évolutions des échantillons dopés, et le thermogramme de ces mêmes échantillons (Fig. 12c), montre que l'on retrouve, dans ces figures, l'ordre des effets ralentisseurs des cations pour chacun des deux phénomènes. Notons de plus que cet ordre est pratiquement le même pour la réduction de surface spécifique et pour la transformation de phase. Cet ensemble de résultats renforce l'idée selon laquelle les deux phénomènes étudiés sont chacun accompagnés d'un effet exothermique.

IV-3. EXOTHERMICITE DE LA CHUTE DE SURFACE SPECIFIQUE

Une expérience supplémentaire a été réalisée afin de confirmer le caractère exothermique de la chute de surface spécifique. Le produit utilisé (anatase dopée par l'ion Ti^{4+} en raison des deux pics très distincts qu'il présente sur le thermogramme), a été divisé en 5 échantillons dont 4 ont été calcinés sous air à 575°C afin de réduire leur surface spécifique (tableau IV-2.).

Nom de l'échantillon	Temps de calcination à 575°C	Surface spécifique après calcination ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Ti 0	non calciné	100
Ti 1	1 heure	65
Ti 3	3 heures	45
Ti 7	7 heures	25
Ti 24	24 heures	14

Tableau IV-2. Préparation d'échantillons d'anatase de surfaces spécifiques variables

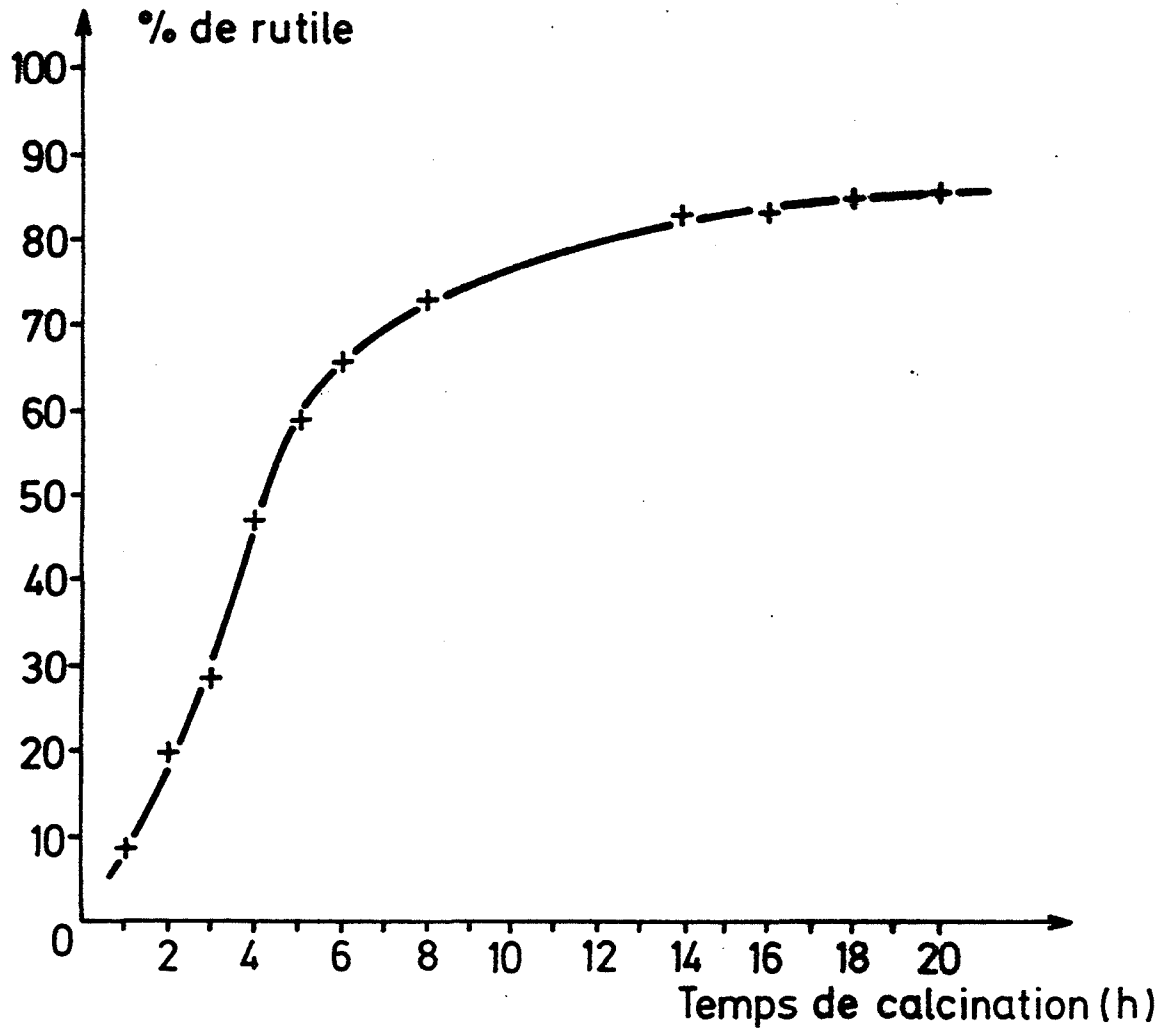


Fig. 11 Evolution du taux de rutile en fonction du temps au cours d'une calcination d'anatase à 690°C

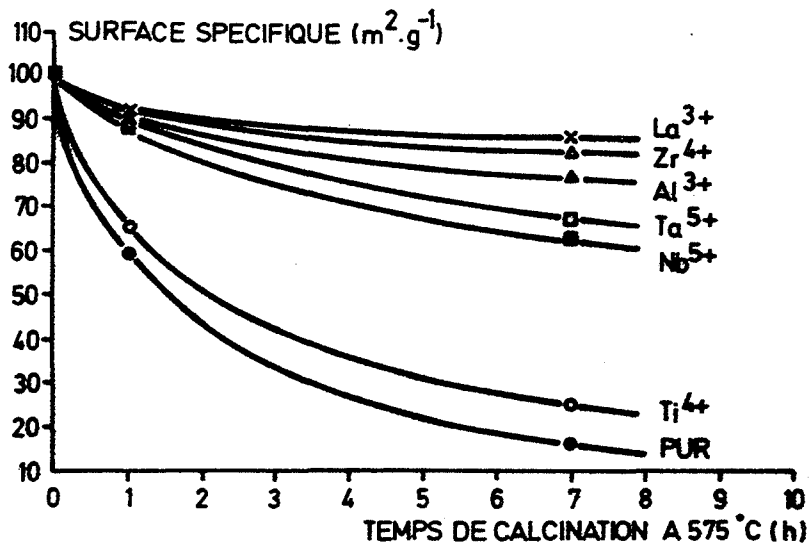


Fig. 12a Evolution de la surface spécifique des anatases pures et dopées en fonction du temps de calcination à 575°C

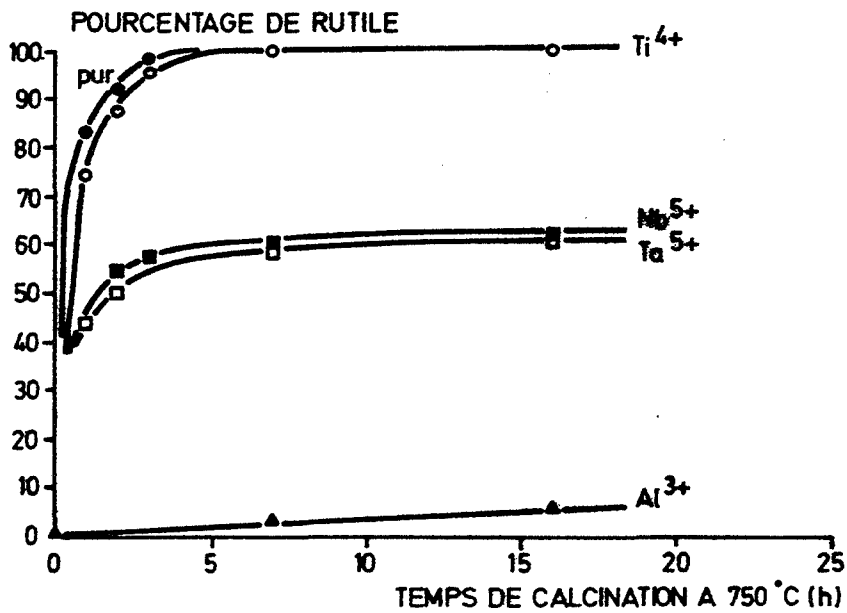


Fig. 12b Evolution du taux de rutile en fonction du temps de calcination à 750°C

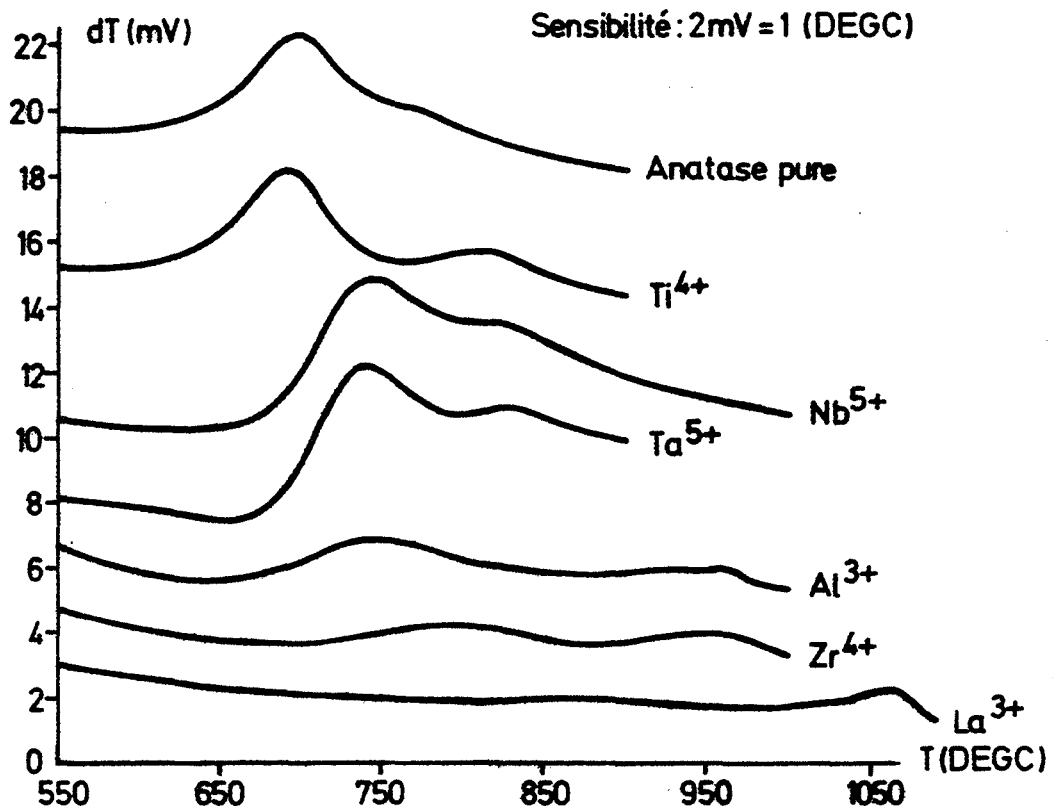


Fig. 12c Thermogramme A.T.D. des échantillons d'anatase (Fig. 9)

Ces 5 échantillons ont ensuite été étudiés par analyse thermique différentielle (Fig. 13). On constate que l'intensité du premier pic diminue avec la surface spécifique initiale, alors que celle du second pic reste à peu près constante. Ce résultat confirme que le premier pic exothermique observé est lié à la chute de surface de l'anatase (45).

IV-4. CONCLUSIONS

La calcination de l'anatase fait apparaître deux phénomènes irréversibles et distincts : une chute de surface spécifique sans changement de phase, et la transformation de phase anatase-rutile. Ces deux phénomènes sont accompagnés chacun d'un effet exothermique.

La transformation de phase anatase-rutile a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature, bien qu'aucun modèle pleinement satisfaisant n'ait été proposé pour en expliquer le mécanisme. Par contre, la chute de surface spécifique accompagnée d'un effet exothermique est un phénomène qui n'a, à notre connaissance, jamais été mentionné. Il était donc intéressant de concentrer nos efforts sur ce phénomène, d'autant plus que son étude pourrait permettre une meilleure compréhension d'autres phénomènes comme les premières étapes du frittage des céramiques, ou le vieillissement des catalyseurs. C'est pourquoi la suite de cette étude est principalement consacrée à la chute de surface spécifique de l'anatase pure, bien que des résultats concernant la transformation de l'anatase pure en rutile et les transformations des échantillons dopés soient également mentionnés (Chapitre V).

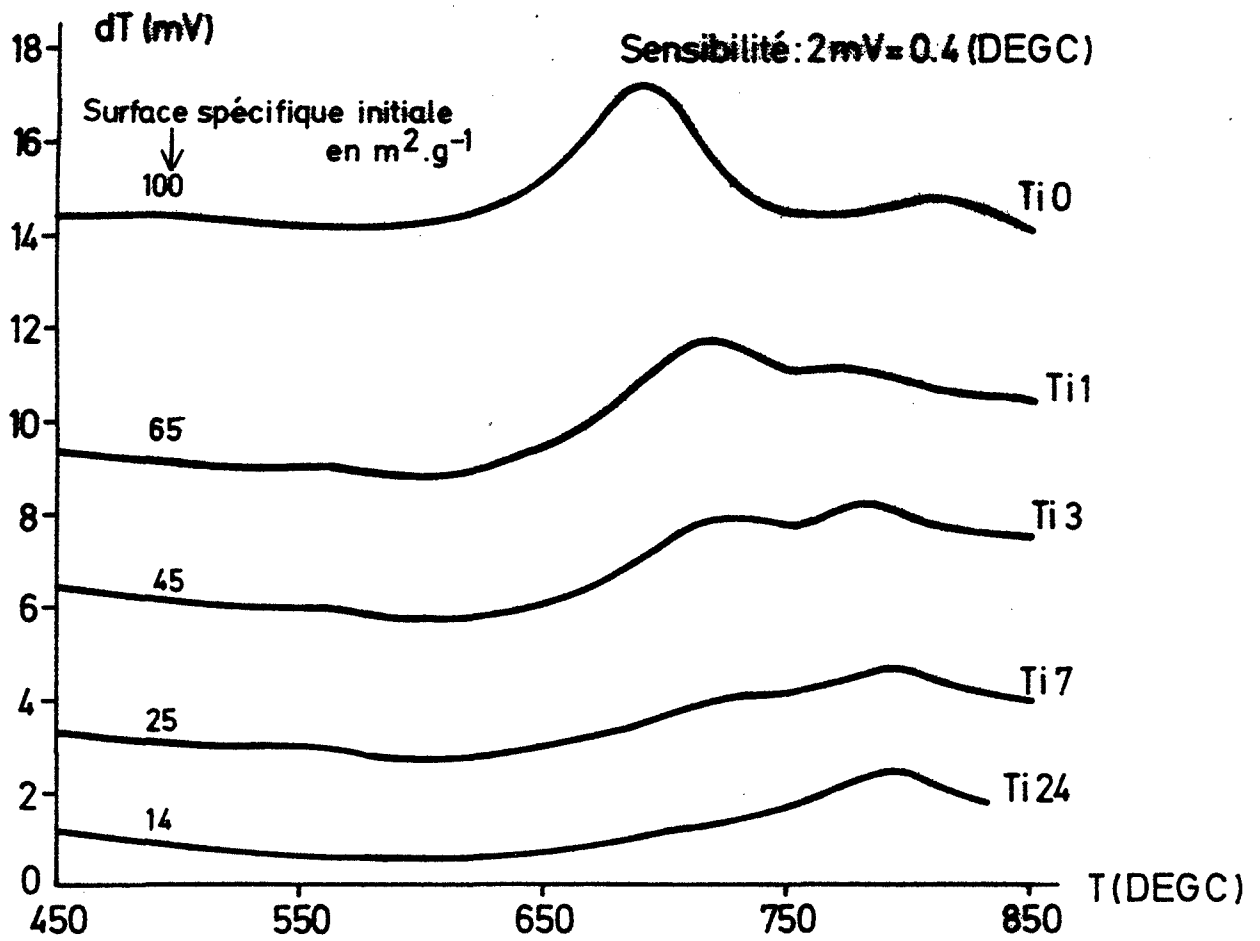
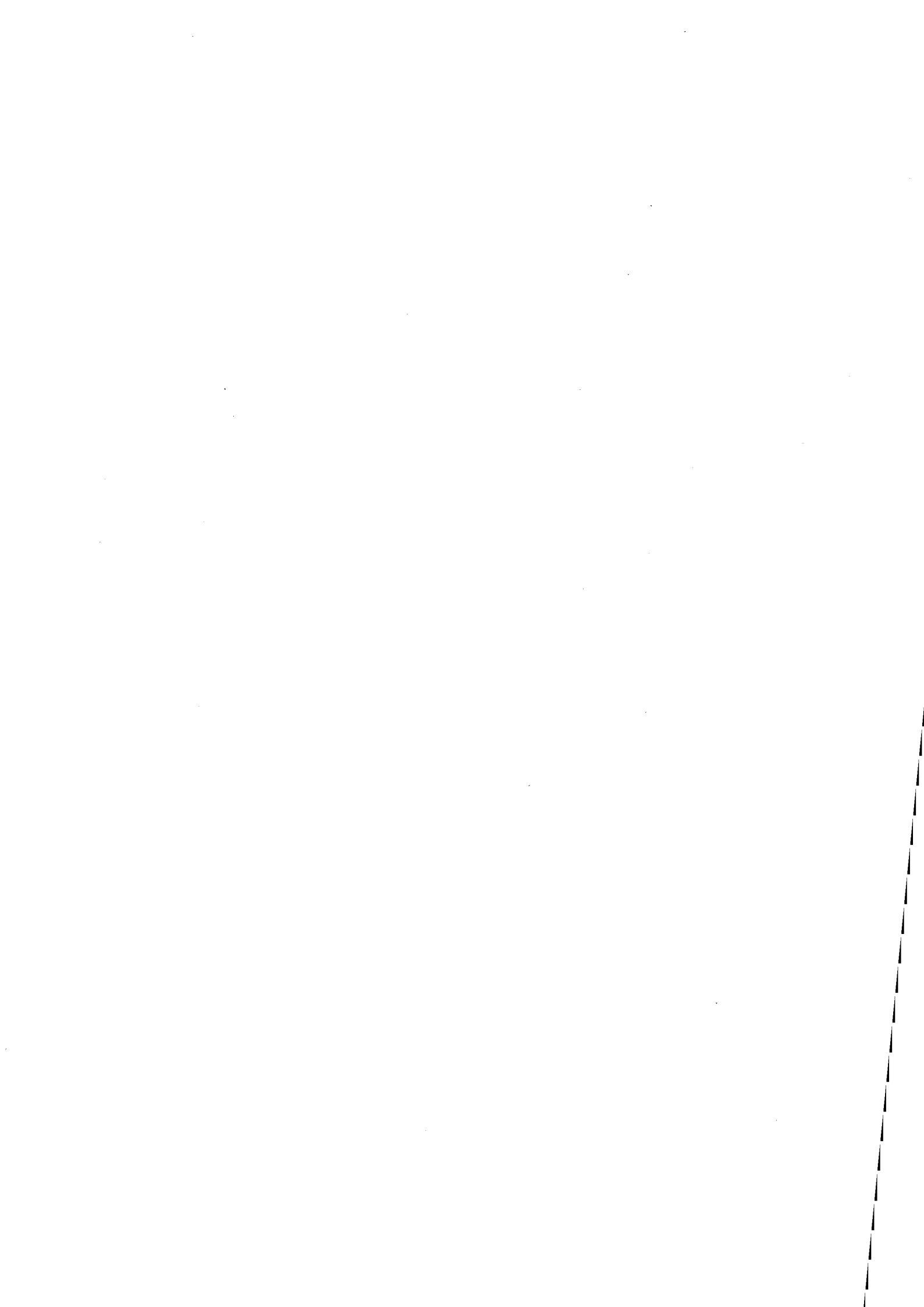


Fig. 13 Thermogrammes A.T.D. de TiO₂ anatase "dopés" par l'ion Ti⁴⁺, et de surfaces spécifiques initiales différentes



Chapitre V

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LES VITESSES D'EVOLUTIONS THERMIQUES DE L'ANATASE

Nous présentons dans ce chapitre une étude expérimentale semi-quantitative ayant pour but de cerner les différents paramètres susceptibles d'influencer les vitesses de la chute de surface spécifique de l'anatase et de la transformation de l'anatase en rutile. Cette étude est semi-quantitative en ce sens que toutes les courbes d'évolution n'ont pas été tracées avec précision, car ceci aurait nécessité un grand nombre d'expériences puisque chaque point d'une telle courbe nécessite un échantillon. Nous nous sommes le plus souvent contentés de mesurer soit la surface spécifique, soit le taux de transformation en rutile au bout d'un temps donné (1 heure ou 7 heures par exemple).

V-1. INFLUENCE DU DOPAGE PAR DES CATIONS ETRANGERS

V-1.1. Chute de la surface spécifique de l'anatase (45)

Nous avons déjà signalé dans le chapitre précédent l'effet ralentisseur de certains cations étrangers sur la vitesse de chute de surface spécifique (Fig. 12a). Le tableau V-1. complète les résultats obtenus à partir d'anatase de surface spécifique initiale de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce tableau précise la concentration atomique en élément étranger, le mode de dopage et les surfaces spécifiques mesurées au bout d'une heure et de 7 heures à 575°C . La plupart des résultats ont été obtenus avec la concentration de 1 % en atome. On notera cependant la mesure pour des teneurs de 0,2 % en aluminium et 0,1 % en lanthane, ainsi que l'effet d'un codopage par deux éléments Al^{3+} et La^{3+} à une teneur globale de 1 % (0,5 + 0,5).

Element dopant	Nombre de cations dopants pour 100 Ti ⁴⁺	Mode de préparation	Surface spécifique après calcination (m ² .g ⁻¹)	
			1H à 575°C	7H à 575°C
Non dopé	—	—	58	17
Ti ⁴⁺	1	A	65	26
Si ⁴⁺	1	E	60	27
Ni ²⁺	1	C	72	36
Na ⁺	1	B	79	49
K ⁺	1	B	81	53
Nb ⁵⁺	1	A	87	63
Ta ⁵⁺	1	A	88	67
Ca ²⁺	1	A	88	75
Al ³⁺	1	A	89	77
Zr ⁴⁺	1	A	90	82
Ba ²⁺	1	D	90	84
Nd ³⁺	1	C	90	84
La ³⁺	1	A	90	85
La ³⁺	1	C	90	85
Al ³⁺	0,2	A	74	40
La ³⁺	0,1	A	71	42
Al ³⁺ -La ³⁺	0,5 + 0,5	D	96	93

Mode de préparation :

- A : méthode explicitée dans le chapitre III,
- B : méthode A où l'éthanol est remplacé par de l'eau,
- C : méthode A sans hydrolyse par la vapeur d'eau,
- D : méthode B sans hydrolyse par la vapeur d'eau,
- E : chamottage avec SiO₂.

Tableau V-1. Effet ralentisseur des cations étrangers

Tous les cations examinés ont un effet ralentisseur sur la chute de surface spécifique. Mis à part l'effet très important obtenu par codopage aluminium-lanthane, les cations les plus ralentisseurs sont La^{3+} , Nd^{3+} , Ba^{2+} et Zr^{4+} . On constate de plus, que même à faible concentration en élément étranger, l'effet ralentisseur des ions Al^{3+} et La^{3+} est encore important. Enfin le "dopage" par le titane permet de mettre en évidence une légère différence par rapport au produit non dopé. Une explication de ce phénomène est proposée au paragraphe V-4.

Notons qu'il ne nous a pas été possible de trouver des cations ayant un effet accélérateur.

V-1.2. Transformation anatase-rutile

L'effet ralentisseur des cations étrangers présents dans l'anatase a déjà été partiellement présenté au chapitre IV, figure 12b. Le tableau V-2. complète ces résultats en recensant l'effet des différents cations sur le taux de rutile obtenu au bout d'une calcination isotherme à 750°C.

Cette température de calcination (750°C) est trop basse pour pouvoir comparer les effets des cations Ca^{2+} , Ba^{2+} , Nd^{3+} , Zr^{4+} et La^{3+} (l'analyse thermique différentielle montre que l'anatase dopée par le lanthane n'a même pas encore subi une chute de surface spécifique à cette température (Fig. 12c)). Par contre, un essai de calcination à une température inférieure à 750°C montre que le nickel (II) a également un effet ralentisseur sur la transformation anatase-rutile.

Toutes nos mesures ont été effectuées à partir d'anatase de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Le tableau V-3. donne les classements comparés des effets ralentisseurs des cations sur les deux phénomènes. On y constate la conservation d'un ordre global avec des inversions locales. En fait, au cours de nos expériences de transformations de l'anatase en rutile, nous effectuons toujours les deux phénomènes, ce qui explique la conservation d'un ordre global. Les différences locales proviennent probablement d'un effet différent des cations sur la chute de surface spécifique et sur le changement de phase. Ceci est confirmé par

Nature du cation dopant (1 %)	Non dopé	Ti ⁴⁺	Ni ²⁺	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Nd ³⁺	Zr ⁴⁺	La ³⁺
Pourcentage de rutile après calcination (7H ; 750°C)	100	100	100	62	60	31	3	3	0	0	0	0	0

Tableau V-2. Influence des cations étrangers sur la transformation anatase-rutile

les résultats obtenus dans notre laboratoire par P. Avontuur (47), qui a réalisé la calcination d'échantillons d'anatase de faible surface spécifique ($11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) obtenu par calcination d'anatase pure de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dopés par des ions aluminium ou des ions zirconium à 1 %. Dans ces conditions, la transformation anatase-rutile s'effectue seule à partir du même état initial, et on constate que le cation aluminium a un effet ralentisseur plus important que le zirconium. Ce résultat est différent de celui présenté dans le tableau V-3. Ce type de résultat permet sans doute d'expliquer les divergences relevées dans la littérature concernant l'effet de certains paramètres sur la vitesse de la transformation anatase-rutile. En effet, les auteurs qui ignorent l'existence de la chute de surface spécifique ne prennent pas en compte l'état initial de l'anatase. Ainsi l'influence des cations étrangers sur la vitesse de la transformation anatase-rutile devra être approfondie, et une étude quantitative de la cinétique de cette transformation devra prendre en compte l'état initial de l'anatase.

V-2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Pour un temps de calcination isotherme fixé, la surface spécifique de l'anatase pure décroît assez rapidement avec l'augmentation de la température de traitement, comme le montre la figure 14 obtenue au bout de 2 heures. De même, la vitesse de transformation de la phase anatase en phase rutile (toujours à partir d'anatase à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) croît rapidement avec l'augmentation de la température de calcination (Fig. 15).

V-3. INFLUENCE DES FAIBLES PRESSIONS

Les calcinations sous faibles pressions d'air ont été réalisées sous 1,3 Pa. Les figures 16 et 17 montrent que les faibles pressions d'air ont un effet ralentisseur sur les cinétiques de la chute de surface spécifique et

Chute de surface spécifique

Transformation anatase-rutile

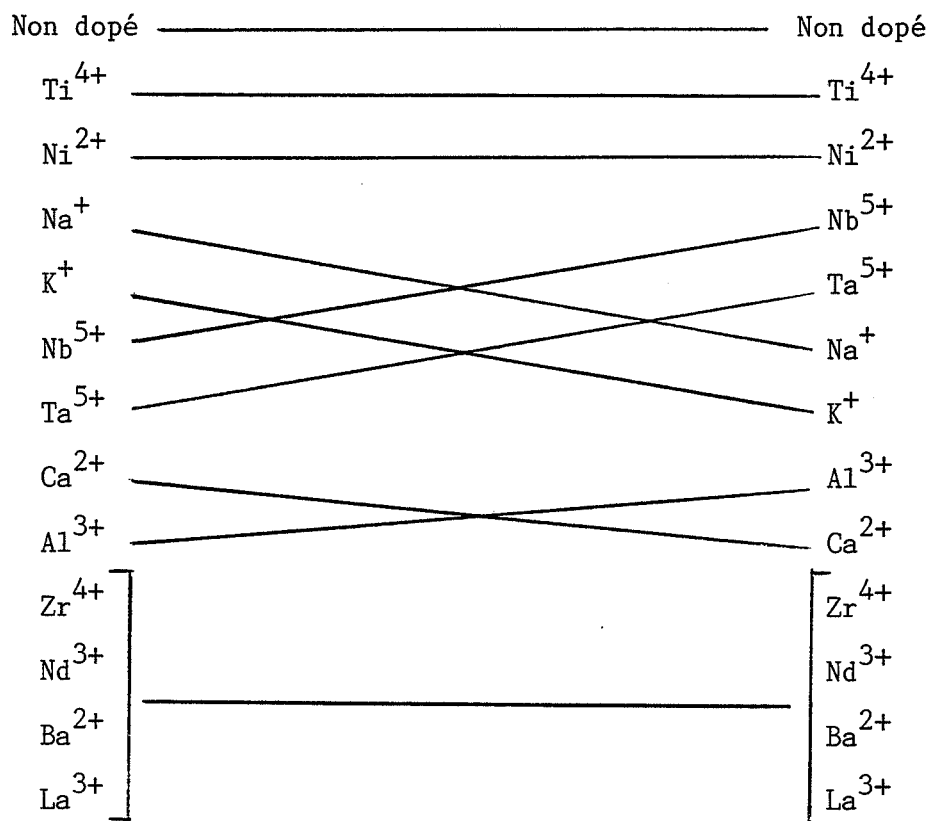


Tableau V-3. Ordre comparé des effets ralentisseurs des cations étrangers sur la chute de surface spécifique et sur la transformation de phase anatase-rutile

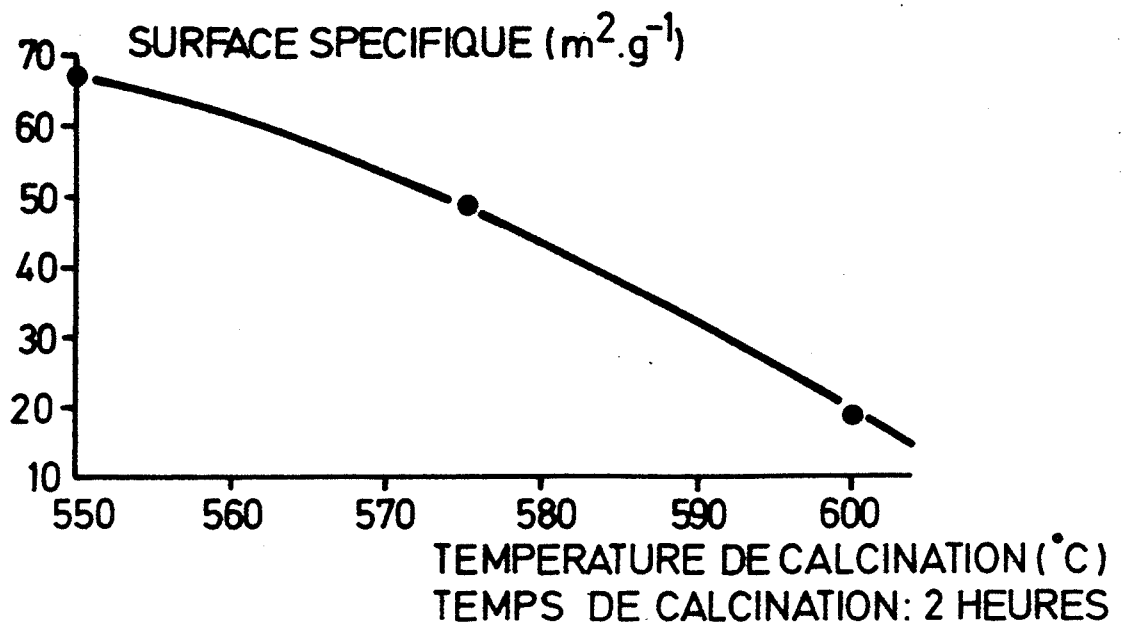


Fig. 14 Influence de la température de calcination sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase

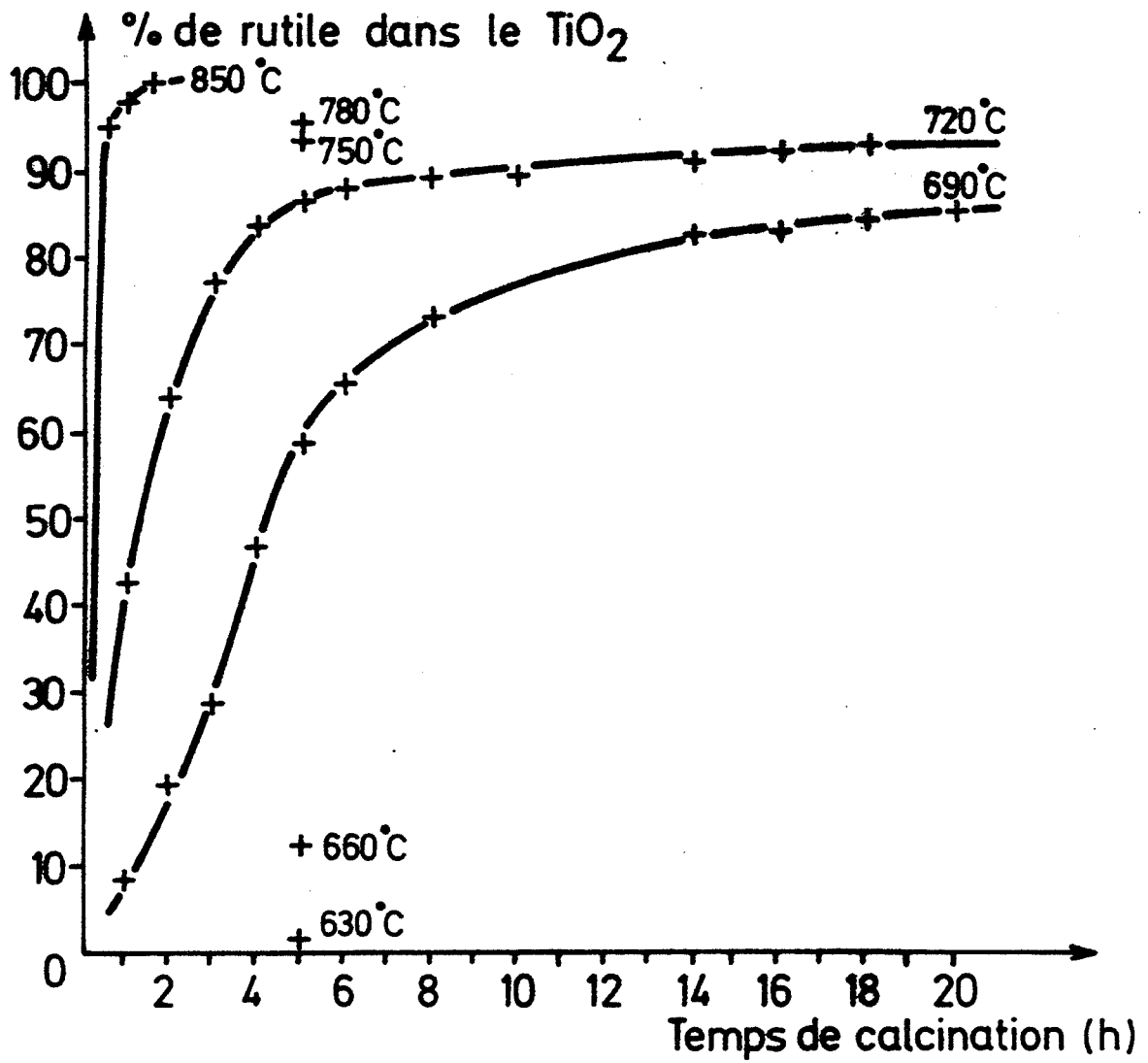


Fig. 15 Influence de la température de calcination sur la cinétique de transformation anatase-rutile

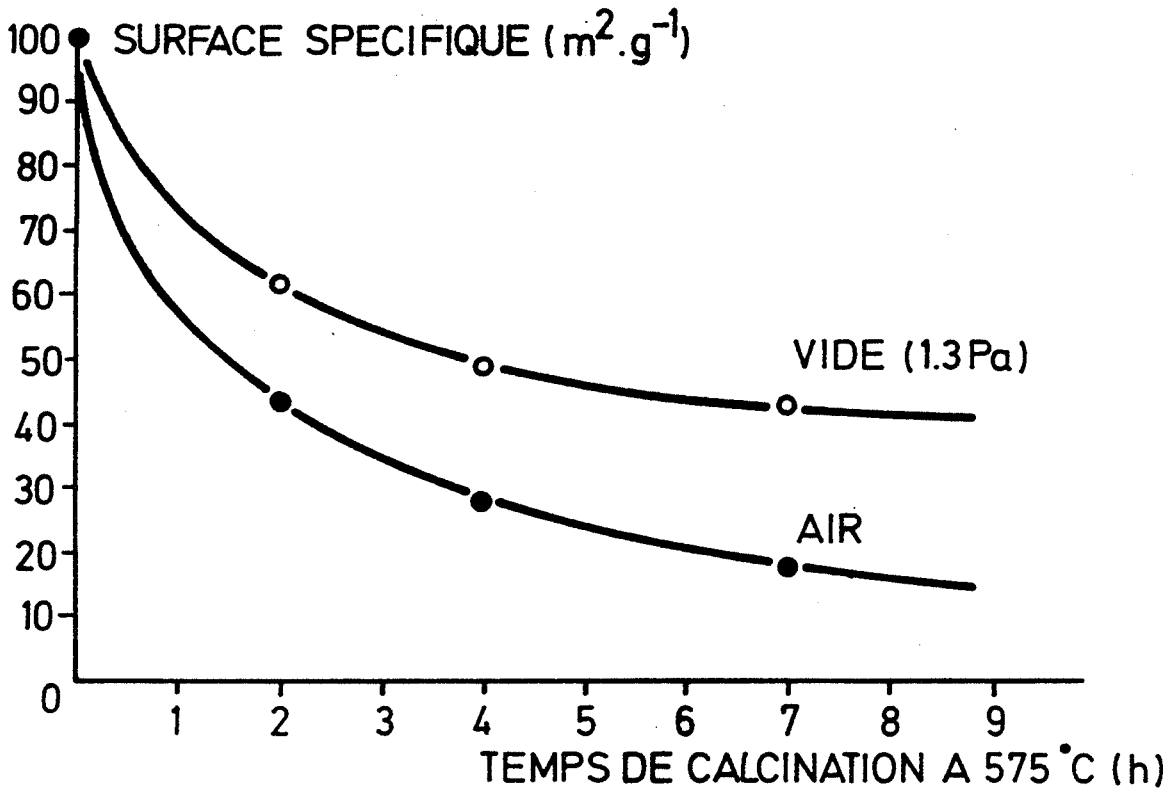


Fig. 16 Influence des faibles pressions sur la cinétique de chute de surface spécifique

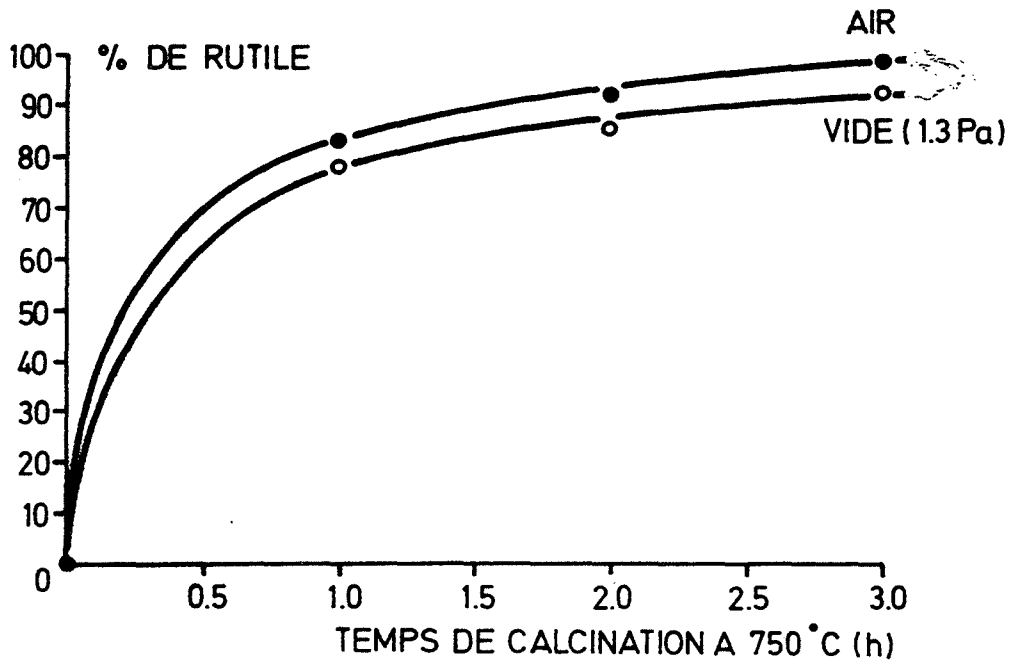


Fig. 17 Influence des faibles pressions sur la cinétique de transformation anatase-rutile

de la transformation anatase-rutile. Cet effet ralentisseur est aussi observé dans le cas où les échantillons sont dopés, comme nous l'avons vérifié avec le niobium et le zirconium. Une étude plus complète de l'influence de l'atmosphère sur la chute de surface spécifique fera l'objet du chapitre suivant.

V-4. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE CHLORE DANS LE SOLIDE

Nous avons constaté (tableau V-1.) qu'un échantillon "dopé" par du chlorure de titane subit une chute de surface spécifique un peu plus lente que le produit pur. Malgré le fait qu'il n'ait pas été possible par micro-analyse de détecter de chlore résiduel dans les échantillons dopés (avec un seuil de sensibilité de 1000 ppm), nous avons soupçonné un effet ralentisseur de l'ion chlore. Pour le vérifier, nous avons dopé un échantillon d'anatase (par la méthode A) par du chlorure d'hydrogène à la teneur de 4 ions chlore pour 100 atomes de titane (ce sont les conditions réalisées lors du dopage par un cation tétravalent à 1 % atomique). La figure 18 permet de constater que cet échantillon :

- 1) présente une chute de surface spécifique légèrement moins rapide que le produit pur,
- 2) présente une courbe de chute de surface spécifique confondue avec celle relative au produit "dopé" par les ions titane.

Ainsi l'effet ralentisseur observé par le "dopage" du titane est dû à la présence de chlore résiduel qui confère donc également un effet ralentisseur (mais cet effet est faible comparé à celui obtenu avec les cations les plus efficaces tels que le zirconium). Notre traitement d'élimination du chlore, sans être totalement efficace, diminue cependant très fortement le rôle de cet anion. On peut remarquer qu'un tel effet avait déjà été observé dans notre laboratoire dans le cas du dopage d'alumines de transition au moyen de nitrates, par comparaison entre de l'alumine pure, de l'alumine dopée avec du nitrate d'aluminium et de l'alumine dopée avec de l'acide nitrique (1).

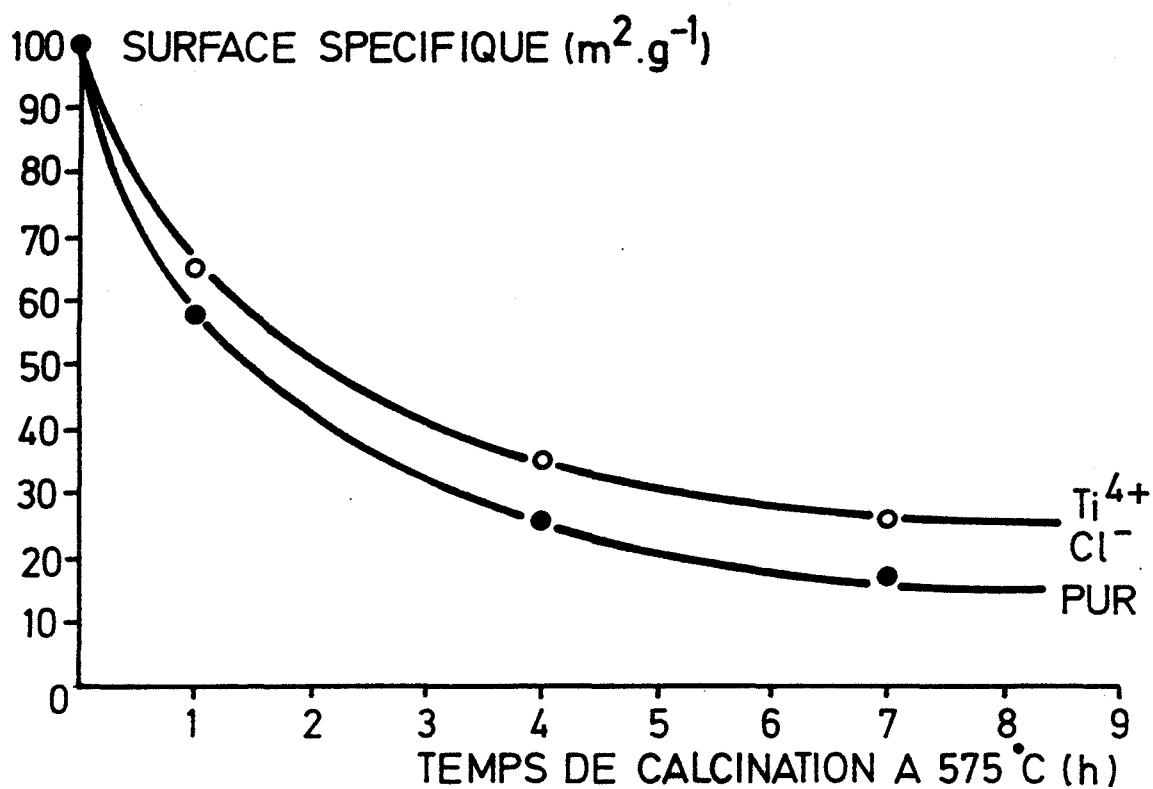


Fig. 18 Influence de la présence de chlore sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase

Les courbes obtenues à partir d'échantillons dopés par l'ion Cl^- et par l'ion Ti^{4+} sont confondues entre elles

V-5. INFLUENCE DE LA NATURE DU CREUSET UTILISE LORS DES CALCINATIONS

Nous avons réalisé des expériences en effectuant le traitement thermique de l'anatase dans des creusets porte-échantillons de natures différentes. Nous n'avons relevé aucune influence notable de la taille ou de la forme du creuset. En revanche la nature du matériau constituant le creuset joue un rôle non négligeable comme le montre les figures 19, 20 et 21. Les figures 19 et 20 présentent respectivement l'influence de différents matériaux sur la chute de surface spécifique d'une anatase pure ou dopée au niobium. La figure 21 montre le rôle de la nature du creuset sur la transformation anatase-rutile (toujours obtenue à partir d'anatase à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Nous avons constaté dans le tableau V-1. que le chamottage (méthode E) était une méthode de dopage utilisable en particulier pour le silicium ; or au cours du traitement thermique, rien ne permet d'exclure une diffusion de cations constituant le matériau des creusets dans l'échantillon. Cette diffusion a pour effet un dopage in situ non contrôlé de l'échantillon d'où des résultats apparemment disparates.

Ainsi les effets d'un traitement thermique sur l'anatase sont complexes. L'étude expérimentale des différents paramètres montre qu'en fait il faut considérer non pas l'échantillon seul, mais le système hétérogène constitué de l'échantillon (en incluant son histoire), et de son environnement gazeux et solide (porte-échantillon) comme le montre, en particulier, les résultats présentés dans les paragraphes V-3. et V-5. La comparaison des différents résultats présentés par la littérature est souvent difficile à cause de l'absence de précisions fournies par les auteurs sur ces différents points.

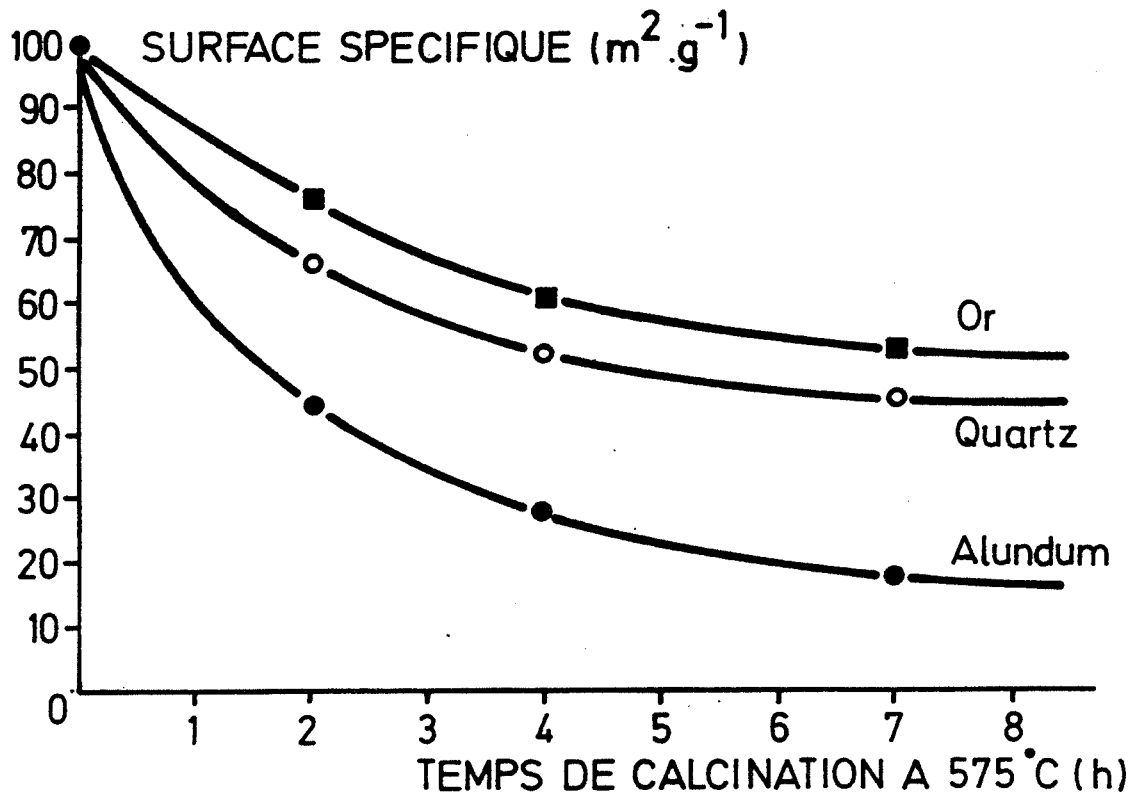


Fig. 19 Influence de la nature du creuset sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase pure

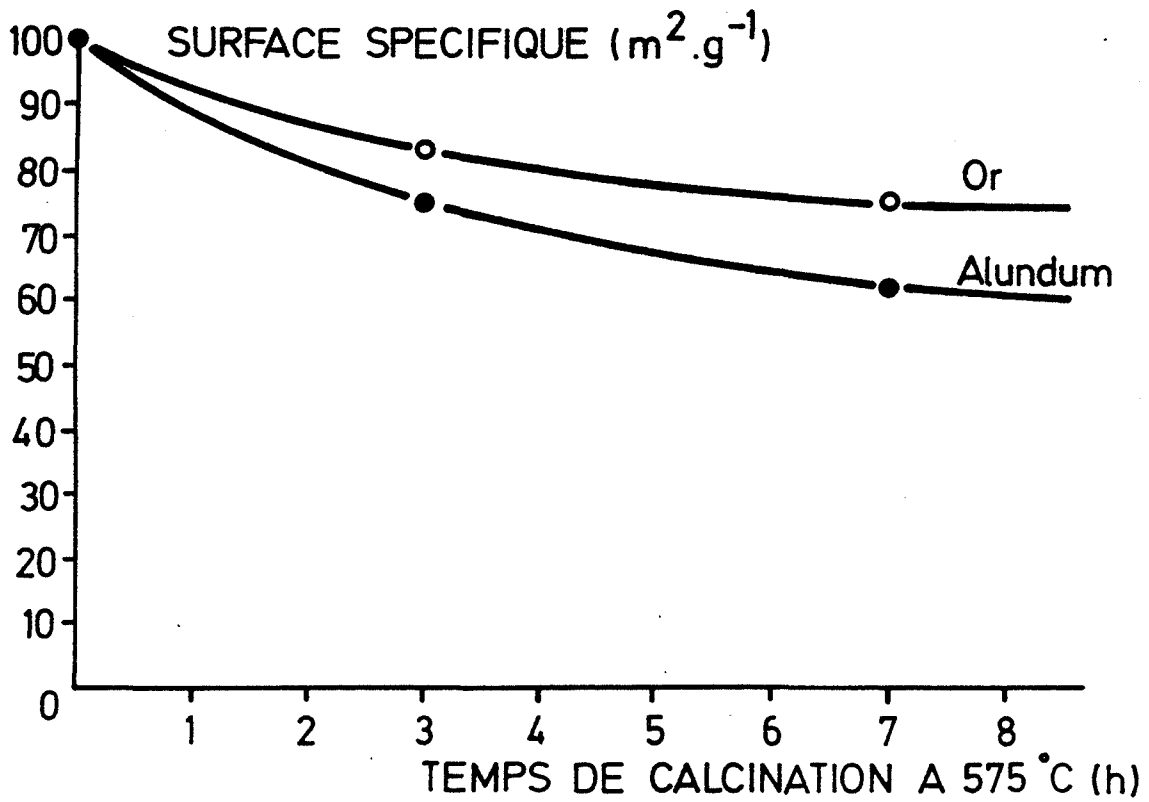


Fig. 20 Influence de la nature du creuset sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase dopée au niobium

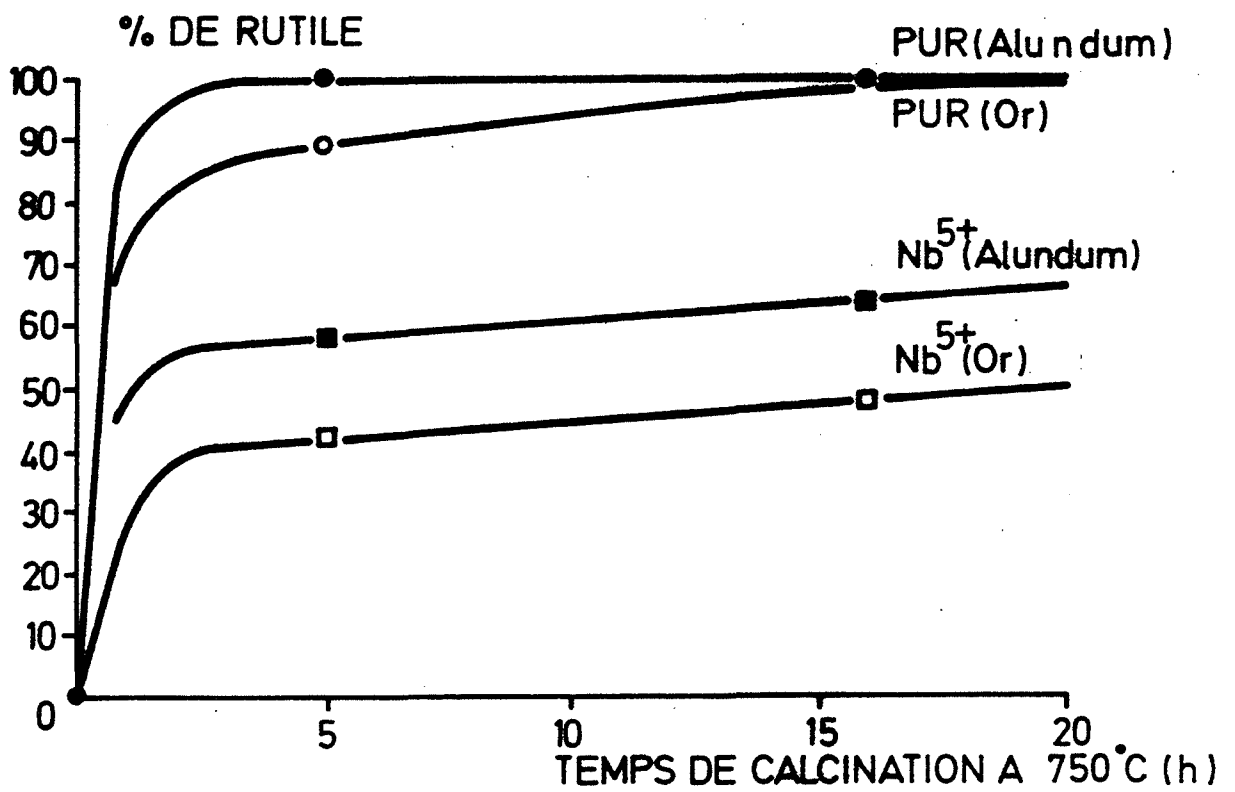


Fig. 21 Influence de la nature du creuset sur la cinétique de transformation anatase-rutile du dioxyde de titane pur ou dopé au niobium

Chapitre VI

ETUDE DE LA DIMINUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE L'ANATASE PURE. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE.

Dans ce chapitre, nous allons approfondir ce phénomène qui se traduit, comme nous l'avons montré, par une chute de surface spécifique accompagnée d'un effet exothermique. Une première approche expérimentale nous permettra d'établir un modèle que nous vérifions par l'intermédiaire de l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxygène sur la vitesse de ce phénomène.

VI-1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

VI-1.1. Evolution morphologique des grains d'anatase

Des échantillons ont été préparés par calcination à 575°C pendant des temps différents, afin d'étudier l'évolution de la poudre d'anatase au cours de la réduction de surface spécifique.

VI-1.1.1. Etude par microscopie électronique en transmission

Le manque de dispersion des grains élémentaires des échantillons d'anatase rend l'examen des clichés difficile. Néanmoins, on peut observer certaines modifications en fonction du temps de calcination à 575°C (Fig. 22) :

- le cliché de la poudre de surface spécifique $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ fait apparaître des polyèdres irréguliers présentant des angles arrondis (Fig. 22a). Le diamètre moyen des grains varie de 10

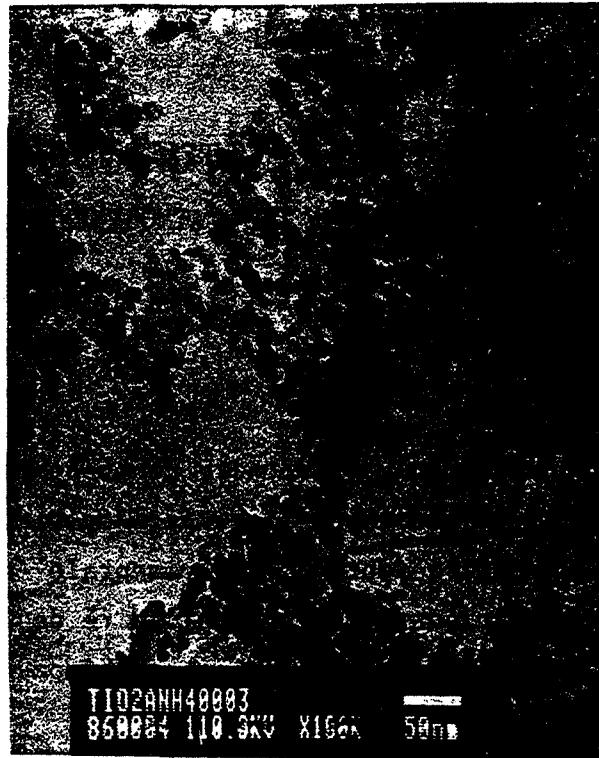


Fig. 22(a) : $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



Fig. 22(b) : $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

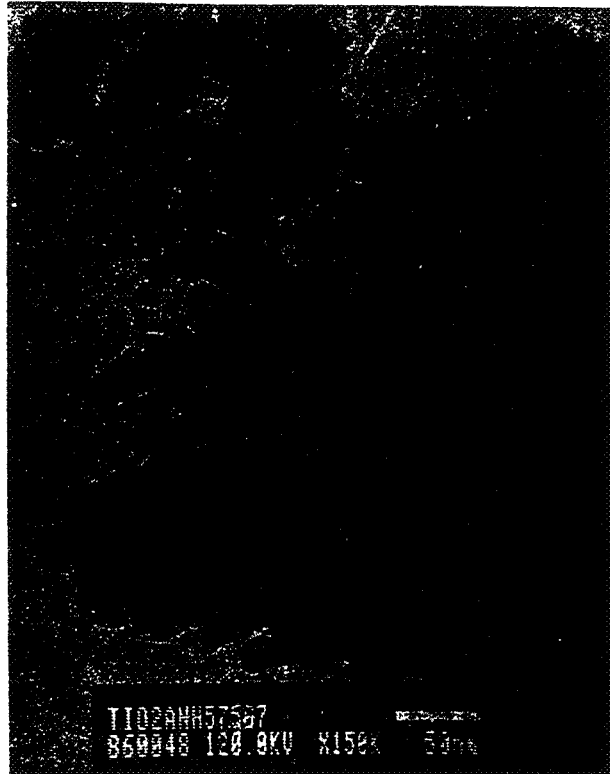


Fig. 22(c) : $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



Fig. 22(d) : $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Fig. 22 Evolution de la morphologie de la poudre d'anatase

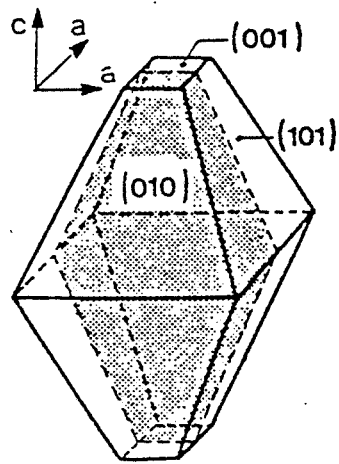


Fig. 23 Schéma d'une cristallite d'anatase d'après
A. Vējux et P. Courtine

- à 35 nm, avec un maximum de population compris entre 15 et 20 nm,
- la figure 22b montre l'anatase après 2 heures de calcination à 575°C (la surface n'est plus que de $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les angles sont plus nets, et la taille des grains varie de 10 à 40 nm,
 - après 7 heures de calcination à 575°C (la surface est alors de $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la plupart des grains ont un diamètre moyen de 35 à 40 nm environ, bien qu'il reste encore des grains de petite taille (10 nm) (Fig. 22c),
 - enfin la figure 22d montre l'anatase dont la surface spécifique est de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à la suite d'une calcination de 16 heures à 575°C. Les tailles des grains sont alors comprises entre 10 et 85 nm environ.

On constate donc que la taille des grains élémentaires augmente globalement en fonction du temps de calcination à 575°C. De plus, nous avons montré dans le paragraphe III-1.2. que les grains de l'anatase non calcinée sont monocristallins. Or l'examen des clichés M.E.T. permet de penser que les grains élémentaires de plus grande taille obtenus par calcination sont toujours monocristallins. En effet, on peut observer sur tous ces clichés de nombreuses franges de Moiré montrant probablement l'existence de surfaces en forme de marches d'escalier créées par un phénomène de croissance cristallographique. Il semble par conséquent, que la calcination à 575°C provoque la croissance des monocristaux de l'échantillon, entraînant ainsi la chute de la surface spécifique de l'anatase.

Remarque : La forme générale des cristaux, qui se précise de plus en plus au fur et à mesure de la calcination à 575°C, a pu être représentée après un examen minutieux des clichés. Le dessin obtenu est tout à fait en accord avec les observations réalisées par A. Vejux et P. Courtine (48), dont le schéma d'une cristallite d'anatase est reproduit figure 23.

VI-1.1.2. Etude par spectroscopie de diffraction des rayons X

Des clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés sur des échantillons calcinés à 575°C pendant des temps différents (Fig. 24). On constate que les pics de diffraction des rayons X sont assez larges pour l'échantillon non calciné, puis vont en s'affinant en fonction du temps de calcination à 575°C. Or on sait que si on dispose d'un appareillage parfait et d'un cristal également parfait aux dimensions infinies, la fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds du réseau de ce cristal est une fonction de Dirac. Dans la réalité, on obtient un pic élargi résultant :

- d'un effet d'appareillage,
- d'un effet de taille des cristallites et d'un effet de micro-distorsions réticulaires.

Il est alors nécessaire de réaliser une déconvolution des fonctions de distributions résultant de ces effets pour obtenir la contribution réelle du cristal dans l'élargissement du pic. Cette opération a été réalisée sur les spectres de diffraction des rayons X de la figure 24 grâce à un ordinateur PDP 11/23 muni d'un programme de calcul réalisé par D. Turpin (49). Le calcul permet alors de déduire la largeur à mi-hauteur du pic après déconvolution. Sachant que la taille des cristallites est très faible au départ (15 nm), on suppose que l'élargissement des pics est principalement dû à un effet de taille. Nous verrons plus tard que cette hypothèse n'est peut-être pas tout à fait exacte.

Remarque : L'affinement des pics n'est pas dû à un phénomène de recristallisation d'une fraction d'anatase amorphe car les surfaces de pics restent constantes en fonction du temps de calcination à 575°C.

La connaissance de la largeur à mi-hauteur L d'un pic d'angle θ représentatif d'un plan cristallographique donné, permet donc de calculer le diamètre moyen des cristallites perpendiculairement à ce plan.

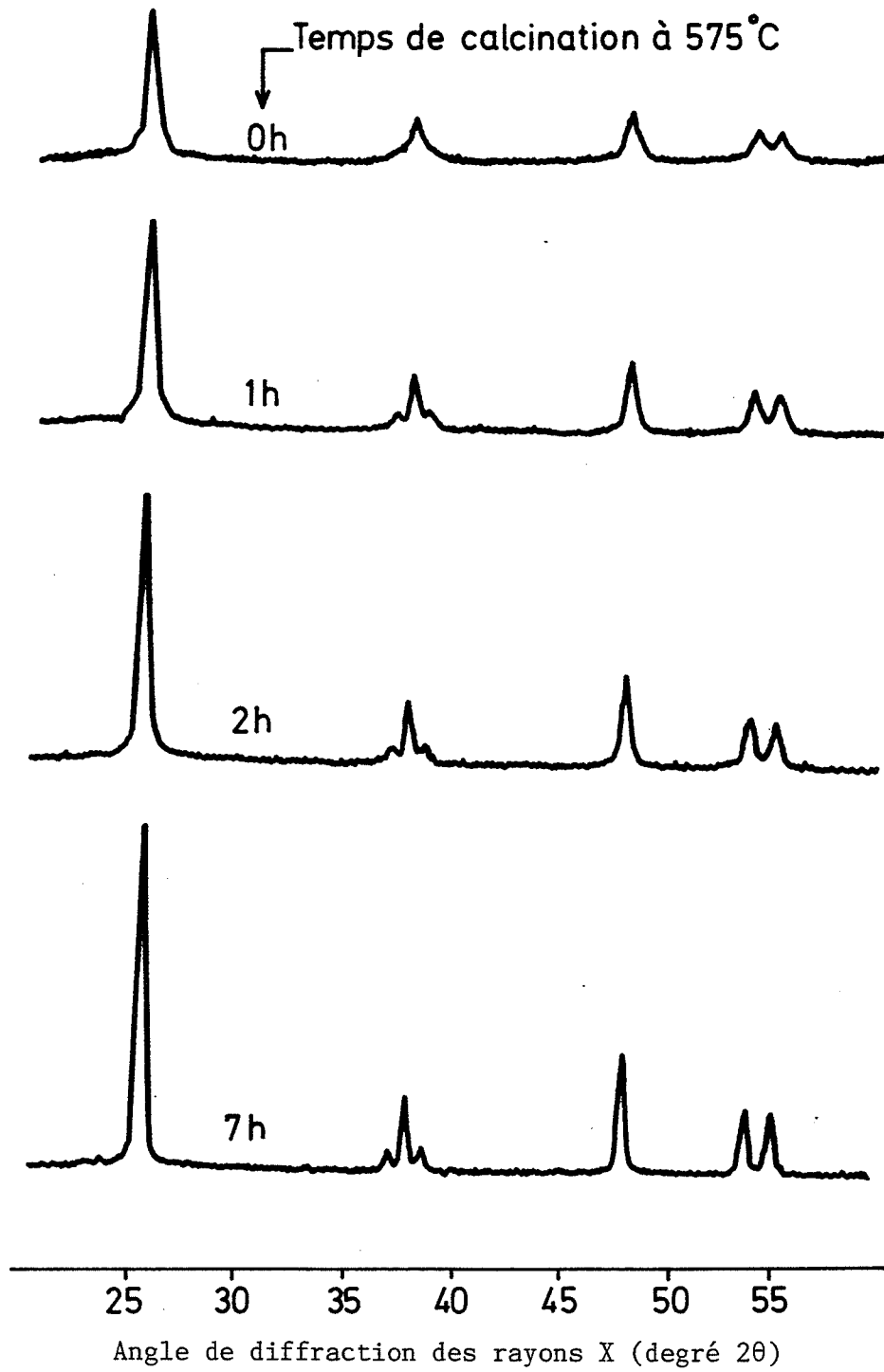


Fig. 24 Evolution des spectres de diffraction des rayons X d'anatase pure en fonction du temps de calcination à 575°C

En effet selon Warren et Averbach (50), le diamètre moyen D est tel que :

$$D = (B^2 - b^2)^{-\frac{1}{2}}$$

où $B = L \frac{\cos \theta}{\lambda_{\text{source}}} \frac{\pi}{180}$ est calculé pour un échantillon donné et,

b est calculé par la même formule pour un produit standard (obtenu par calcination d'anatase à 575°C pendant 20 heures suivi d'un refroidissement très lent afin de minimiser la création de micro-contraintes) (tableau VI-1., colonne 2).

En faisant de plus l'hypothèse simplificatrice de sphéricité des cristallites (de diamètre moyen D), on déduit la surface spécifique calculée S de l'échantillon par la formule

$$S = \frac{6}{\rho D}$$

où ρ est la masse volumique de l'anatase. Pour le plan (101) ($2\theta = 25,301$), on obtient les résultats contenus dans le tableau VI-1., colonne 3.

Temps de calcination à 575°C	Diamètre moyen calculé (nm)	Surface spécifique calculée ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique mesurée par B.E.T. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Non calciné	12,3	127	100
1 heure	18,0	87	58
2 heures	23,6	66	36
7 heures	68,8	23	17

Tableau VI-1. Evolution des dimensions de grains d'anatase à 575°C

Sur la figure 25a, nous avons reporté sur le même système d'axe la valeur des surfaces, en fonction du temps, mesurées par adsorption et calculées à partir de l'élargissement de la raie (101) en diffraction X. La figure 25b donne une information identique à partir de la raie (200). Dans les deux cas, on constate que les deux courbes se déduisent pratiquement l'une de l'autre par une translation. L'écart entre les deux courbes peut s'interpréter par les erreurs commises d'une part, et par les hypothèses simplificatrices adoptées d'autre part. En particulier, il semble que l'élargissement des pics soit également dû à un léger effet des contraintes du cristal, ce qui expliquerait la convergence des deux courbes après 7 heures de calcination à 575°C : les contraintes devenant alors moins importantes, on se rapproche du cas hypothétique où l'élargissement des pics n'est dû qu'à un effet de taille. Nous confirmons ainsi qu'il y a un phénomène de grossissement des grains monocristallins au cours de la calcination à 575°C, mais surtout que ce grossissement est directement responsable de la chute de la surface spécifique de l'anatase.

Remarques importantes : Des mesures effectuées par le service d'analyses du Centre de Recherches Rhône-Poulenc à Aubervilliers montrent :

- par mesures B.E.T. : l'absence d'ultramicroporosité à la surface des cristallites d'anatase (pas de pore dont le diamètre est inférieur à 1,3 nm). Il n'y a donc pas de phénomène de chute de surface spécifique due à une réduction de la microporosité,
- par picnométrie à hélium : l'absence de variation de la densité au cours de la chute de surface spécifique (mesures effectuées sur des échantillons de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et de $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Il n'y a donc pas de phénomène d'apparition ou de disparition de porosité interne. Etant donné, de plus, que la température de calcination est assez basse (575°C), on peut raisonnablement émettre l'hypothèse selon laquelle les mécanismes régissant la chute de surface spécifique ne font pas appel à des transferts de matière par le volume.

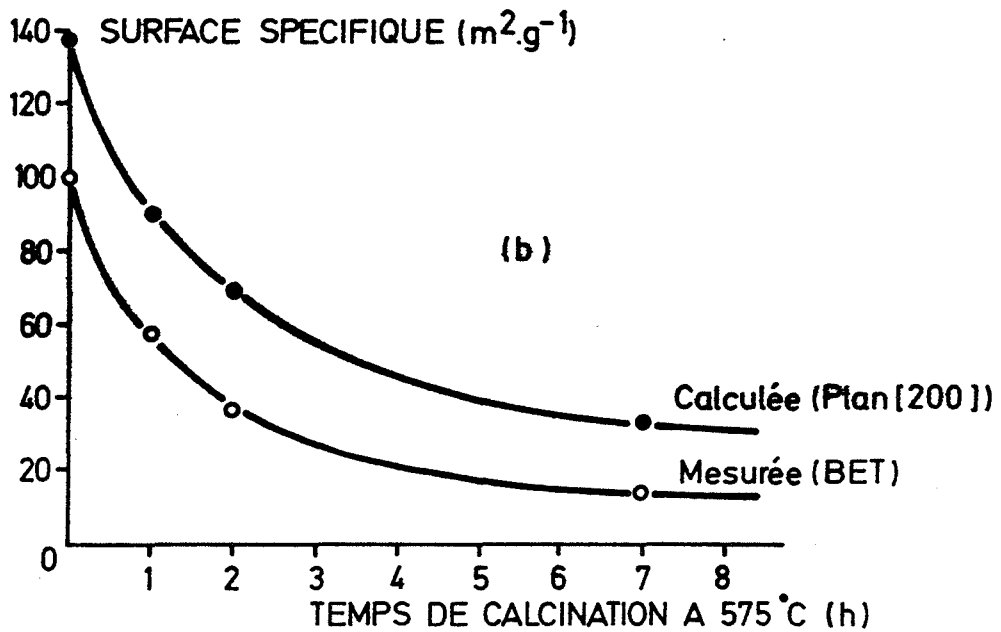
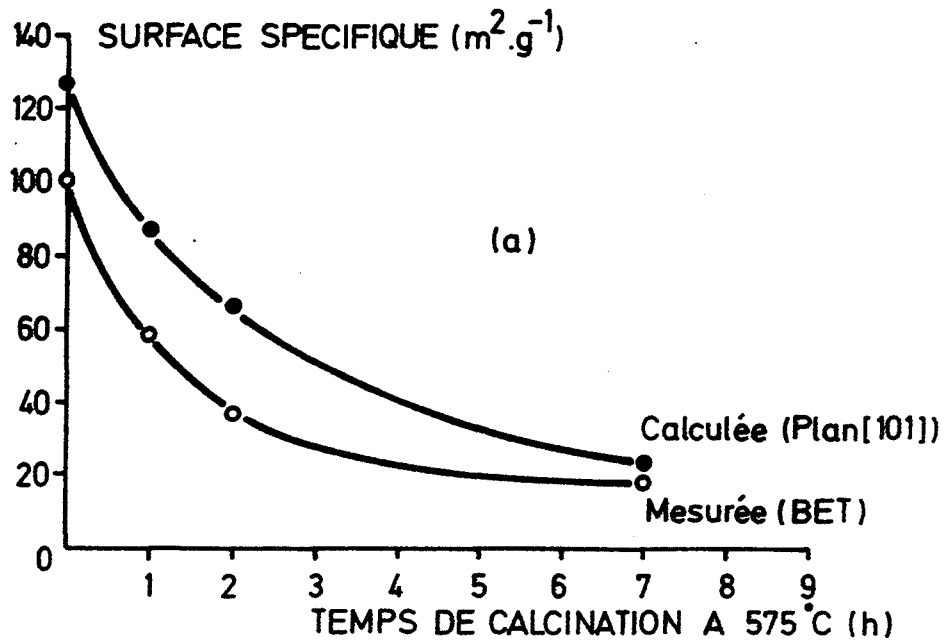


Fig. 25 Courbes cinétiques de chute de surface spécifique de l'anatase pure obtenues d'une part par B.E.T., et d'autre part par calculs à partir des clichés de diffraction des rayons X

VI-1.2. Etude du départ d'eau accompagnant la chute de surface spécifique

L'analyse thermogravimétrique de l'anatase en isotherme à 575°C sous air met en évidence une perte de masse de l'échantillon, fonction du temps de calcination (Fig. 26). Par thermodésorption de l'anatase (100 mg), il est possible d'attribuer cette perte de masse à un départ d'eau. En effet, après élimination de l'eau physisorbée par une calcination de 16 heures sous vide à 360°C, le spectromètre de masse ne détecte principalement que de l'eau au cours de la calcination isotherme de 3 heures à 575°C (la hauteur des pics représentatifs de l'eau diminuant lentement en fonction du temps de calcination). D'autres pics apparaissent sur les thermogrammes (dont les pics de masse 1 et 2 (hydrogène), et le pic de masse 28 (CO)), mais ceux-ci restent très faibles en intensité par rapport aux pics de masse 17 et 18 de l'eau.

De plus, l'élimination du temps entre la courbe de chute de surface spécifique (Fig. 10) et la courbe de perte de masse (Fig. 26) permet de constater qu'il y a proportionnalité entre ces deux grandeurs (Fig. 27), ce que nous pouvons traduire par :

$$\Delta m = \chi \Delta S$$

Nous pouvons en conclure que cette perte de masse est due à une désorption de l'eau présente à la surface des échantillons, la concentration superficielle de cette eau restant constante (la pression partielle de l'eau dans l'air demeurant constante).

A partir des valeurs expérimentales (Fig. 27) (après une heure de calcination à 575°C, un échantillon, de masse initiale égale à 600 mg, perd 0,28 mg et sa surface spécifique chute de 100 à 58 m² . g⁻¹), il est possible d'évaluer cette concentration superficielle C :

$$C = \frac{0,28 \cdot 10^{-3}}{(18) (0,6) (42)} \approx 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ mole/m}^2$$

Si on assimile la molécule d'eau à une sphère de rayon 0,3 nm, la surface qu'elle occupe est : $\pi(0,3 \cdot 10^{-9})^2 \text{ m}^2$. Par conséquent, la fraction de surface recouverte est :

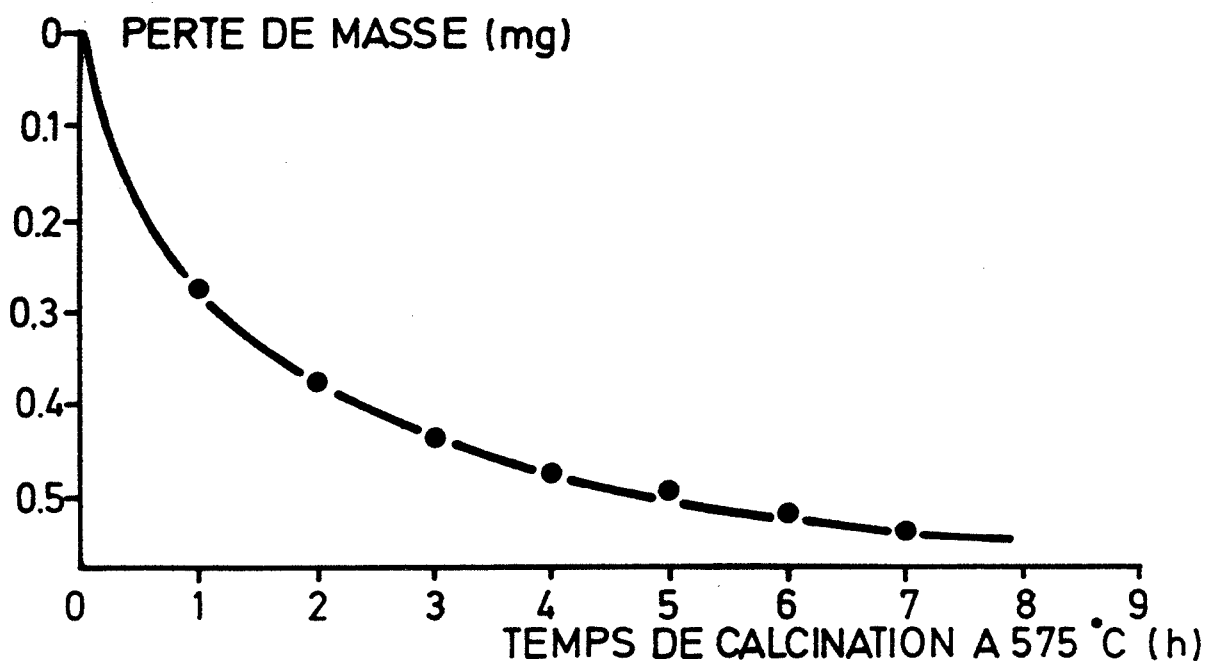


Fig. 26 Evolution de la masse d'un échantillon de 600 mg d'anatase pure en fonction du temps de calcination à 575°C

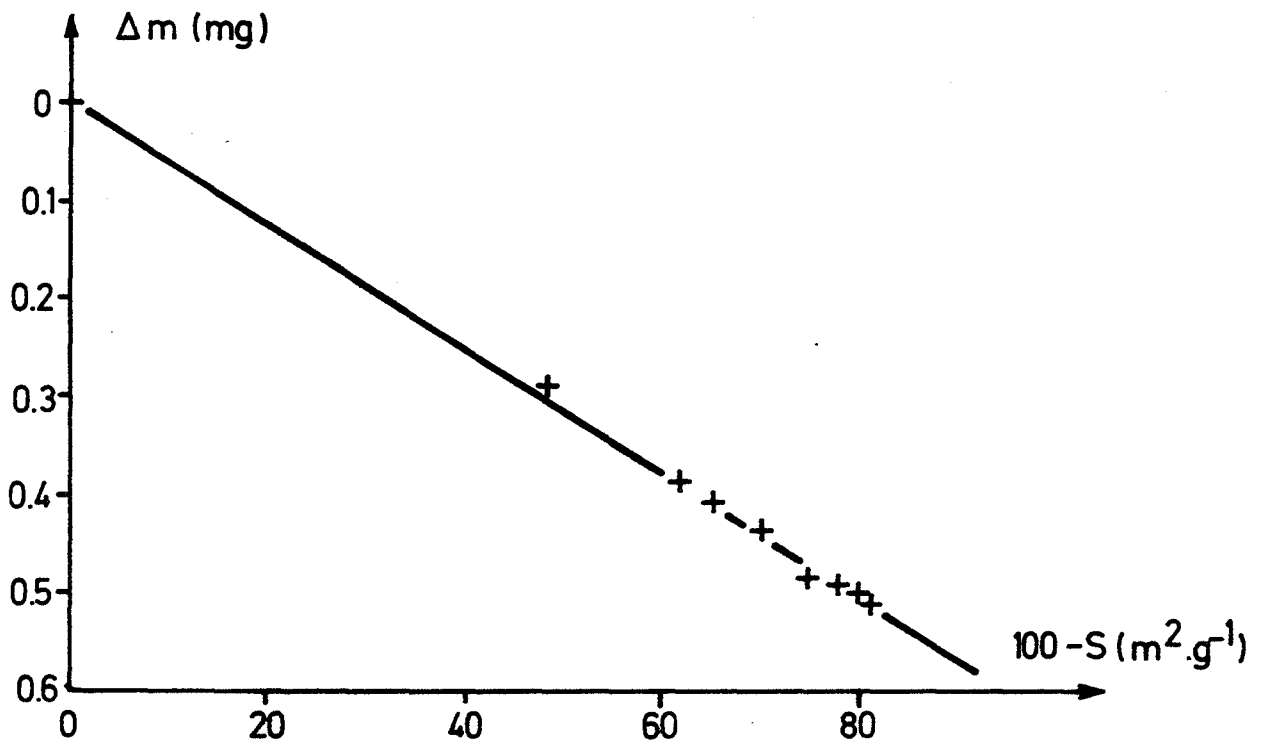


Fig. 27 Relation de proportionnalité entre la perte de masse Δm et la variation de surface spécifique ($100-S$) de l'anatase pure au cours d'une calcination à 575°C (échantillon de 600 mg)

$$\frac{(6,2 \cdot 10^{-7})(6,02 \cdot 10^{23}) (\Pi(0,3 \cdot 10^{-9})^2)}{1} \approx 0,1$$

En admettant que tous les ions hydroxyles soient à la surface du solide, on peut en déduire qu'il y a 0,2 ions OH⁻ par sites anioniques.

Remarque : L'effet exothermique décelé est la résultante de deux phénomènes :

- la désorption de l'eau soit, si H_a est l'enthalpie de désorption d'une mole d'eau :

$$H_a \frac{\chi \Delta S}{M_{H_2O}} \quad (\text{où } M_{H_2O} \text{ est la masse molaire de l'eau})$$

- la réduction de surface spécifique soit, si γ désigne l'énergie interfaciale de l'anatase :

$$- \gamma \Delta S$$

Le bilan global est donc :

$$\Delta H = \left(\frac{H_a \chi}{M_{H_2O}} - \gamma \right) \Delta S$$

De plus on a : H_a > 0 (la désorption étant endothermique)
 et γ > 0 (la réduction de surface étant exothermique : - γ ΔS < 0).

Etant donné que l'on trouve expérimentalement ΔH < 0, on en déduit :

$$\frac{H_a \chi}{M_{H_2O}} < \gamma$$

L'observation précédente montre que l'on peut mesurer l'avancement de la chute de surface par celui de la perte de masse due au départ d'eau, les vitesses des deux phénomènes étant proportionnelles :

$$\frac{dm}{dt} = \chi \frac{dS}{dt}$$

On peut en conclure une information importante qui nous sera utile ultérieurement lors de la modélisation du phénomène : nous pouvons admettre l'existence d'un état quasi-stationnaire, la concentration des différentes espèces intermédiaires ne sont pas des fonctions du temps. En effet, la relation précédente n'est valable pour une réaction en plusieurs étapes que dans la mesure où il n'y a pas accumulation d'espèces intermédiaires (51).

VI-1.3. Influence de la nature de l'atmosphère gazeuse sur la chute de surface spécifique

Le paragraphe précédent, et surtout le paragraphe V-3., montrent que la nature de l'atmosphère gazeuse est un facteur influençant la chute de surface spécifique. C'est pourquoi des essais d'analyse thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée ont été réalisés sur des échantillons d'anatase pure. Le mode opératoire commun à toutes ces expériences est le suivant :

- mise en place de l'échantillon à température ambiante,
- mise sous vide dynamique (0,53 Pa),
- montée à 360°C,
- palier à 360°C pendant une nuit (élimination d'eau sans modification de la surface spécifique),
- montée à 575°C,
- au moment où la température atteint 575°C (début du palier) l'enceinte contenant l'échantillon est remplie par l'atmosphère choisie,
- palier à 575°C sous atmosphère statique pendant 5 heures,
- arrêt du chauffage à la fin du palier, et mise à l'air libre de l'échantillon lorsque sa température est redescendue à la température ambiante.

- mesure de la surface spécifique de l'échantillon par adsorption d'azote.

Les résultats des différents essais sont résumés par la figure 28. On remarque tout d'abord qu'il y a une prise de masse instantanée lorsqu'on introduit la vapeur d'eau dans l'enceinte contenant l'échantillon. Il s'agit probablement d'un phénomène d'adsorption très rapide d'eau à la surface de l'anatase, due à l'augmentation de la pression partielle d'eau. Dans les autres cas, il n'y a pas de reprise de masse à l'introduction du gaz, exceptée une légère reprise de masse peu après l'introduction d'oxygène ou d'air (l'anatase ayant été réduite après une nuit sous vide à 360°C). Il n'est donc, à priori, pas possible d'exploiter quantitativement les résultats de thermogravimétrie, par manque de repères communs entre les différentes expériences, pour effectuer le calcul des pertes de masse. En revanche, la comparaison des valeurs des surfaces spécifiques des échantillons à la fin du palier (reportées sur chaque courbe de la figure 28), obtenues sous vide ($34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et obtenues sous 2666 Pa d'eau ($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), révèlent l'effet accélérateur de la vapeur d'eau (l'effet accélérateur de la vapeur d'eau a également été observé avec des échantillons dopés).

Remarque : Nous verrons ultérieurement que l'oxygène a un effet légèrement ralentisseur sur la chute de surface spécifique (ce phénomène n'apparaissant pas à l'examen des résultats présentés à la figure 28). Par conséquent, la valeur de la surface spécifique de l'échantillon, après calcination sous air, est délicate à interpréter par le fait qu'il s'agit d'une action conjointe de l'oxygène et de la vapeur d'eau (combinaison d'un effet fortement accélérateur de l'eau et d'un effet faiblement ralentisseur de l'oxygène).

VI-1.4. CONCLUSION

Lors de la calcination de l'anatase à 575°C, le grossissement des cristallites entraîne une chute de la surface spécifique de l'échantillon.

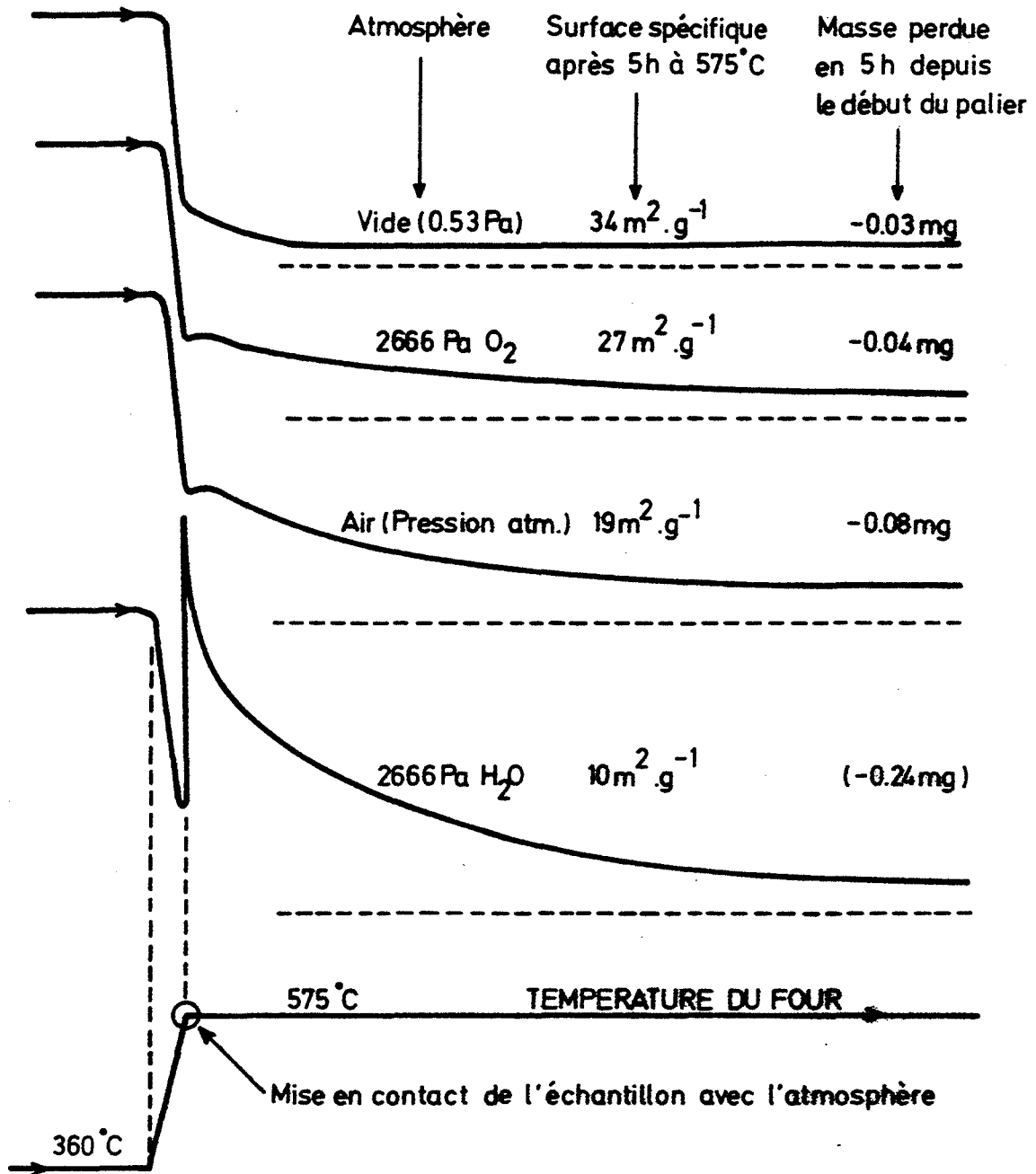


Fig. 28 Diagrammes A.T.G. de 200 mg d'anatase ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sous différentes natures d'atmosphère

Ce phénomène s'effectue non seulement sans changement de phase, mais aussi sans variation significative de densité. Par ailleurs, il est accompagné d'un départ d'eau dont la quantité dégagée est proportionnelle à la réduction de surface de l'anatase pure. On remarquera que cette chute de surface spécifique s'accompagne d'un effet exothermique alors que la désorption de l'eau est endothermique. Enfin, il apparaît que la pression d'oxygène et la pression de vapeur d'eau jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de la réduction de surface. Cette chute de surface s'apparente, par conséquent, à un phénomène de frittage dont nous allons proposer, dans la suite de cette étude, un mécanisme qui pourra rendre compte des effets observés.

VI-2. MODELISATION DU MECANISME DE LA CHUTE DE SURFACE

VI-2.1. Généralités sur le frittage

Le terme de frittage englobe les divers processus faisant évoluer, au cours d'un traitement thermique, un matériau initialement pulvérulent, sans qu'il y ait fusion totale de ce matériau. Généralement, l'opération de frittage est utilisée en métallurgie ou dans le domaine des céramiques afin de consolider des poudres, et obtenir ainsi des solides présentant une certaine résistance mécanique.

Remarque : Lors du traitement thermique, il y a souvent augmentation de la masse volumique du système par suite de l'élimination progressive de la porosité intergranulaire.

On peut distinguer plusieurs types de frittage :

- le frittage simple (collage en phase solide ou liquide),
- le frittage réactif (avec création d'un nouveau composé),

- frittage sous charge (pression exercée sur l'échantillon pendant le traitement thermique).

Dans notre cas, la chute de surface que nous obtenons constitue ce que l'on appelle l'étape initiale du frittage des poudres dans la mesure où :

- il y a effectivement grossissement des grains (après collage en phase solide entre grains de même nature),
- il n'y a pas, en revanche, d'augmentation de la masse volumique et de la résistance mécanique, du fait de la faible température de calcination lors du traitement thermique.

Nous allons donc nous intéresser à ce phénomène dont la compréhension des mécanismes est importante aussi bien pour l'élaboration des céramiques que pour l'optimisation de la stabilité thermique des oxydes utilisés comme catalyseurs ou supports de catalyseurs. Il convient, tout d'abord, de préciser la cause du phénomène du frittage.

Du fait qu'ils sont dans un environnement perturbé, les atomes situés à la surface d'un grain possèdent une énergie supplémentaire par rapport aux atomes présents dans le volume. Il existe donc une énergie globale de surface qui est fonction de la surface totale de tous les grains. Après activation thermique, le système va alors avoir tendance à évoluer vers l'état le plus stable, c'est-à-dire celui d'énergie ou de surface minimale. Par conséquent, au cours d'un traitement thermique, la force motrice du grossissement des grains d'un solide pulvérulent est due à l'excès d'énergie de surface par rapport au même solide massique. L'exothermicité de la réaction est due au dégagement de cet excès d'énergie vers le milieu extérieur au système.

Il reste maintenant à examiner le moyen par lequel le processus de grossissement des grains peut s'opérer : à partir d'un système de deux sphères isodimensionnelles initialement tangentes et constituées par l'assemblage d'une seule espèce d'atome, la littérature propose un certain nombre de mécanismes possibles pour expliquer le phénomène du frittage (52).

Les équations obtenues donnent en général, en fonction du temps, les lois de retrait ou les lois de croissance du rayon du col intergranulaire,

ceci pour les différents types de transferts de matière envisageables (évaporation-condensation, diffusion en surface, diffusion en volume, écoulement visqueux, diffusion intergranulaire). Bien que l'on puisse parfois trouver des lois théoriques concernant la réduction de la surface spécifique en fonction du temps (de la forme $\Delta S/S_0 = k t^n$ (53)), les modèles sont généralement établis dans la perspective de l'étude du frittage des céramiques, et ne sont, par conséquent, pas adaptés à notre cas.

De plus, ces modèles présentent un grand nombre d'inconvénients :

- les hypothèses géométriques sont peu réalistes (sphères isodimensionnelles),
- les systèmes sont trop simplistes (assemblage d'atomes d'une seule espèce),
- les mécanismes ne tiennent pas compte de l'influence de l'atmosphère au contact de laquelle se trouve le matériau.

Il est donc indispensable de reconsidérer le problème, d'autant plus que l'atmosphère gazeuse, en particulier la vapeur d'eau, a parfois un rôle sur la cinétique de frittage d'oxydes métalliques. En effet, de nombreux travaux ont montré que la présence de vapeur d'eau pendant la calcination favorise la croissance des cristallites d'oxydes tels que la zircone (54) et les aluminés de transition (55), accélère le frittage de l'oxyde de magnésium (56) (57) (58) (59), ou augmente la vitesse de chute de surface spécifique de l'oxyde de zinc (60), de l'alumine γ (61) et des oxydes de fer Fe_2O_3 , Fe_3O_4 (issus de la décomposition de l'oxyhydroxyde de Fer (III)) (62).

Concernant l'interprétation de leurs résultats, les différents auteurs s'accordent sur le fait, d'une part, qu'étant donné la faible température de calcination, les mécanismes du frittage initial font appel à des transferts de matière par la surface (60) (63), et d'autre part, que la pression de vapeur d'eau accélère la vitesse de diffusion des espèces à la surface du solide (54) (56) (57). Cette augmentation de la vitesse de frittage sous pression de vapeur d'eau pourrait également être due au rôle et à la mobilité des groupements hydroxyles issus de l'adsorption dissociative de l'eau à la surface du solide (60). Toutes ces explications ne sont en réalité que des hypothèses et non des modélisations permettant de rendre compte des observations expérimentales.

C'est pourquoi, nous proposons maintenant de développer un modèle cinétique de la réduction de surface spécifique de l'anatase.

VI-2.2. Modélisation du phénomène de frittage de l'anatase

Les notations des éléments de structure utilisées dans ce texte sont celles définies par J. Besson (64), et ont été reportées dans le tableau VI-2.

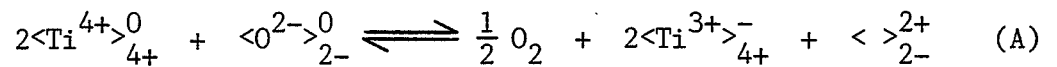
Nature du site ou du défaut	Notation	Charge effective
Ti ⁴⁺ en site Ti ⁴⁺	$\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0$	0
O ²⁻ en site O ²⁻	$\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$	0
lacune de titane	$\langle \rangle_{4+}^{4-}$	- 4
lacune d'oxygène	$\langle \rangle_{2-}^{2+}$	+ 2
Ti ³⁺ en site Ti ⁴⁺	$\langle \text{Ti}^{3+} \rangle_{4+}^{-}$	- 1
OH ⁻ en site O ²⁻	$\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^{+}$	+ 1

Tableau VI-2. Eléments de structure de l'anatase

D'après le chapitre I, on sait que l'anatase présente des défauts de structure suivants :

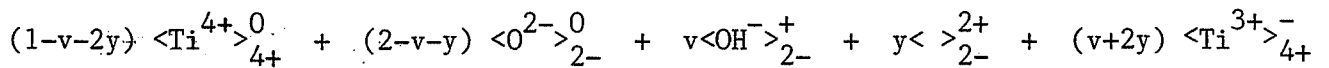
- des lacunes d'oxygène (associées à des ions Ti³⁺ substitutionnels)

L'équilibre du solide avec l'oxygène gazeux peut s'écrire :



- des ions hydroxyles en site oxygène de surface.

On peut alors représenter l'anatase suivant la formule :



où v représente le nombre d'ions hydroxyles par mole d'oxyde de titane, et y le nombre de lacunes d'oxygène.

On a également vu précédemment que l'on pouvait faire l'hypothèse du transfert de la matière par diffusion superficielle. Nous allons donc tenir compte dans la modélisation du rôle des ions hydroxyles (présents exclusivement à la surface du solide), et expliquer ainsi l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de frittage de l'anatase. Nous considérons, par ailleurs, que les ions Ti^{3+} n'interviennent que dans le calcul de la neutralité électrique de l'anatase.

Afin de mieux comprendre le phénomène étudié, nous allons examiner le frittage de deux grains sphériques. Cette représentation n'est en fait qu'une schématisation simplificatrice pour l'esprit, et non une hypothèse de travail. Nous verrons même, par la suite, que cette modélisation cinétique ne fait appel à aucune considération d'ordre géométrique. La figure 29 montre l'évolution de deux grains au cours du frittage. Au stade initial, on peut distinguer deux types de surface :

- la surface de rayon de courbure positif (notée $(R>0)$). Cette surface représente la quasi-totalité de la surface du système constitué par les deux grains au début du frittage,
- la surface de rayon courbure négatif (zone de raccordement) (notée $(R<0)$).

Le phénomène de frittage se produit grâce à la diffusion superficielle de la matière de la surface $(R>0)$ vers la surface $(R<0)$, de façon à

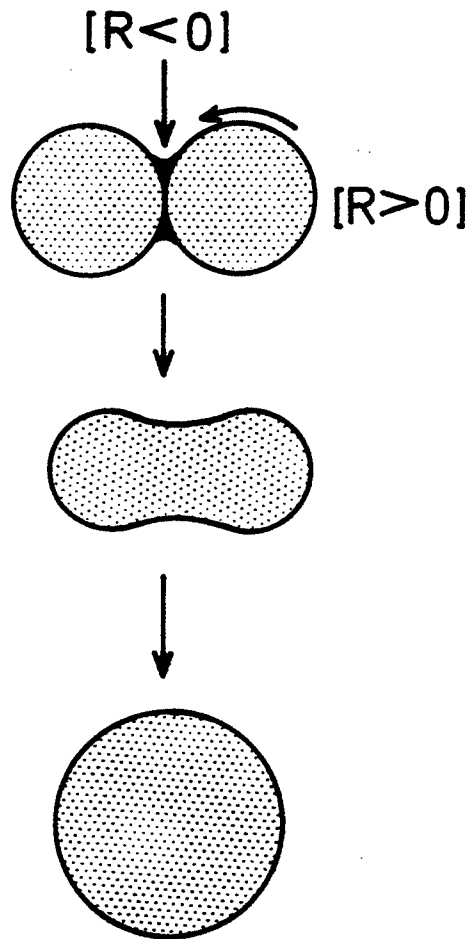
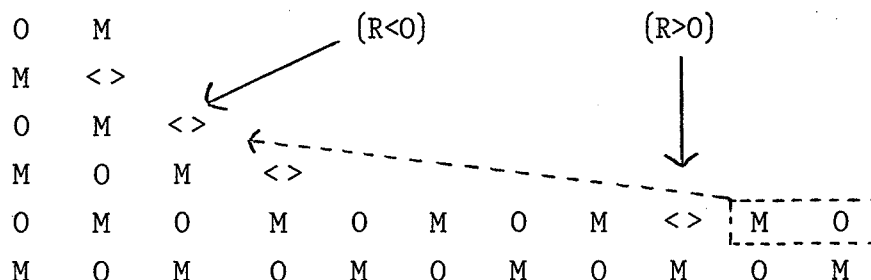


Fig. 29 Evolution de deux grains élémentaires
au cours du processus de frittage

comblent l'espace existant entre les grains. Considérons donc maintenant cette zone de raccordement. Pour en donner une représentation plane, il est préférable de remplacer TiO_2 par un oxyde métallique de formule MO , présentant également des lacunes d'oxygène (symbolisées par $<>$). Nous transposerons ensuite la réaction quasi-chimique au cas du dioxyde de titane.

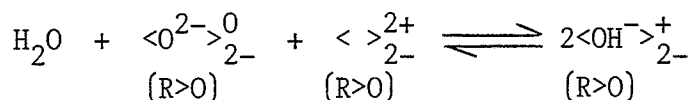


Remarque : Il y a plus de lacunes anioniques dans la zone de raccordement car la concentration en lacunes varie en raison inverse de la valeur absolue du rayon de courbure (52).

Pour réaliser le phénomène de frittage, il est donc nécessaire de déplacer des éléments de structure MO de la surface $(R>O)$ vers la surface $(R<O)$.

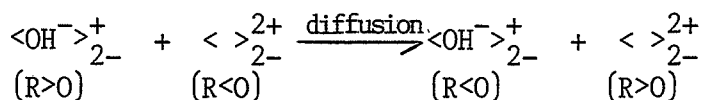
En régime permanent, le transfert d'un élément de structure peut être décomposé en six étapes élémentaires distinctes (schématisées à la figure 30) :

lère étape : Création de groupements hydroxyles par adsorption dissociative de l'eau au voisinage de lacunes anioniques, par suite du déplacement ultérieur des ions OH^- (l'équilibre d'adsorption est constamment déplacé).



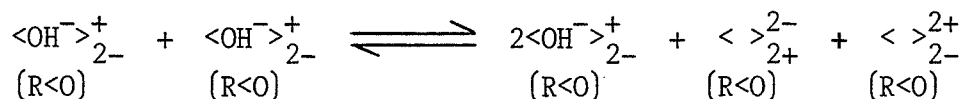
Cette étape se fait principalement sur la surface (R>O) du fait du rapport de grandeur entre les deux types de surface (d'où la notation $\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0$ indiquant qu'il s'agit d'un ion oxygène présent à la surface (R>O)).
(R>O)

2ème étape : Migration des ions OH^- par une série de sauts élémentaires identiques vers la zone de raccordement, accompagnée d'une diffusion en sens inverse des lacunes anioniques.



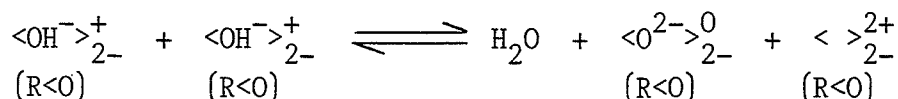
Cette diffusion est due au gradient d'ions hydroxyles créée par le départ d'eau de la quatrième étape.

3ème étape : Création d'une lacune cationique (symbole sur la figure 30 : \square) par rapprochement d'ions OH^- situés sur une surface concave (R<O) (et création d'une lacune anionique pour conserver la neutralité électrique).

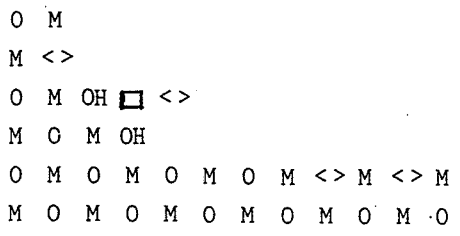
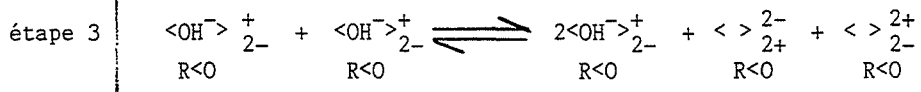
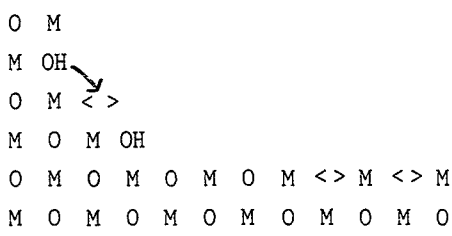
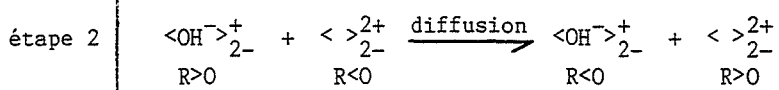
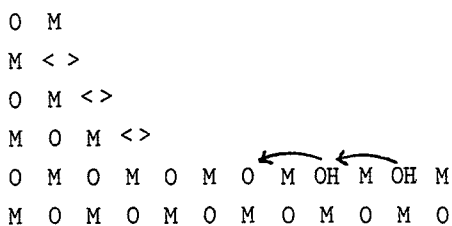
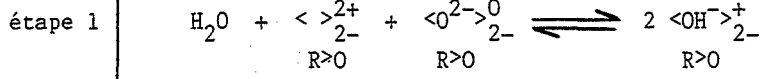
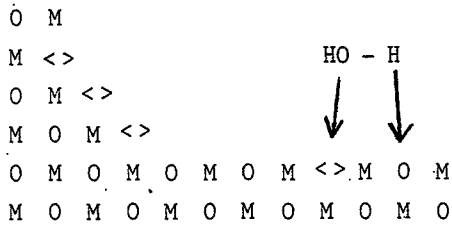


Cette étape est distincte de la précédente car l'énergie d'activation nécessaire n'est pas la même dans les deux cas. De plus, elle est bimoléculaire par rapport aux ions hydroxyles.

4ème étape : Désorption d'eau



Cette étape fait apparaître un nouvel ion oxygène dans la zone de raccordement (début de la construction du réseau). On peut se demander pourquoi la désorption de l'eau serait facilitée dans les



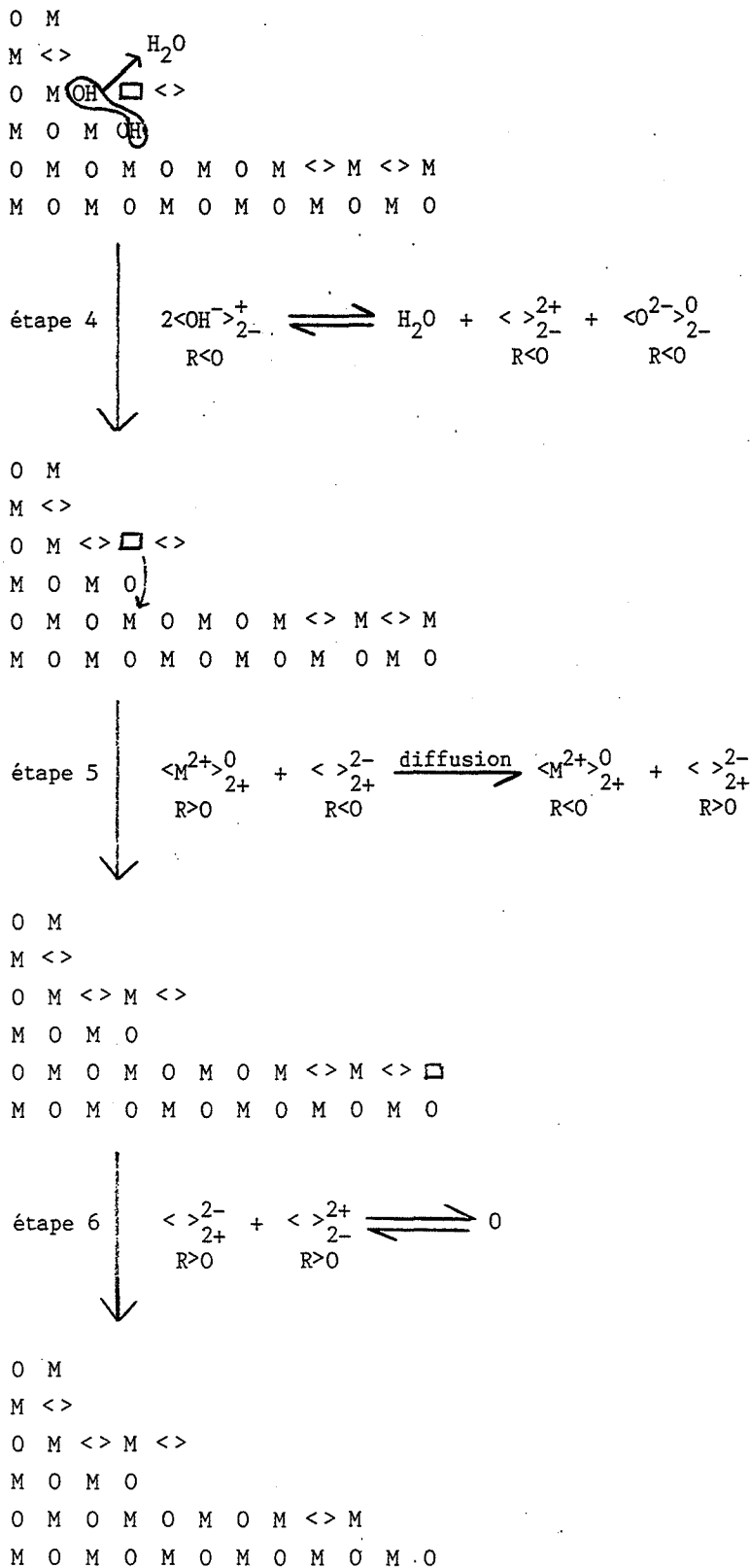
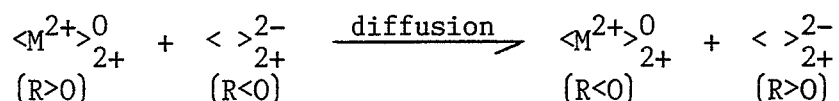


Fig. 30 Schéma du mécanisme de frittage

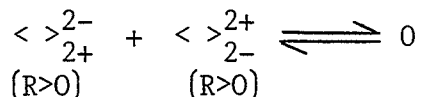
régions à rayon de courbure négatif par rapport aux régions à rayon de courbure positif. Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans une telle région ($(R<0)$), la molécule d'eau est préformée à l'état adsorbé par liaison hydrogène. Ainsi la troisième étape se traduirait par la création de cette liaison hydrogène facilitant la quatrième étape de désorption.

5ème étape : Migration de la lacune cationique vers la surface ($R>0$) accompagnée de la diffusion d'un cation M^{2+} en sens inverse (construction du réseau).



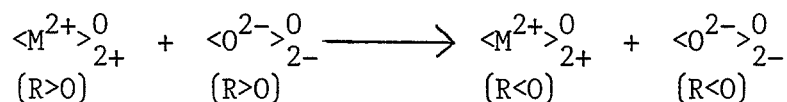
Cette migration est due à la création de lacunes en ($R<0$) par la réaction 3 (gradient permanent).

6ème étape : Annihilation des lacunes à la surface ($R>0$)



C'est la réaction de Schottky.

La somme de ces six équations quasi-chimiques (en multipliant la seconde par deux) conduit à :



On a donc décrit le transfert d'une unité de structure du réseau, de la surface ($R>0$) vers la surface ($R<0$). La répétition de ce transfert élémentaire conduit au grossissement de la zone de raccordement, c'est-à-dire au frittage du solide.

Dans le cas du dioxyde de titane anatase, les six équations quasi-chimiques représentant les six étapes élémentaires sont :

- 1)
$$\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2+}^0} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}} \rightleftharpoons \underset{(\text{R}>\text{O})}{2\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+}$$
- 2)
$$\underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}} \xrightarrow{\text{diffusion}} \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}}$$
- 3)
$$\underset{(\text{R}<\text{O})}{2\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{2\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} \rightleftharpoons \underset{(\text{R}<\text{O})}{4\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{2\langle \rangle_{2-}^{2+}}$$
- 4)
$$\underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} \rightleftharpoons \underset{\text{gaz}}{\text{H}_2\text{O}} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}}$$
- 5)
$$\underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}} \xrightarrow{\text{diffusion}} \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}}$$
- 6)
$$\underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{2\langle \rangle_{2-}^{2+}} \rightleftharpoons 0$$

A partir de ces équations, nous allons maintenant développer des calculs cinétiques afin de trouver les expressions des vitesses de frittage en fonction des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène.

VI-2.3 Détermination des expressions des vitesses de frittage

Les notations utilisées dans ce paragraphe, pour les concentrations superficielles, sont les suivantes :

$$|\langle \text{OH}^- \rangle_{2+}^+| = v$$

$$|\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+| = v^+ \\ (\text{R} > \text{O})$$

$$|\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+| = v^- \\ (\text{R} < \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{4+}^{4-}| = x$$

$$|\langle \rangle_{4+}^{4-}| = x^+ \\ (\text{R} > \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{4+}^{4-}| = x^- \\ (\text{R} < \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{2-}^{2+}| = y$$

$$|\langle \rangle_{2-}^{2+}| = y^+ \\ (\text{R} > \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{2-}^{2+}| = y^- \\ (\text{R} < \text{O})$$

$$|\langle \text{Ti}^{3+} \rangle_{4+}^-| = d$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$: pression de
vapeur d'eau

P_{O_2} : pression d'oxygène

En considérant comme égale à l'unité les activités des éléments $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$ et $\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0$, les constantes d'équilibres des réactions chimiques sont :

$$\text{Réaction (1)} \quad K_1 = \frac{(v^+)_e^2}{y_e^+ P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Réaction (3)} \quad K_3 = (x^-)_e (y^-)_e^2$$

$$\text{Réaction (4)} \quad K_4 = \frac{y_e^- P_{\text{H}_2\text{O}}}{(v^-)_e^2}$$

$$\text{Réaction (6)} \quad K_6 = \frac{1}{(x^+)_e (y^+)_e^2}$$

L'indice "e" précise que les concentrations sont à l'équilibre pour la réaction considérée.

Pour la réaction (A) (équilibre de l'anatase avec l'oxygène gazeux) la constante d'équilibre est :

$$K = y_e d_e^2 P_{O_2}^{1/2}$$

Or on peut écrire :

$$y = \frac{y^+ S^+ + y^- S^-}{S}$$

où S^+ , S^- et S sont respectivement les aires de la surface ($R>0$), de la surface ($R<0$) et de la surface totale (avec $S = S^+ + S^-$ et $S^- \ll S^+$).

Par conséquent $y \approx y^+$

d'où $K = y_e^+ d_e P_{O_2}^{1/2}$

Par ailleurs, si on fait l'hypothèse, confirmée indirectement à posteriori, que les espèces présentes à la surface du solide forment un système globalement électriquement neutre, alors les défauts de structure doivent satisfaire la relation :

$$v + 2y = d + 4x$$

En tenant le même raisonnement que précédemment, on peut écrire :

$$v^+ + 2y^+ = d + 4x$$

De plus $x \ll d$ car les lacunes cationiques ne sont pas des défauts ponctuels majoritaires dans l'anatase à l'équilibre. Par conséquent, l'expression de la neutralité électrique devient :

$$v^+ + 2y^+ = d$$

Exprimons maintenant les vitesses des six réactions en faisant apparaître dans chaque cas l'écart à l'équilibre. En ce qui concerne les réactions chimiques (1), (3), (4) et (6), nous les supposons élémentaires, et par conséquent les ordres se confondent avec les moléculaires. On a alors :

$$v_1 = k_1 P_{H_2O} (y^+) - k_1' (v^+)^2 - k_1' P_{H_2O} (y^+) \left[K_1 - \frac{(v^+)^2}{P_{H_2O} (y^+)} \right]$$

k_1 et k_1' sont respectivement les constantes de vitesse des réactions directes et inverses ($K_1 = k_1/k_1'$). De même :

$$v_3 = k_3 (v^-)^4 - k_3' (v^-)^4 (y^-)^2 (x^-) = k_3' (v^-)^4 (K_3 - (y^-)^2 (x^-))$$

$$v_4 = k_4 (v^-)^2 - k_4' P_{H_2O} (y^-) = k_4' (v^-)^2 \left[K_4 - \frac{P_{H_2O} (y^-)}{(v^-)^2} \right]$$

$$\text{et } v_6 = k_6 (y^+)^2 (x^+) - k_6' = k_6' (y^+)^2 (x^+) \left[K_6 - \frac{1}{(x^+) (y^+)^2} \right]$$

Pour les étapes de diffusion (2) et (5), la vitesse est donnée par le flux de diffusion. Par exemple, pour la réaction (2) le flux de diffusion des espèces $\langle OH^- \rangle_{2+}^+$ est j_2 . Pour le déterminer, nous appliquons la première loi de Fick dans l'approximation de Wagner (gradient constant). On a donc :

$$j_2 = \frac{(v^+) - (v^-)}{l(r)}$$

où $l(r)$ représente la longueur moyenne de parcours de diffusion des espèces. ($l(r)$ est une fonction du temps par l'intermédiaire des rayons des cristallites). Or si nous étudions la vitesse à un degré d'avancement donné (pour une surface spécifique donnée), la fonction $l(r)$ est constante et on peut alors écrire :

$$v_2 = k_2 [(v^+) - (v^-)]$$

On écrirait de la même manière pour l'étape (5) :

$$v_5 = k_5 (x^-) - (x^+)$$

Exprimons maintenant le bilan de toutes les espèces qui sont créés par certaines réactions et consommées par d'autres :

$$\frac{d(v^+)}{dt} = 2 v_1 - v_2$$

$$\frac{d(y^+)}{dt} = v_2 - v_1 - 2v_6$$

$$\frac{d(x^+)}{dt} = v_5 - v_6$$

$$\frac{d(v^-)}{dt} = v_2 - 2v_4$$

$$\frac{d(y^-)}{dt} = v_4 + 2v_3 - v_2$$

$$\frac{d(x^-)}{dt} = v_3 - v_5$$

La vitesse globale du transport d'une unité de construction ($\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0$, $2\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$) sera confondue avec v_6 . La résolution de ce système d'équations différentielles, associée à la neutralité électrique et à l'équilibre avec l'oxygène, permettrait théoriquement de calculer les concentrations des différentes espèces en fonction du temps, concentrations qui, reportées dans l'expression de v_6 , donnent à chaque instant la vitesse de transfert des unités de construction.

Le calcul est très complexe, mais nous pouvons le simplifier dans la mesure où nous avons montré expérimentalement, dans le paragraphe VI-1.2., que l'approximation de l'état quasi-stationnaire pouvait être retenue. Dans

Le cadre de cette approximation, nous nous contenterons d'exprimer la vitesse dans le cas des régimes purs, c'est-à-dire limités par une étape infiniment lente par rapport aux autres. Ces dernières sont donc constamment à l'équilibre, ce qui permet de calculer les concentrations de chacune des espèces qui sont aussi stationnaires. Le système précédent devient alors :

$$\frac{v_1}{2} = \frac{v_2}{4} = v_3 = \frac{v_4}{2} = v_5 = v_6$$

En fait, toutes les vitesses v_i , sauf celle de l'étape limitante, prennent une forme indéterminée (produit d'une constante de vitesse k_i' infinie par un écart à l'équilibre nul). La vitesse globale du phénomène de transport peut alors s'exprimer par la vitesse du processus le plus lent. De plus, pour simplifier les calculs, on utilise l'approximation de Brouwer (65) qui consiste à ne considérer, dans l'expression de la neutralité électrique, que les termes majoritaires. Nous aurons donc deux cas possibles :

- Cas A : $(v^+) = d$ (soit $(v^+) \gg 2(y^+)$)
- Cas B : $2(y^+) = d$ (soit $(v^+) \ll 2(y^+)$)

Le processus limitant peut être considéré comme loin de l'équilibre dans la mesure où le phénomène global est lui-même loin de l'équilibre, ce qui est notre cas. On peut alors négliger, dans cette étape limitante, la réaction inverse devant la réaction directe.

Traitons par exemple en détail le régime limité par l'étape de diffusion (2) dans le cas B de Brouwer défini ci-dessus. k_1 et k_1' sont infinies, mais du même ordre d'infinité car la constante d'équilibre $K_1 = k_1/k_1'$ est finie. Il en sera de même pour k_3 , k_3' , k_4 , k_4' , k_5 , k_5' , k_6 et k_6' . La vitesse globale sera alors :

$$v_6 = \frac{v_2}{4}$$

Négligeons la réaction inverse de l'étape (2). On a donc :

$$(v^+) \gg (v^-) \quad \text{et} \quad v_6 \neq \frac{k_2}{4} (v^+)$$

En écrivant que toutes les autres étapes sont à l'équilibre, on déduit également :

$$(x^+) = (x^-) = \frac{4^{2/3} P_{O_2}^{1/3}}{K^{2/3} K_6}$$

$$(y^+) = \frac{K^{1/3}}{4^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$$

$$(y^-) = \frac{K_3^{1/2} K^{1/3} K_6^{1/2}}{4^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$$

$$(v^-) = \frac{K_3^{1/4} K^{1/6} K_6^{1/4} P_{H_2O}^{1/2}}{4^{1/6} K_4^{1/2} P_{O_2}^{1/12}}$$

$$(v^+) = \frac{K_1^{1/2} K^{1/6} P_{H_2O}^{1/2}}{4^{1/6} P_{O_2}^{1/12}}$$

d'où
$$v_6 = \frac{k_2}{4^{7/6}} K^{1/6} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$$

Les expressions des différentes concentrations permettent d'expliquer les conditions d'approximation :

$$v^+ \ll 2y^+ \quad \text{donne} \quad K_1 \ll 4^{2/3} K^{1/3} P_{H_2O}^{-1} P_{O_2}^{-1/6}$$

et
$$v^+ \gg v^- \quad \text{donne} \quad K_1 \gg K_3^{1/2} K_6^{1/2} K_4^{-1}$$

De la même manière, on peut effectuer ce type de calcul pour tous les autres régimes limitants dans chacun des deux cas de Brouwer A et B. Le tableau VI-3 rassemble les résultats obtenus pour l'expression de la vitesse de transport v_6 . On voit que, dans tous les cas, cette vitesse prend la forme

$$v_6 = A_i P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta$$

où A_i est une constante (fonction que de la température) reliée à la constante de vitesse (k_i) et à des constantes d'équilibres.

Cas de Brouwer Etape limitante	A : $(v^+) = d$	B : $2(y^+) = d$
(1)	$v_6 = \frac{1}{2} k_1 K^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$v_6 = 4^{-5/6} k_1 K^{1/3} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$
(2)	$v_6 = \frac{1}{4} k_2 (KK_1)^{1/4} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$	$v_6 = 4^{-7/6} k_2 K^{1/6} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$
(3)	$v_6 = k_3 K K_1 P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$	$v_6 = 4^{-2/3} k_3 K^{2/3} K_1^2 P_{H_2O}^2 P_{O_2}^{-1/6}$
(4)	$v_6 = \frac{1}{2} k_4 (KK_1)^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$v_6 = 4^{-5/6} k_4 K^{1/3} K_1 P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$
(5)	$v_6 = k_5 K_3 (KK_1)^{-1} K_4^{-2} P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2}$	$v_6 = 4^{2/3} k_5 K_3 (KK_1)^{-2} K_4^{-2/3} P_{O_2}^{1/3}$
(6)	$v_6 = k_6 K_3 (K_1 K_4)^{-2}$	$v_6 = k_6 K_3 (K_1 K_4)^{-2}$

Tableau VI-3. Lois de vitesse de transport des unités de construction de l'apatase

VI-2.4. Conclusion de l'étude de modélisation

Le modèle de grossissement des grains d'anatase que nous venons de proposer est non restrictif, et peut être développé de façon analogue pour d'autres oxydes métalliques. Il est valable à condition que l'oxyde possède des sites de surface pouvant dissocier la molécule d'eau à la température de frittage utilisée. On peut souligner le rôle catalytique joué par la vapeur d'eau au cours du mécanisme dont le bilan réactionnel ne fait apparaître aucune consommation ou création de molécule d'eau.

Les calculs de vitesse ont été développés à partir des équations quasi-chimiques selon l'hypothèse des régimes purs. Aucune considération d'ordre géométrique n'a été nécessaire pour réaliser ce modèle cinétique : il suffit pour cela d'étudier le système pour un degré d'avancement fixé.

Par ailleurs, les expressions des vitesses des réactions élémentaires obtenues se différencient entre elles par les puissances qui affectent les valeurs des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène. Il faut donc maintenant comparer ces données théoriques avec les résultats expérimentaux issus de calcinations d'anatase sous atmosphères contrôlées (pressions de vapeur d'eau et d'oxygène fixées).

VI-3. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES PRESSIONS DE VAPEUR D'EAU ET D'OXYGENE SUR LA VITESSE DE REDUCTION DE SURFACE

Les lois obtenues précédemment donnent le nombre d'unités de construction transportées de la surface ($R>0$) vers la surface ($R<0$) par unité de temps (noté dn/dt). Or la vitesse de réaction de surface spécifique dS/dt est telle que :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dn} \frac{dn}{dt}$$

où $\frac{dS}{dV}$ est une quantité constante, quelles que soient les pressions, pour un degré d'avancement fixé, et dV/dn représente le volume molaire d'une unité

de construction, c'est-à-dire de l'anatase. La vitesse de chute de surface spécifique est donc proportionnelle à la vitesse de la réaction dn/dt . Par conséquent, il suffit de mesurer (pour un degré d'avancement constant, c'est-à-dire une surface spécifique donnée) les valeurs dS/dt pour différentes pressions afin de déterminer les lois cinétiques expérimentales. Des calcinations isothermes d'anatase ont donc été effectuées à 550°C sous atmosphère contrôlée selon le mode opératoire suivant :

- introduction de l'échantillon d'anatase dans le four qui est à la température de calcination,
- mise sous vide pendant 90 secondes (pression résiduelle : 13 Pa),
- introduction successive de la vapeur d'eau et de l'oxygène suivant un ordre prédéterminé (selon la même technique que lors des mesures thermogravimétriques),
- mise en contact de l'échantillon avec l'atmosphère ambiante après 4 heures de calcination isotherme,
- mesure de la surface spécifique de l'anatase par adsorption d'azote.

Des essais préliminaires ont montré que, pour des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène fixées, l'ordre d'introduction des gaz influe sur la cinétique de chute de surface spécifique. L'examen des résultats semble montrer qu'il y a, en particulier un phénomène de diffusion lente de la vapeur d'eau dans l'oxygène entre le saturateur et l'échantillon. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les expériences avec essais d'introduction simultanée des deux gaz (par pré-mélangeage dans une enceinte annexe contenant le cristallisateur d'eau régulateur de la pression de vapeur d'eau) conduisent aux mêmes résultats que celles effectuées avec introduction de l'oxygène puis de la vapeur d'eau. Il a donc fallu faire un choix pour l'ordre d'introduction des gaz. Nous verrons par la suite que ce choix, bien qu'il modifie les vitesses de chute de surface spécifique, ne semble pas influencer sur le résultat final, c'est-à-dire sur la détermination des lois cinétiques expérimentales.

Les résultats des différentes expériences effectuées sont présentés par les figures 31, 32 et 33. Les courbes révèlent l'effet accélérateur de la vapeur d'eau, et l'effet très légèrement ralentisseur de l'oxygène. Les tracés ont été réalisés, à partir des données fournies par la mesure des surfaces spécifiques, grâce à un programme de calcul dans lequel les courbes cinétiques

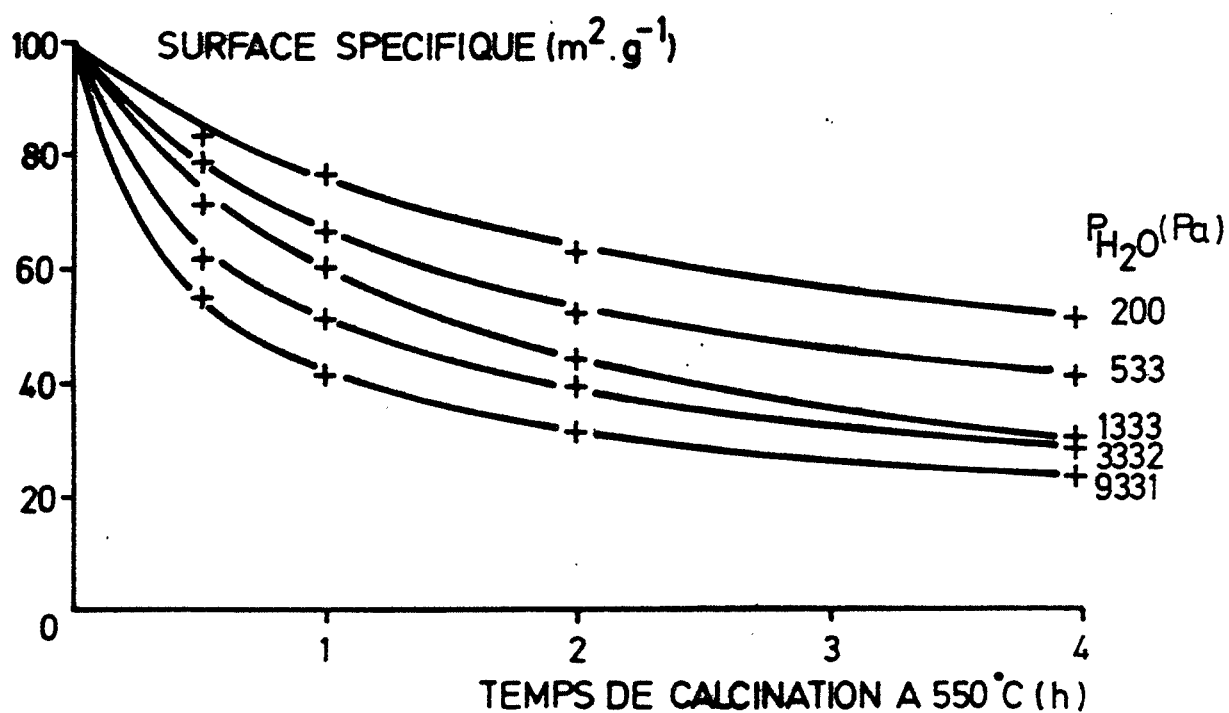


Fig. 31 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous différentes pressions de vapeur d'eau et sous une pression d'oxygène constante (133 Pa)

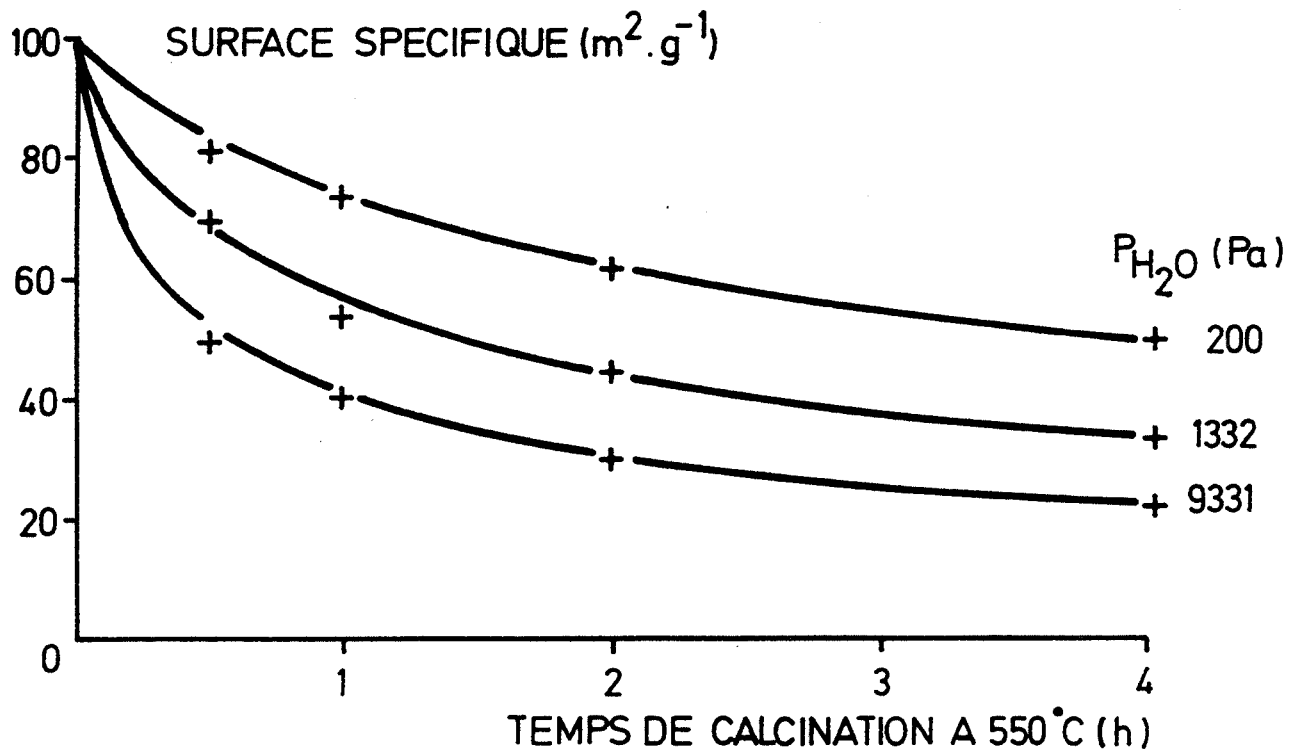


Fig. 32 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous différentes pressions de vapeur d'eau et sous pression d'oxygène constante (13 330 Pa)

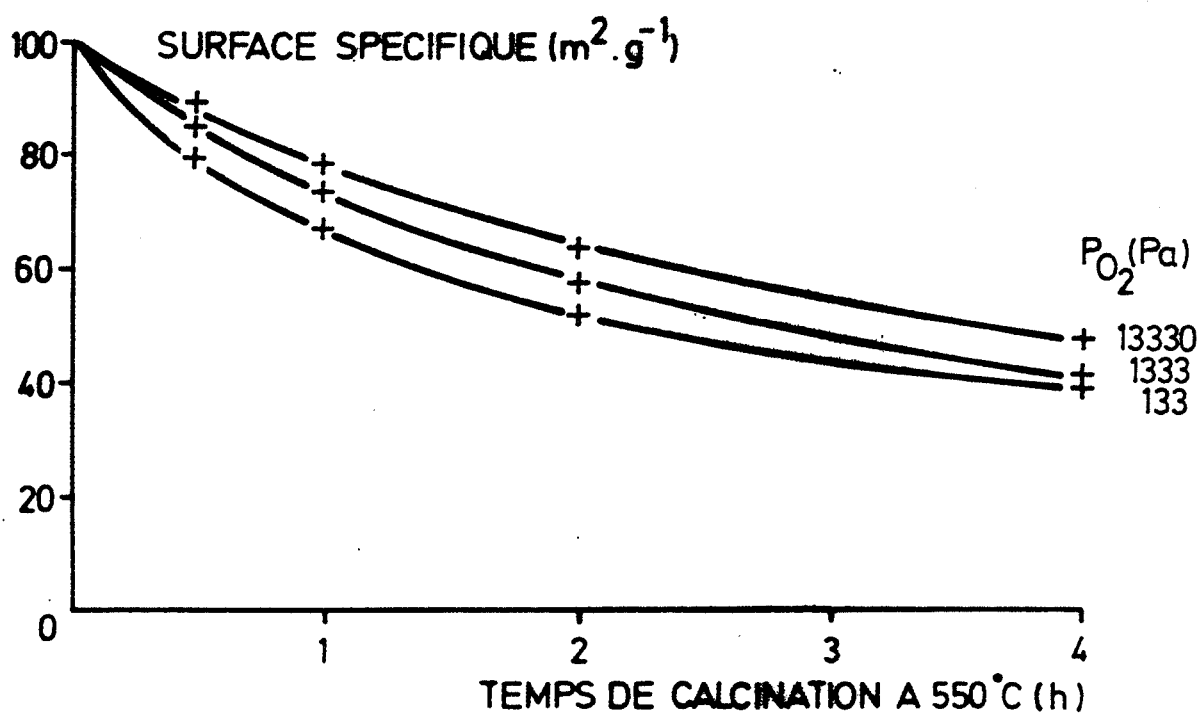


Fig. 33 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous différentes pressions d'oxygène et sous pression de vapeur d'eau constante (1333 Pa)

sont déterminées mathématiquement par regression polynomiale sous la forme :

$$S = S_0 (1 + At)^n$$

où S_0 est la surface spécifique initiale et A et n sont les coefficients correspondants à la meilleure corrélation possible (voir le listing du programme utilisé en annexe III). Cette formulation mathématique permet alors de calculer facilement les vitesses dS/dt en fonction de la surface spécifique S (Fig. 34). Connaissant les valeurs des pressions appliquées, nous allons donc maintenant pouvoir déterminer les coefficients α et β tels que :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{S_0} = K_V P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta$$

VI-3.1. Détermination du coefficient α

Pour une pression d'oxygène fixée, on a

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{P_{O_2}} = K'_V P_{H_2O}^\alpha$$

Le coefficient α est obtenu par regression linéaire à partir des valeurs de dS/dt calculées pour une surface spécifique donnée (voir le listing du programme utilisé en annexe IV). Plusieurs séries de calculs sont réalisées pour différentes surfaces spécifiques afin d'étudier l'évolution du coefficient α en fonction du degré d'avancement. Les résultats déduits des courbes de la figure 31 sont regroupées dans le tableau (VI-4).

Il ressort, de l'examen du tableau VI-4., que nous pouvons raisonnablement retenir :

$$\alpha = \frac{1}{2}$$

De plus, ce coefficient ne semble pas, dans ce cas, varier de façon significative en fonction du degré d'avancement du système. L'outil informatique permet

Pressions (Pa)		Equation de la courbe $S = S_0 (1 + At)^n$		Vitesse dS/dt ($m^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$) en fonction de la surface spécifique				
H ₂ O	O ₂	A	n	100 m ² .g ⁻¹	90 m ² .g ⁻¹	80 m ² .g ⁻¹	70 m ² .g ⁻¹	60 m ² .g ⁻¹
200	133	0,5	- 0,44	38	27	18	12	7
533	133	1,32	- 0,48	63	45	31	21	13
1333	133	0,94	- 0,77	72	57	43	32	22
3332	133	3,08	- 0,48	146	106	73	48	30
9331	133	5,54	- 0,46	252	180	123	80	49

α	1/2,01	1/2,02	1/2,03	1/2,04	1/2,05
coefficient de corrélation	0,9937	0,9988	0,9979	0,9927	0,9847

Tableau VI-4. : Détermination du coefficient α

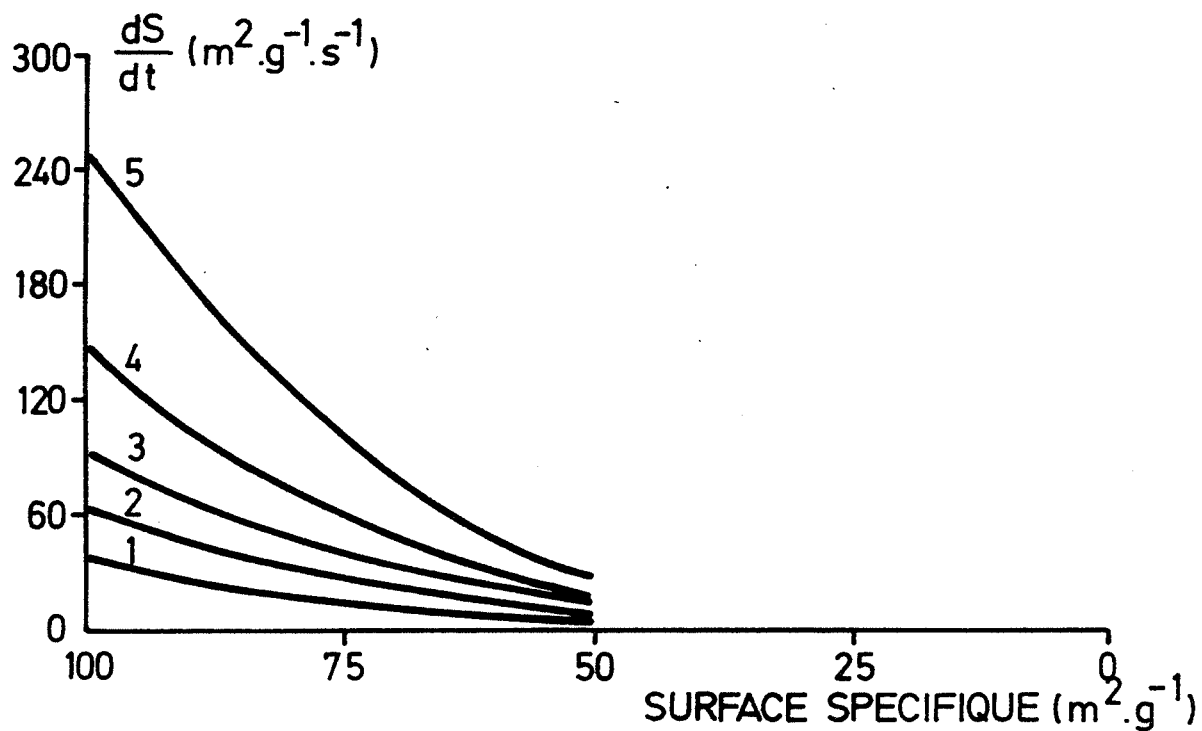


Fig. 34 Courbes décrivant la vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la surface spécifique

Ces courbes ont été établies à partir des courbes de la figure 31 (P_{O_2} fixée à 133 Pa)

Courbe 1 : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ Pa}$

Courbe 2 : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 533 \text{ Pa}$

Courbe 3 : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1333 \text{ Pa}$

Courbe 4 : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3332 \text{ Pa}$

Courbe 5 : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9331 \text{ Pa}$

de constater que ces résultats sont assez sensibles aux variations des valeurs des surfaces spécifiques des échantillons mesurées après calcination. Cela explique peut-être la moins bonne qualité des résultats issus des expérimentations présentées à la figure 32 :

Surface spécifique considérée	100 m ² .g ⁻¹	90 m ² .g ⁻¹	80 m ² .g ⁻¹	70 m ² .g ⁻¹	60 m ² .g ⁻¹
α	1/2,13	1/2,07	1/2,00	1/1,94	1/1,86
coefficient de corrélation (sur trois points)	0,9989	0,9988	0,9987	0,9986	0,9985

Ces résultats (non contradictoires avec les précédents) sont également moins précis dans la mesure où ils sont obtenus à partir de seulement trois valeurs de vitesse dS/dt . Ils sont toutefois en accord avec la valeur $\alpha = \frac{1}{2}$ (Fig. 35).

Enfin, on peut noter que le même résultat ($\alpha = \frac{1}{2}$) est obtenu lorsqu'on introduit l'oxygène avant la vapeur d'eau dans l'enceinte où se trouve l'échantillon, et ce, malgré le fait que les valeurs des surfaces spécifiques soient différentes, pour des mêmes pressions, que celle issues des expériences présentées figures 31 et 32.

VI-3.2. Détermination du coefficient β

Pour une pression de vapeur d'eau fixée on a

$$\frac{dS}{dt} = K_V'' P_{O_2}^\beta$$

Le coefficient β est déterminé par la même méthode que celle utilisée pour le calcul de α . Les résultats concernant les expériences présentées à la

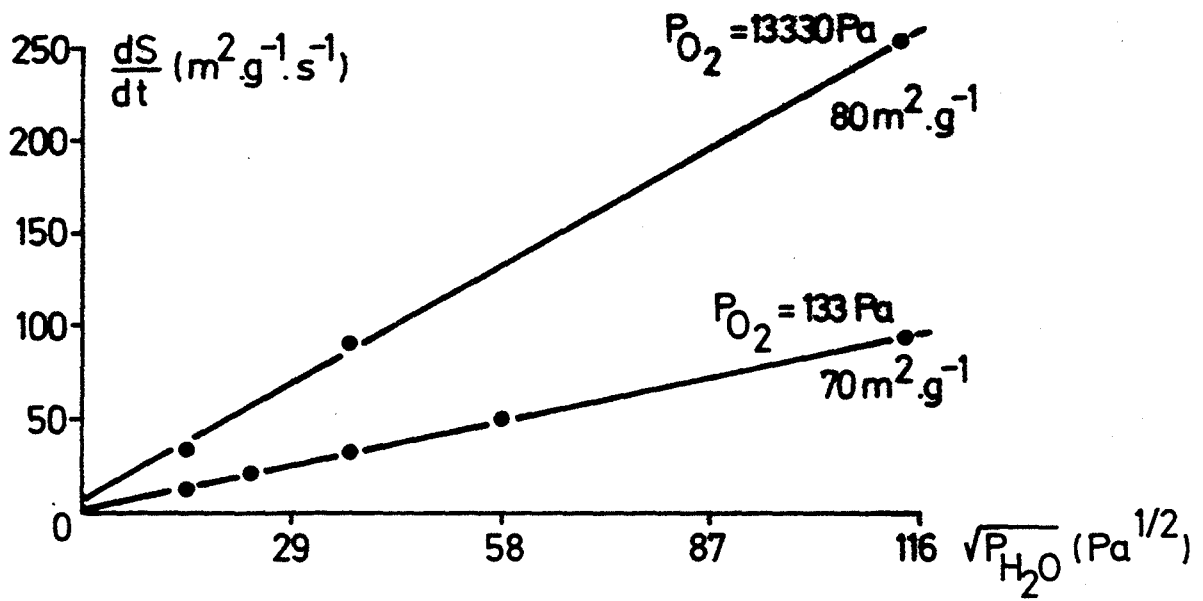


Fig. 35 Relation entre la vitesse de chute de surface spécifique de l'anatase et $P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ (pour une pression d'oxygène fixée)

figure 33 sont regroupés dans le tableau VI-5.

On constate que le coefficient β varie beaucoup en fonction de la surface spécifique considérée.

Il faut être prudent sur les interprétations que l'on pourrait donner quant à cette variation, car la méthode utilisée n'est peut être pas assez précise dans ce cas. En effet, les courbes cinétiques expérimentales sont peu distinctes entre elles, et les résultats sont très sensibles aux petites variations de la surface spécifique de l'anatase. Toutefois, les valeurs du coefficient β restent toujours assez faibles, et toujours inférieures à $1/6$ en valeur absolue. Pour déterminer avec plus de précision ce coefficient, il serait nécessaire de multiplier les mesures afin de tracer très précisément les courbes de chutes de surface spécifique de l'anatase en fonction du temps. Cela n'ayant pas été réalisé, il n'est pas possible de conclure quant à la valeur exacte du coefficient β . Malgré cela, nous pouvons étudier si les coefficients expérimentaux α et β correspondent à l'un des couples théoriques (α, β) calculés précédemment (tableau VI-3.). Ayant trouvé expérimentalement $\alpha = 1/2$, on doit alors obtenir, dans le cadre de l'hypothèse des régimes purs, $\beta = -1/4$ (cas (A)1 ou cas A(4)) ou $\beta = -1/12$ (cas B(2)). Or il est assez facile de trancher entre ces deux valeurs pour $\beta = -1/12$ car :

- les expériences, malgré les imprécisions signalées plus haut, aboutissent à des valeurs comprises entre $-1/6$ et $-1/15$ environ,
- on peut graphiquement s'apercevoir que le cas $\beta = -1/4$ est très peu probable : en prenant comme référence la courbe expérimentale obtenue sous $P_{O_2} = 133$ Pa, on peut simuler les courbes obtenues sous $P_{O_2} = 13330$ Pa pour $\beta = -1/4$ et $\beta = -1/12$, et les comparer avec la courbe expérimentale obtenue sous cette même pression d'oxygène (Fig. 36).

Ceci ne démontre pas que l'on ait exactement $\beta = -1/12$. Il s'agit simplement de remarquer que les résultats expérimentaux coïncident assez bien avec l'un des cas théoriques présentés au paragraphe précédent (Régime II, cas de Brouwer B : régime pur de la diffusion des ions hydroxyles avec prédominance des lacunes anioniques par rapport aux ions hydroxyles). Nous retiendrons donc comme expression de la vitesse de chute de surface pour une surface

Pressions (Pa)		Equation de la courbe $S = S_0 (1 + At)^n$		Vitesse dS/dt ($m^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$) en fonction de la surface spécifique					
O_2	H_2O	A	n	$90 m^2 \cdot g^{-1}$	$80 m^2 \cdot g^{-1}$	$70 m^2 \cdot g^{-1}$	$60 m^2 \cdot g^{-1}$	$50 m^2 \cdot g^{-1}$	
133	1333	1,12	- 0,56	46	33	23	15	9	
1333	1333	0,42	- 0,91	30	24	18	13	8	
13330	1333	0,36	- 0,84	23	18	13	10	6	
				β	- 1/6,8	- 1/7,6	- 1/8,8	- 1/10,7	- 1/14,3
				coefficient de corrélation	0,9913	0,9983	0,9987	0,9752	0,8720

Tableau VI-5 : Détermination du coefficient β

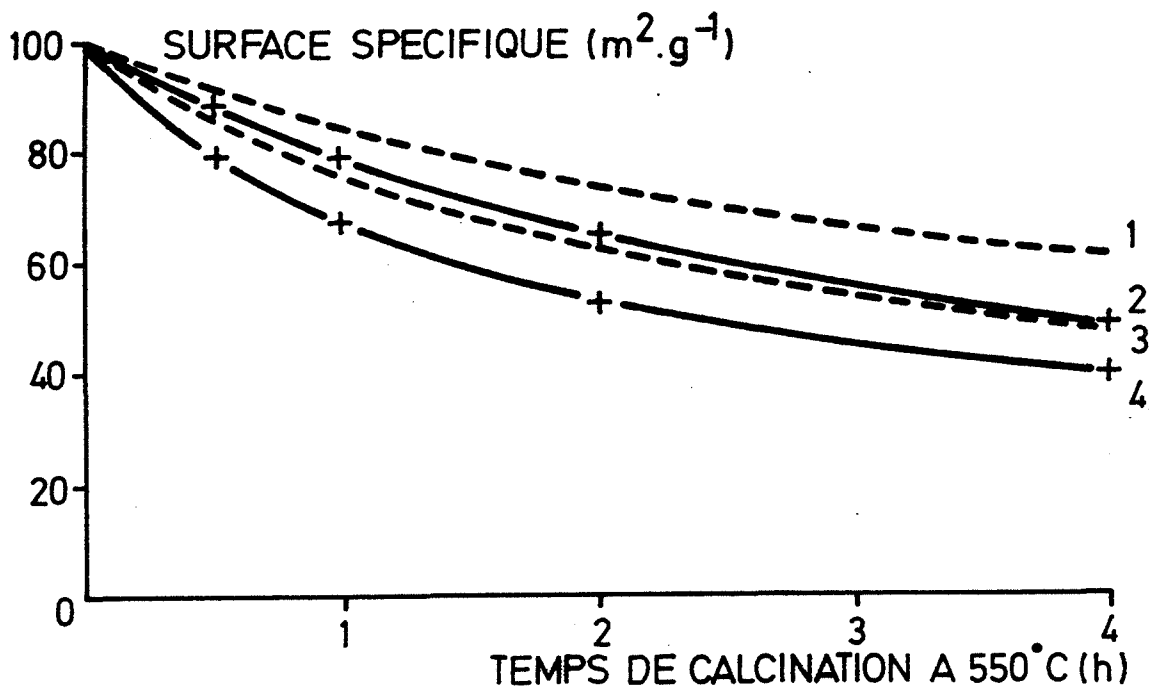


Fig. 36 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous 1333 Pa de pression de vapeur d'eau :

Courbe 4 : tracé obtenu à partir de l'expérience
sous $P_{O_2} = 133 \text{ Pa}$ (courbe de référence)

Courbe 2 : tracé obtenu à partir de l'expérience
sous $P_{O_2} = 13\,330 \text{ Pa}$

Courbe 3 : tracé obtenu par calcul avec $\beta = -1/12$
et $P_{O_2} = 13\,330 \text{ Pa}$ (la courbe 4 servant de référence)

Courbe 1 : tracé obtenu par calcul avec $\beta = -1/4$
et $P_{O_2} = 13\,330 \text{ Pa}$ (la courbe 4 servant de référence)

donnée S_0 (66) (67) :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{S_0} = \left(\frac{dS}{dV}\right)_{S_0} \frac{dV}{dn} \frac{k_2}{4} \left(\frac{K}{4}\right)^{1/6} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$$

VI-4. CONCLUSION : MECANISME DE LA REDUCTION DE SURFACE

A partir des différents résultats expérimentaux, nous avons proposé un mécanisme permettant de rendre compte des effets observés (chute de la surface spécifique due au grossissement des grains ; influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de la réduction de surface). Ce mécanisme, qui ne fait appel à aucune hypothèse sur la géométrie des grains, se décompose en six étapes élémentaires :

- création d'ions OH^- par adsorption dissociative d'eau à la surface de l'anatase,
- diffusion des ions OH^- vers les zones de raccordement des grains,
- création d'une lacune cationique par rapprochement des ions OH^- situés sur une surface concave (zone de raccordement),
- désorption d'eau,
- diffusion des ions Ti^{4+} vers les zones de raccordement des grains,
- annihilation des lacunes anioniques et cationiques à la surface des grains.

En faisant l'hypothèse des régimes purs, nous avons alors déterminé, dans chacun des cas, l'expression de la vitesse de la chute de surface spécifique. Or les expériences sous pressions contrôlées de vapeur d'eau et d'oxygène montrent que la vitesse de frittage V est proportionnelle à la racine carrée de la pression de vapeur d'eau et à la pression d'oxygène à la puissance $-1/12$. Ces valeurs correspondant au résultat théorique du régime II (pour $2y^+ = d$), nous en déduisons que l'étape limitante du phénomène de frittage de l'anatase pure est probablement l'étape élémentaire de diffusion des ions OH^- à la surface du solide (avec prédominance des lacunes anioniques sur les ions OH^-).

CONCLUSION GENERALE

Le chauffage jusqu'à 900°C de la poudre de dioxyde de titane anatase de haute surface spécifique produit deux phénomènes exothermiques irréversibles :

- une chute de la surface spécifique de l'anatase observée, au cours du temps, lors d'une calcination à 575°C. Ce phénomène se produit sans changement de phase,
- la transformation de phase anatase-rutile observée au cours du temps lors d'une calcination à une température supérieure à 620°C environ.

De nombreux paramètres influent sur les vitesses de ces deux phénomènes : l'introduction d'éléments étrangers cationiques dans le réseau d'anatase diminue plus ou moins les vitesses de chute de surface spécifique et de transformation de phase anatase-rutile ; un accroissement de température accélère ces phénomènes ; la nature du creuset porte-échantillon modifie également les vitesses ; enfin la nature de la phase gazeuse au contact du solide, et en particulier la présence de vapeur d'eau et d'oxygène, joue un rôle important sur ces vitesses.

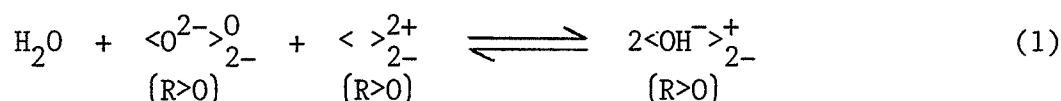
La chute de surface spécifique et la transformation anatase-rutile sont généralement confondues en un seul phénomène dans la littérature, et les nombreux travaux, portant sur l'effet d'éléments dopants sur la cinétique de transformation anatase-rutile, ne tiennent, par conséquent, pas compte du fait que l'ajout d'éléments étrangers modifie également la cinétique de chute de surface spécifique (et ces travaux, par ailleurs, ne tiennent pas non plus compte du rôle de l'atmosphère gazeuse). C'est pourquoi, après avoir mis en évidence l'existence de deux phénomènes et l'influence semi-quantitative des différents paramètres sur chacun d'eux, notre effort a porté sur l'analyse du mécanisme de la chute de la surface spécifique de la poudre d'anatase pure.

Cette étude montre :

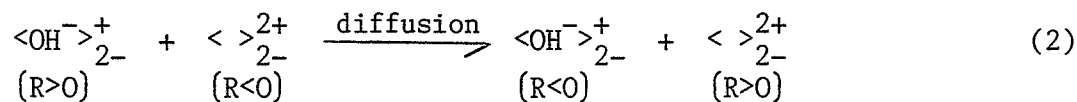
- que la chute de surface spécifique, au cours de la calcination à 575°C, est directement due au grossissement des cristallites,
- que les variations des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène, en contact avec l'échantillon, modifient la vitesse de réduction de la surface spécifique de l'anatase (en particulier, on note le rôle catalytique de la vapeur d'eau).

Pour rendre compte des effets observés, nous avons proposé une modélisation qui ne fait appel à aucune hypothèse sur la géométrie des grains d'anatase, et que l'on peut résumer par les six étapes élémentaires qui la caractérisent :

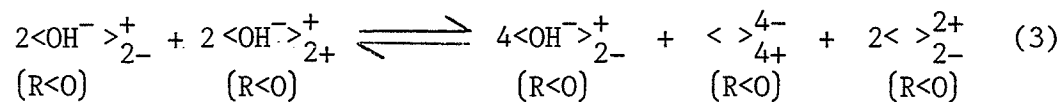
- création d'ions OH⁻ par adsorption dissociative d'eau à la surface de l'anatase (notée (R>O))



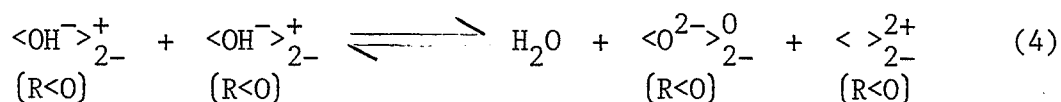
- diffusion des ions OH⁻ vers les zones de raccordement des grains (notée (R<O))



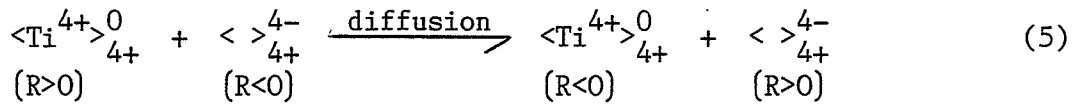
- création d'une lacune cationique par rapprochement des ions OH⁻ situés sur une surface concave (zone de raccordement)



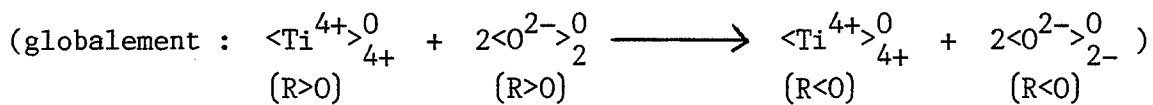
- désorption d'eau



- diffusion des ions Ti^{4+} vers les zones de raccordement des grains



- annihilation des lacunes à la surface des grains



En se plaçant dans l'hypothèse des régimes purs, ce mécanisme permet de prévoir l'influence théorique des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène sur la cinétique de ce phénomène de frittage.

Les comparaisons des vitesses expérimentales de chute de surface spécifique, à degré d'avancement constant, effectuées sur des courbes cinétiques issues de calcinations d'anatase pure sous atmosphère contrôlée (vapeur d'eau et oxygène), montrent que la vitesse de réaction V peut s'écrire :

$$V = K_V P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/2}$$

La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux indique que l'on est probablement en régime pur de la réaction (2), c'est-à-dire que l'étape limitante de ce phénomène de frittage est l'étape élémentaire de diffusion des ions OH^- à la surface de l'oxyde.

On peut se demander comment intervient un ion étranger pour diminuer la vitesse de chute de surface. Deux cas sont possibles :

- soit l'ion étranger diminue la vitesse de l'étape (2) (auquel cas les influences des pressions d'eau et d'oxygène gardent les mêmes puissances), en diminuant le gradient de concentration ou le coefficient

de diffusion superficielle des ions hydroxyles ; ce qui pourrait se produire, par exemple, par complexation des ions hydroxyles par le cation étranger,

- soit le cation étranger ralentit une étape autre que l'étape (2), ce qui donne un nouveau régime limitant plus lent que (2). Les influences des pressions d'eau et d'oxygène devront alors prendre une nouvelle expression.

Seules des expériences longues que nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser permettraient de répondre à ces questions (il y a là, en tous cas, un champ d'étude ouvert pour l'avenir).

Il serait, par ailleurs, important d'examiner si toutes ces conclusions concernant l'anatase, ne pourraient pas s'étendre à d'autres oxydes métalliques. En effet, la compréhension de tous ces mécanismes est nécessaire pour la fabrication d'oxydes utilisés comme catalyseurs ou supports de catalyseurs, et pour lesquels l'obtention d'une bonne stabilité thermique est un facteur décisif pour leur utilisation à l'échelle industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Burtin, P. ;
Thèse Saint-Etienne, 1985.
- 2 - Pascal, P. ;
"Nouveau traité de chimie minérale", 9, 4-5, 1963.
- 3 - JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic Materials, 21, 1980.
- 4 - Marchand, R. ; Brohan, L. ; Tournoux, M. ;
Mat. Res. Bull., 15, 1129-1133, 1980.
- 5 - Brohan, L. ; Verbaere, A. ; Tournoux, M. ;
Mat. Res. Bull., 17, 355-361, 1982.
- 6 - Déribéré, M. ;
"Le titane et ses composés dans l'industrie", Ed. Dunod, 1954.
- 7 - Tolstopyatova, A.A. ; Filatova, T.N. ; Korytnyi, E.F. ; Balandin, A.A. ;
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 7, 1439-43, 1969.
- 8 - Herrmann, J.M. ;
Thèse Lyon, 1973.
- 9 - Herrmann, J.M. ; Vergnon, P. ; Teichner, S.J. ;
J. Cat., 37, 57-67, 1975.
- 10 - Heald, E.F. ; Weiss, C.W. ;
Amer. Mineral., 57, 10, 1972.
- 11 - Krishna Rao, K.V. ; Nagender Naidu, S.V. ; Leela Iyengar ;
J. Amer. Ceram. Soc., 53 (3), 124-126, 1970.
- 12 - Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975-1976.
- 13 - Albella, J.M. ; Moran, A. ; Pajares, J.A. ; Soria, J.A. ;
Acta. Cient. Venez. Supl., 24 (2), 195-200, 1973.
- 14 - Shannon, R.D. ;
J. Appl. Phys., 35 (11), 3414, 1964.
- 15 - Vergnon, P. ; Astier, M. ; Juillet, F. ; Teichner, S.J. ;
Reactivity of Solids, 1969.

- 16 - Perny, G. ; Lorang, R. ;
J. Chem. Phys., 63, 823-34, 1966.
- 17 - Raupp, G.B. ; Dumesic, J.A. ;
J. Phys. Chem., 89, 5240-46, 1985.
- 18 - Shastri, A.G. ; Datye, A.K. ; Schwank, J. ;
Applied Catalysis, 14, 119-131, 1985.
- 19 - Knözinger, H. ; Ratnasamy, P. ;
Catal. Res., 17, n°1, 31-70, 1978.
- 20 - Bermudez, V.M. ; Hoffbauer, M.A. ;
Am. Phys. Soc., 30 (2), 1125, 1984.
- 21 - Primet, M.; Pichat, P. ; Mathieu, M.V. ;
J. Phys. Chem., 75 (9), 1216, 1971.
- 22 - Cordoba, A. ; Luque, J.J. ;
Physical Review B, 31, 12, 8111-18, 1985.
- 23 - Beck, D.D. ; White, J.M. ; Ratcliffe, C.T. ;
J. Phys. Chem., 90, 3123-31, 1986.
- 24 - Egashira, M. ; Kawasumi, S. ; Kagawa, S. ; Seiyama, T. ;
Bull. Chem. Soc. Jap., 51 (11), 3144-49, 1978.
- 25 - Morishige, K. ; Kanno, F. ; Ogawara, S. , Sasaki, S. ;
J. Phys. Chem., 89, 4404-08, 1985.
- 26 - Shannon, R.D. ; Pask, J.A. ;
J. Amer. Ceram. Soc., 48, 391, 1965.
- 27 - Czanderna, A.W. ; Ramachandra Rao, C.N. ; Honig, J.M. ;
Trans. Faraday Soc., 54, 1069, 1958.
- 28 - Natarajan, M. ; Das, A.R. ; Rao, C.N.R. ;
Trans. Faraday Soc., 65 (11), 3081, 1969.
- 29 - Rao, C.N.R. ; Yoganarasimhan, S.R. ; Faeth, P.A. ;
Trans. Faraday Soc., 57, 504, 1961.
- 30 - Vergnon, P. ; Juillet, F. ; Teichner, S.J. ;
Bull. Soc. Fr. Ceramique, 77, Oct-Dec, 1967.
- 31 - Suzuki, A. ; Tukuda, R. ;
Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (7), 1853-57, 1969.
- 32 - Suzuki, A. ; Kotera, Y. ;
Bull. Chem. Soc. Jap., 8, 1353, 1962.
- 33 - Mac Kenzie, K.J.D. ;
Trans. J. Br. Ceram. Soc., 74 (4), 121-5, 1975.
- 34 - Rao, C.N.R. ; Turner, A. ; Honig, J.M. ;
J. Phys. Chem. Solids, 11, 173, 1959.

- 35 - Meteniowski, P. ;
React. Kinet. Catal. Lett., 23, 3-4, 355-359, 1983.
- 36 - Mac Kenzie, K.J.D. ;
Trans. J. Br. Ceram. Soc., 74 (3), 77-84, 1975.
- 37 - Criado, J. ; Real, C. ;
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79, 2765, 1983.
- 38 - Yoganarasimhan, S.R. ; Rao, C.N.R. ;
Trans. Faraday Soc., 58, 1579-89, 1961.
- 39 - Hishita, S. ; Mutoh, I. ; Koumoto, K. ; Yanagida, H. ;
Ceramics International, 9, 2, 61-67, 1983.
- 40 - Shannon, R.D., Pask, J.A. ;
Amer. Mineral., 49, 1707, 1964.
- 41 - Rao, C.N.R. ;
Can. J. Chem., 39, 498, 1961.
- 42 - Latty, J.E. ;
J. Appl. Chem., 8, February, 96-103, 1958
- 43 - Brunauer, S. ; Emmett, P.H. ; Teller, E. ;
J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
- 44 - Barringer, E.A. ; Kent Bowen, H. ;
Communications of the American Ceramic Society, C-119, Dec. 1982.
- 45 - Hebrard, J.L. ; Dautzat, M. ; Pijolat, M. ; Soustelle, M. ;
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 305, série II, p. 1185-1187, 1987.
- 46 - Brevet RHONE-POULENC, Dépôt en cours.
- 47 - Avontuur, P. ;
Rapport de Stage, Saint-Etienne, 1987.
- 48 - Vejux, A. ; Courtine, P. ;
J. Solid. State Chem., 63, 179-190, 1986.
- 49 - Turpin, D. ;
Thèse Saint-Etienne, 1985.
- 50 - Warren, B.E. ; Averbach, B.L. ;
J. Appl. Phys., 21, 595, 1950.
- 51 - Lalauze, R. ; Souchon, A. ; Soustelle, M. ;
Oxid. Metals, 10-2, 105, 1976.
- 52 - Cizeron, G. ; Dessieux, R. ; Barreau, G. ;
Séminaires chim. Etat Sol., t. 8, Masson et Cie S.A., édit. Paris, 1974.

- 53 - German, R.M. ; Munir, Z.A. ;
J. Am. Ceram. Soc., 59, 379, 1976.
- 54 - Murase, Y. ; Kato, E. ;
J. Am. Ceram. Soc., 66, 3, 196-200, 1983.
- 55 - Yanagida, H. ; Yamaguchi, G. ; Kubota, J. ;
J. Ceram. Assoc. Japan, 74, 12, 371-77, 1966.
- 56 - Varela, J.A. ; Whittemore, O.J. ;
J. Am. Ceram. Soc., 66, 1, 77-82, 1983.
- 57 - Whittemore, O.J. ; Varela, J.A. ;
Adv. in Ceramics, 10, 583-91, 1985.
- 58 - Hamano, K. ; Asano, K. ; Akiyama, Y. ; Nakagawa, Z. ;
Rep. Res. Lab. Eng. Mat., Tokyo Inst. Tech. , 4, 59-69, 1979.
- 59 - Eastman, P.F. ; Cutler, I.B. ;
J. Am. Ceram. Soc., 49, 10, 526-30, 1966.
- 60 - Dollimore, D. ; Spooner, P. ;
Trans. Faraday Soc., 67, 2750-59, 1970.
- 61 - Harris, D.J. ; Young, D.J. ; Trimm, D.L. ;
Chemeca 82, Resour. Der. Eighties Aust. Chem. Eng. conf. 10th, 175-179, 1982.
- 62 - Klissurski, D.G. : Subrt, J. ; Blaskov, V.N. ; Lipka, J. ; Hanonsek, P. ;
Bechine, K. ;
J. Mater. Sci., 19, 183-188, 1984.
- 63 - Hayes, P.C. ;
J. Am. Ceram. Soc., 63, 7-8, 387-91, 1980
- 64 - Besson, J. ;
J. Chem. Phys., 63, 937-41, 1965.
- 65 - Brouwer, G. ;
Philips Res. Rep., 9, 366-76, 1954.
- 66 - Pijolat, M. ; Dauzat, M. ; Hébrard, J.L. ; Soustelle, M. ;
J. Cinétique Hétérogène, Grenoble, 7-9 Avril 1987.
- 67 - Pijolat, M. ; Dauzat, M. ; Hébrard, J.L. ; Soustelle, M. ;
J. Chimie Physique, Paris, 20-21 Mai 1987.

Annexe I

METHODE DE CALCUL POUR DETERMINER LE TAUX DE RUTILE
DANS UN MELANGE ANATASE-RUTILE

On considère, pour ce calcul, les hauteurs relatives I_{AN} et I_{RU} des pics majoritaires de l'anatase et du rutile fournies par le calculateur PDP 11/23 (voir fiches A.S.T.M. (3) ci-dessous).

21-1272

d	3.52	1.89	2.38	3.52	(TiO ₂)12U	★					
I/I ₁	100	35	20	100	Titanium Oxide	(Anatase)					
Rad. CuKα ₁	λ 1.54056	Filter Mono.	Dia.		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Cut off	I/I ₁ Diffractometer	I/I ₁ corr. = 4.3			3.52	100	101	1.0436	4	321	
Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7, 82 (1969)					2.431	10	103	1.0162	2	109	
					2.378	20	094	1.0070	2	208	
					2.332	10	112	0.9967	2	323	
Sys. Tetragonal	S.G. I4 ₁ /amd (141)				1.892	35	200	.9555	4	316	
a ₀ 3.7852 b ₀	c ₀ 9.5139	A	C 2.5134		1.6990	20	105	.9464	4	400	
c	β	y	Z 4	Dx 3.893	1.6005	20	211	.9246	<2	307	
Ref. Ibid.					1.4930	4	213	.9192	2	325	
					1.4808	14	204	.9138	2	411	
εα	nωβ	εγ	Sign		1.3641	6	116	.8960	4	219,1110	
2V	D	mp	Color Colorless		1.3378	6	220	.8890	2	225	
Ref. Ibid.					1.2795	<2	107	.8819	<2	415	
					1.2649	10	215	.8793	2	404	
					1.2509	4	301	.8464	2	420	
Pattern at 25°C. Internal standard: W.					1.1894	<2	008	.8308	<2	327	
Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.					1.1725	2	303	.8268	4	415	
Anatase and another polymorph brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700°C.					1.1664	6	224	.8102	2	309	
Merck Index, 8th Ed., p. 1054.					1.1608	4	312	.7974	4	424	
					1.0600	2	217	.7928	2	0012	
					1.0517	4	305				

21-1276

d	3.25	1.69	2.49	3.25	(TiO ₂)6T	★					
I/I ₁	100	60	50	100	Titanium Oxide	(Rutile)					
Rad. CuKα ₁	λ 1.54056	Filter Mono.	Dia.		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Cut off	I/I ₁ Diffractometer	I/I ₁ corr. = 3.4			3.247	100	110	1.0425	6	411	
Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7, 83 (1969)					2.487	50	101	1.0364	6	312	
					2.297	8	200	1.0271	4	420	
					2.188	25	111	0.9703	2	421	
Sys. Tetragonal	S.G. P4 ₂ /mm (136)				2.054	10	210	.9644	2	103	
a ₀ 4.5933 b ₀	c ₀ 2.9592	A	C 0.6442		1.6874	60	211	.9438	2	113	
c	β	y	Z 2	Dx 4.250	1.6237	20	220	.9072	4	402	
Ref. Ibid.					1.4797	10	002	.9009	4	510	
					1.4528	10	310	.8892	8	212	
εα	nωβ	εγ	Sign		1.4243	2	221	.8774	8	431	
2V	D	mp	Color		1.3598	20	301	.8738	8	332	
Ref.					1.3465	12	112	.8437	6	422	
					1.3041	2	311	.8292	8	303	
No impurity over 0.001%					1.2441	4	202	.8196	12	521	
Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.					1.2006	2	212	.8120	2	440	
					1.1702	6	321	.7877	2	530	
Pattern at 25°C. Internal standard: W.					1.1483	4	400				
Other polymorphs anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 700°C.					1.1143	2	410				
Merck Index, 8th Ed., p. 1054.					1.0936	8	222				
					1.0827	4	333				

La courbe représentant $\text{Ln} (I_{\text{RU}}/I_{\text{AN}})$ en fonction de $\text{Ln} (\% \text{ rutile}/\% \text{ anatase})$ tracée à l'aide d'étalons (pourcentage en poids) est une droite ($y = ax + b$) dont les constantes a et b dépendent du réglage de l'appareillage. Le taux de rutile est alors donné par la relation

$$\% \text{ rutile} = 100 \left(1 - \left(1 + \exp \frac{\text{Ln} (I_{\text{RU}}/I_{\text{AN}}) - b}{a} \right)^{-1} \right)$$

Annexe II

SYNTHESE DU DIOXYDE DE TITANE ANATASE

Nous avons réalisé cette synthèse au centre de recherches Rhône-Poulenc à Aubervilliers à partir d'oxychlorure de titane dont la teneur en impuretés est donnée ci-dessous :

Fe	1	ppm
Ca	< 0,1	ppm
Si	9	ppm
Al	0,6	ppm
Na	≤ 10	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
Sn	≤ 10	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Pour préparer 600 g de TiO_2 (7,5 moles), il faut 2,9 l d'oxychlorure de titane contenant $1,95 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Ti.

- 1) L'oxychlorure de titane est placé sous hotte dans un récipient de 20 litres (muni d'un agitateur) et est dilué par 5,8 litres d'eau,
- 2) 2,79 litres d'ammoniaque à 20 % minimum ($10,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) sont ajoutés progressivement afin de ramener le pH à 7,8. La précipitation nécessite un moteur d'agitation efficace. La température du réacteur monte jusqu'à 50°C environ,
- 3) Une forte agitation pendant 30 minutes permet d'obtenir un liquide légèrement visqueux d'aspect blanc laiteux,
- 4) Ce liquide est filtré sous vide (filtre n° 3),

- 5) Le gâteau est lavé avec 22 litres d'eau jusqu'à l'absence de précipité d'AgCl lors de l'addition de nitrate d'argent dans les eaux de lavage,
- 6) Le produit est étuvé une nuit à 120°C, puis calciné 3 heures à 400°C.

Annexe III

PROGRAMME "BASIC" PERMETTANT D'EFFECTUER LE TRACE DES COURBES CINETIQUES

Les courbes sont recherchées sous la forme $S/S_0 = (1 + At)^{1/1-Z}$

Il est alors nécessaire de définir, tout d'abord, un ensemble de valeurs de Z (Z_1 : borne inférieure, Z_2 : borne supérieure, Z_3 : pas). La détermination de la valeur Z se fait ensuite par comparaison visuelle des différents tracés des courbes correspondant à chacune des valeurs Z proposées (Ce choix n'est pas toujours exactement en accord avec les valeurs du coefficient de corrélation des courbes obtenues après linéarisation).

Ce programme permet enfin de calculer dS/dt pour une surface spécifique donnée.

```
10 DIM X(20),Y(20),P(20),X1(20),Y1(20),A(30),B(30),R(30),Q(30),L(20)
20 X0=0:Y0=0:XMAX=0:YMAX=0:P=0:S1=0:S2=0
70 INPUT "Titre ?";T#
90 INPUT "Nombre de valeurs ?";N
100 FOR I=1 TO N
110 PRINT" Temps(";I;")-Surface(";I;")"
115 INPUT X(I),Y(I)
116 Y(I)=(100-Y(I))/100
120 NEXT I
130 INPUT " Valeurs de Z1 - Z2 - Z3 ";Z1,Z2,Z3
145 E=0
150 FOR Z=Z1 TO Z2 STEP Z3
160 S1=0:S2=0:A=0:B=0:X0=0:Y0=0:P=0
230 FOR I=1 TO N
240 Y1(I) =(1-(Y(I)))^(1-Z)-1
242 X0=X0+X(I)
244 Y0=Y0+Y1(I)
250 NEXT I
260 X0=X0/N
270 Y0=Y0/N
280 FOR I=1 TO N
290 X1(I)=X(I)-X0
300 Y1(I)=Y1(I)-Y0
310 P(I)=X1(I)*Y1(I)
320 NEXT I
330 FOR I= 1 TO N
340 P=P+P(I)
350 S1=X1(I)^2+S1
360 S2=Y1(I)^2+S2
370 NEXT I
375 E=E+1
```

```
380 A(E)=P/S1
390 R(E)=P/SQR(S1*S2)
400 PRINT E,R(E)
410 Q(E)=Z
420 NEXT Z
440 PRINT "Numero de la courbe ?"
450 INPUT H
460 A=A(H)
470 R=R(H)
480 Q=Q(H)
491 LPRINT
492 LPRINT
493 LPRINT T#
494 LPRINT
495 LPRINT "Z=",Q
496 LPRINT
497 LPRINT "Puissance =",INT(100*(1/(1-Q)))/100
498 LPRINT
500 LPRINT "A = ",INT(1000*A)/1000
510 LPRINT
520 LPRINT " Correlation =",INT(R*10000)/10000
530 LPRINT
550 REM: trace d'une courbe
555 YMAX=1
556 XMAX=4
560 CLS
570 CALL MOVETO(25,275)
580 CALL LINETO(445,275)
590 CALL MOVETO(25,275)
600 CALL LINETO(25,25)
610 FOR I=1 TO 4
620 CALL MOVETO(25+105*I,273)
630 CALL LINETO(25+105*I,277)
631 CALL MOVETO(25+105*I,285)
640 NEXT I
650 FOR I=1 TO 10
660 CALL MOVETO(23,275-25*I)
670 CALL LINETO(27,275-25*I)
672 CALL MOVETO(10,275-25*I)
680 NEXT I
690 CALL PENSIZE(3,3)
700 FOR I=1 TO N
710 PSET(25+(420/XMAX)*X(I),25+(Y(I)/(YMAX/250)))
720 NEXT I
730 CALL PENSIZE(1,1)
740 CALL MOVETO(25,25)
750 FOR I=1 TO 420
760 CALL LINETO(25+I,(((1-(1+(A*(1/(420/XMAX))))^(1/(1-Q))))*(250/YMAX))+25)
770 NEXT I
771 PRINT T#
772 IF COPIE=1 THEN GOTO 780
775 INPUT "Copie de l'ecran ";W#
776 IF W#="n" THEN GOTO 790
777 COPIE=1
778 GOTO 550
780 LCOPY
790 INPUT "autre calcul";W#
800 IF W#="c" THEN GOTO 130
850 PRINT "Calcul de la derivee"
860 PRINT
870 INPUT "Surface S choisie";S
880 V=(((100*A)/(1-Q))*(S/100))^Q
900 PRINT "Vitesse:"
910 PRINT -V
920 GOTO 860
930 END
```

Annexe IV

PROGRAMME "BASIC" PERMETTANT DE CALCULER LES COEFFICIENTS α ET β

Connaissant les différents couples expérimentaux vitesse-pression (V,P),
ce programme permet de déterminer la valeur optimale du coefficient γ tel que :

$$V = K P^{\gamma}$$

```
10 DIM X(20),Y(20),P(20),X1(20),Y1(20)
20 INPUT "Nombre de valeurs ?";N
30 FOR I=1 TO N
40 PRINT "pression(";I;")-vitesse(";I;")"
50 INPUT X(I)
60 INPUT Y(I)
70 NEXT I
80 S1=0:S2=0:A=0:X0=0:Y0=0:P=0
90 FOR I=1 TO N
100 X1(I)=LOG(X(I))
110 Y1(I)=LOG(Y(I))
120 NEXT I
130 FOR I=1 TO N
140 X0=X0+X1(I)
150 Y0=Y0+Y1(I)
160 NEXT I
170 X0=X0/N
180 Y0=Y0/N
190 FOR I=1 TO N
200 X1(I)=X1(I)-X0
210 Y1(I)=Y1(I)-Y0
220 P(I)=X1(I)*Y1(I)
230 NEXT I
240 FOR I=1 TO N
250 P=P+P(I)
260 S1=X1(I)^2+S1
270 S2=Y1(I)^2+S2
280 NEXT I
290 A=P/S1
300 R=P/SQR(S1*S2)
310 H=1/A
330 PRINT "facteur de puissance de la pression:"
340 PRINT A
360 PRINT "c'est a dire 1 sur"
370 PRINT H
390 PRINT "coeff de correlation:"
400 PRINT R
401 PRINT
402 PRINT
403 PRINT
410 END
```


AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 15 Titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . M. BILLY, Professeur
- . L. BONNETAIN, Professeur

Monsieur HEBRARD Jean-Luc

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de L'ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE, spécialité "Génie des procédés".

Fait à Grenoble, le 25 novembre 1987

Le Président de l'E.M.S.E.



Le Président de l'INP-G
Georges LESPINARD
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble
P.O. le Vice-Président.

Nom : HEBRARD Jean-Luc

Titre de la thèse : Evolution thermique des poudres de dioxyde de titane anatase de grande surface spécifique.

Spécialité : GENIE DES PROCÉDES

MOTS CLEFS :

- Dioxyde de titane
- Anatase
- Surface spécifique
- Frittage
- Grossissement de grains
- Cinétique
- Vapeur d'eau
- Groupements hydroxyles
- Transformation de phase
- Dopage

RESUME :

Le chauffage de la poudre de dioxyde de titane anatase de haute surface spécifique produit deux phénomènes exothermiques irréversibles :

- une chute de la surface spécifique de l'anatase (sans changement de phase), observée en fonction du temps de calcination à 575°C,
- la transformation de phase anatase-rutile, observée en fonction du temps de calcination à une température supérieure à 620°C.

L'addition d'éléments cationiques étrangers, ou la présence de vapeur d'eau ou d'oxygène, modifie les vitesses d'évolution de ces phénomènes. En particulier, la présence de vapeur d'eau accélère la chute de surface spécifique de l'anatase.

La modélisation de la réduction de surface permet, en se plaçant dans l'hypothèse des régimes purs, de prévoir l'influence théorique des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène sur la cinétique de ce phénomène de frittage, et ce, sans aucune hypothèse sur la géométrie des grains élémentaires d'anatase.

La comparaison des vitesses expérimentales de chute de surface spécifique, à degré d'avancement constant, effectuée sur des courbes cinétiques issues de calcination d'anatase pure sous atmosphère contrôlée (vapeur d'eau et oxygène), montre que la vitesse de réaction V peut s'écrire :

$$V = K_V P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/2}$$

La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux indique que l'on est probablement en régime pur d'une réaction élémentaire de diffusion d'ions hydroxyles à la surface de l'anatase.