

CHAPITRE 4 :

CHUTE DE LA SURFACE MICROPOREUSE

Dans cette partie sont d'abord décrits les résultats expérimentaux obtenus concernant la perte de microporosité. L'ensemble de ces résultats ainsi qu'une étude thermodynamique de l'équilibre de l'oxyde de cérium avec de la vapeur d'eau permettra ensuite de proposer un mécanisme possible de cette chute de surface par disparition des micropores.

I. Résultats expérimentaux

I.1. Courbes de chute de surfaces microporeuses

Des échantillons d'oxyde de cérium dopés ou non dopés sont calcinés sous atmosphère contrôlée, dans les conditions précisées en Annexe 1, pendant des durées variant de une à huit heures. Les surfaces microporeuses de ces échantillons sont estimées par la différence $S_{BET}-S_{RX}$, la surface S_{BET} étant la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. (Cf. Annexe 2) et la surface S_{RX} , la surface calculée au moyen des diamètres de cristallites des échantillons (Cf. Chapitre 3).

Les produits étudiés sont les suivants :

- le produit initial
- la cérine dopée par des anions à partir d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de tétraéthylammonium
- la cérine dopée par des cations à partir de nitrate de lanthane, nitrate d'aluminium ou de silicate de tétraéthylammonium.

Les anions sont introduits à des teneurs de 10 à 12 % par atome de cérium, celle des cations étant de 2 %. Lors de l'introduction des cations par des sels métalliques, la teneur en anion est également ajustée à 10 ou 12 %. Les procédures de dopage seront décrites de façon détaillée et leurs efficacités seront discutées ultérieurement (Cf. Chapitre 5.I.).

I.1.1. Effet des anions

La figure 4.1a. montre que seuls les chlorures (Courbe 3) ont un effet sur la perte de microporosité, cet effet étant accélérateur. Les cations envisagés dans cette étude ne sont pas introduits sous forme de sel de chlorure. L'étude des effets de ces cations n'est donc pas gênée par la présence des anions.

I.1.2. Effet des cations

Il apparaît sur la figure 4.1b. que les ions Al^{3+} et Si^{4+} (Courbes 3 et 4) ont un effet ralentisseur sur la perte de microporosité alors que le lanthane est sans effet (Courbe 2).

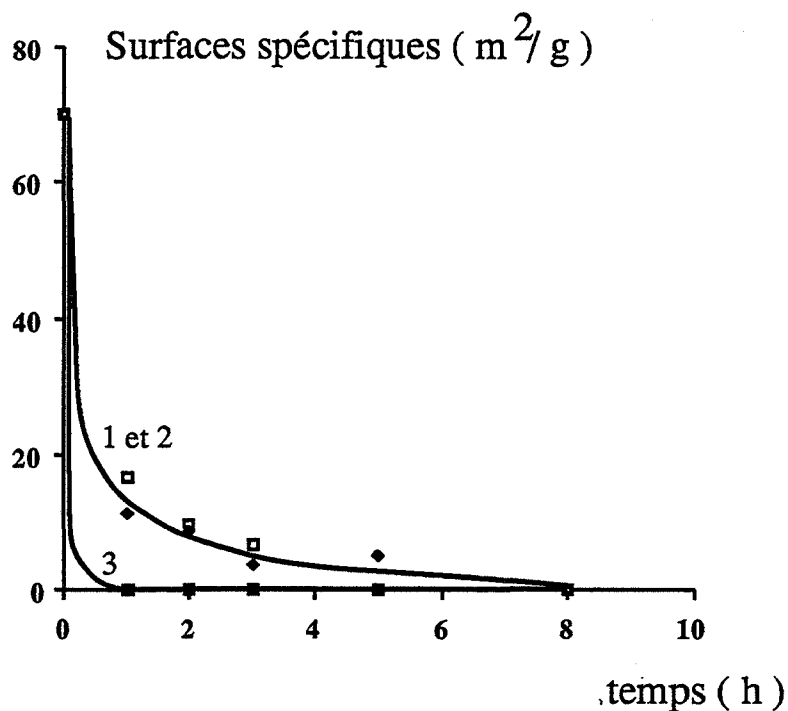


Figure 4.1a. :

Effet des anions sur la chute de surface microporeuse. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement au produit initial (1), au produit dopé par de l'acide nitrique (2) et au produit dopé par de l'acide chlorhydrique (3). Les échantillons sont calcinés sous 267 Pa d'oxygène et 133 Pa de vapeur d'eau.

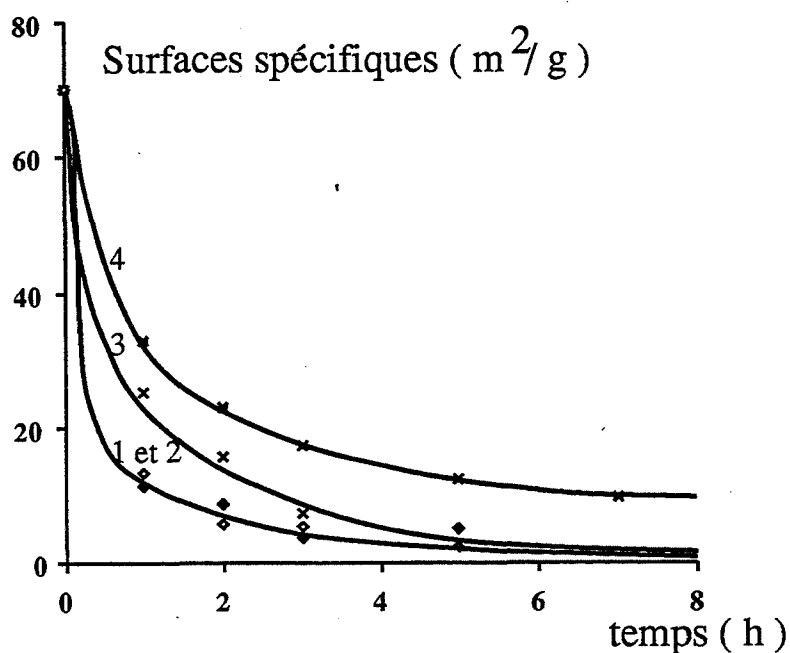


Figure 4.1b. :

Effet des cations sur la chute de surface microporeuse. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement au produit dopé par de l'acide nitrique (1), du lanthane (2), de l'aluminium (3) et du silicium (4). Les échantillons sont calcinés sous 267 Pa d'oxygène et 133 Pa de vapeur d'eau.

1.1.3. Effet de la vapeur d'eau et de l'oxygène

Dans le cas des produits dopés par des ions Al^{3+} et Si^{4+} , une augmentation de la pression de vapeur d'eau accélère la chute de surface microporeuse comme le montrent les figures 4.2a. et 4.2b. Par contre, une variation de pression de vapeur d'eau ne modifie pas significativement la perte de microporosité du produit initial et des produits dopés par de l'acide nitrique ou du nitrate de lanthane (Figures 4.3a., 4.3b. et 4.3c.). Aucun effet de la pression d'oxygène n'est de plus observé ni sur le produit initial, ni sur le produit dopé aux cations Si^{4+} (Figures 4.4a. et 4.4b.).

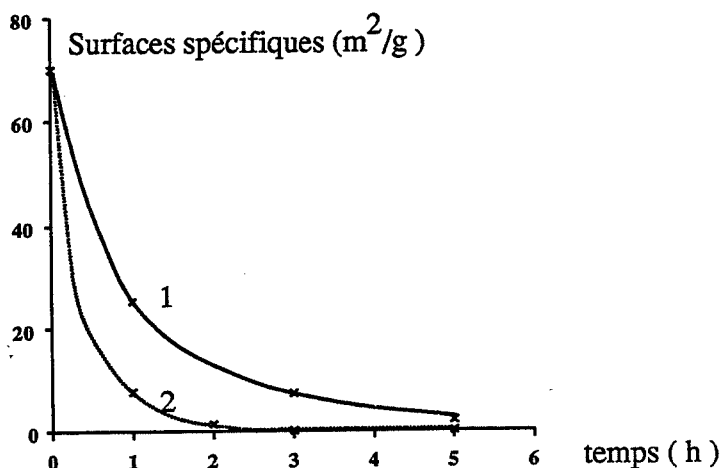


Figure 4.2a.

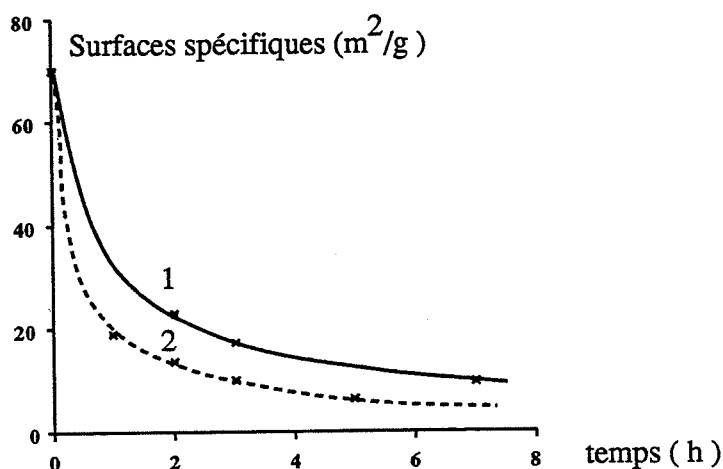


Figure 4.2b.

Figures 4.2a. et 4.2b. :

Effet de la vapeur d'eau sur la chute de surface microporeuse du produit dopé par l'aluminium (Figure 4.2a.) et par du silicium (Figure 4.2b.). Les échantillons dopés par l'aluminium sont calcinés sous 267 Pa d'oxygène et respectivement 133 et 3333 Pa de vapeur d'eau pour les courbes (1) et (2). Les échantillons dopés par du silicium ont été calcinés sous 267 Pa d'oxygène et respectivement 133 et 2133 Pa de vapeur d'eau pour les courbes (1) et (2).

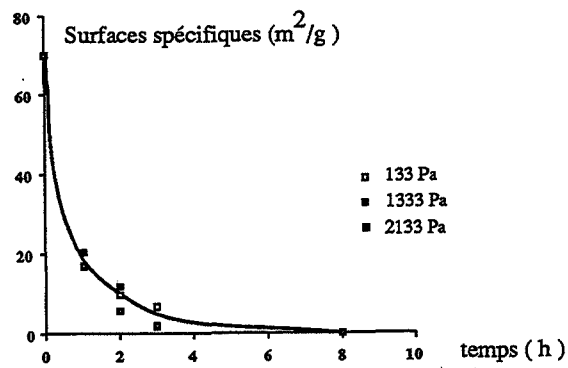


Figure 4.3a.

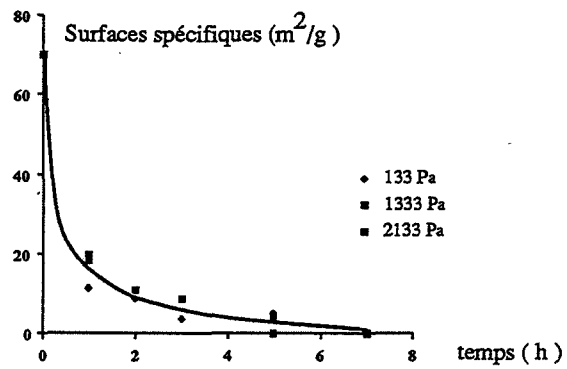


Figure 4.3b.

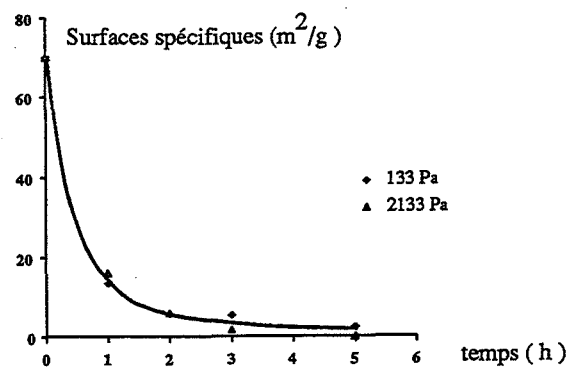


Figure 4.3c.

Figures 4.3a., 4.3b. et 4.3c. :
Effet de la vapeur d'eau sur la chute de surface microporeuse du produit initial (a), du produit dopé par de l'acide nitrique (b) et du produit dopé par du nitrate de lanthane (c).

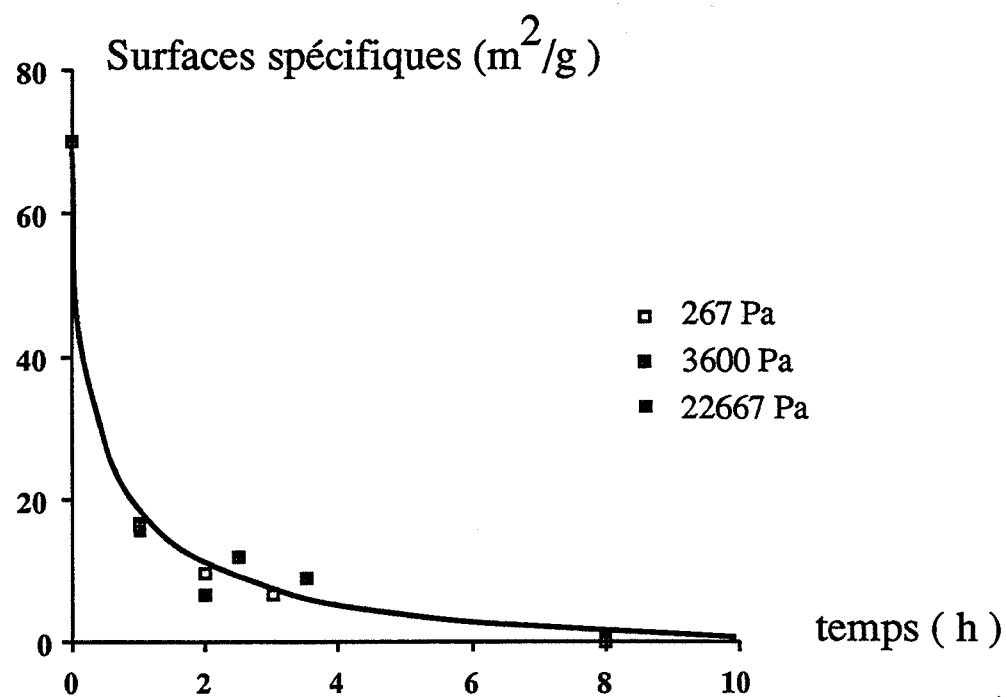


Figure 4.4a.

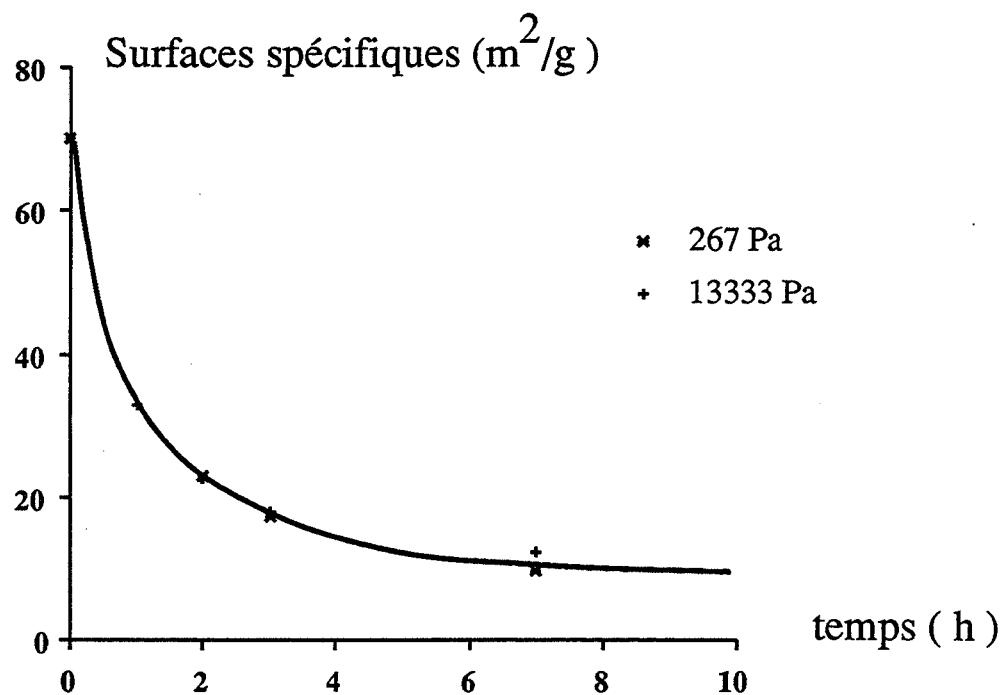


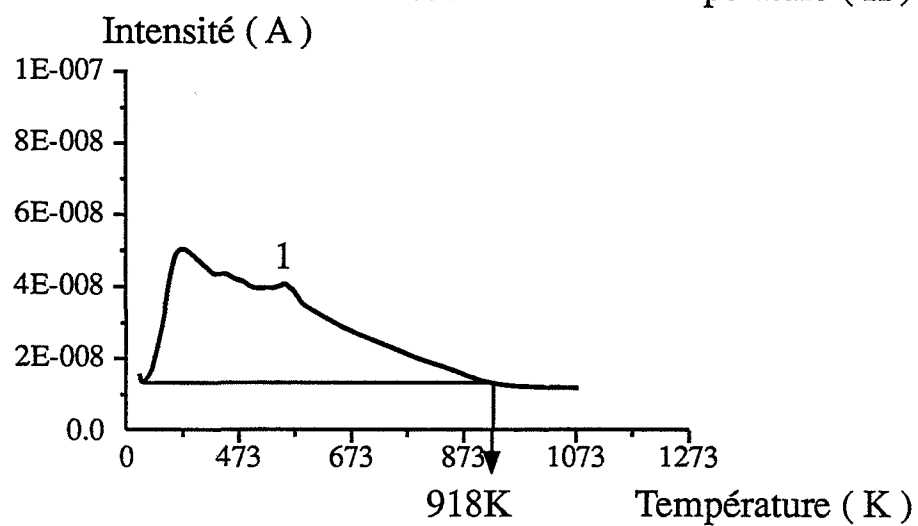
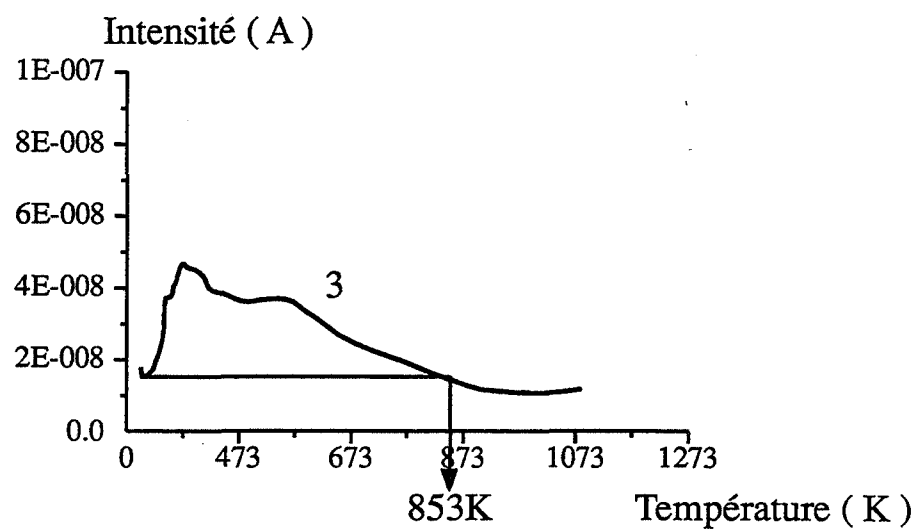
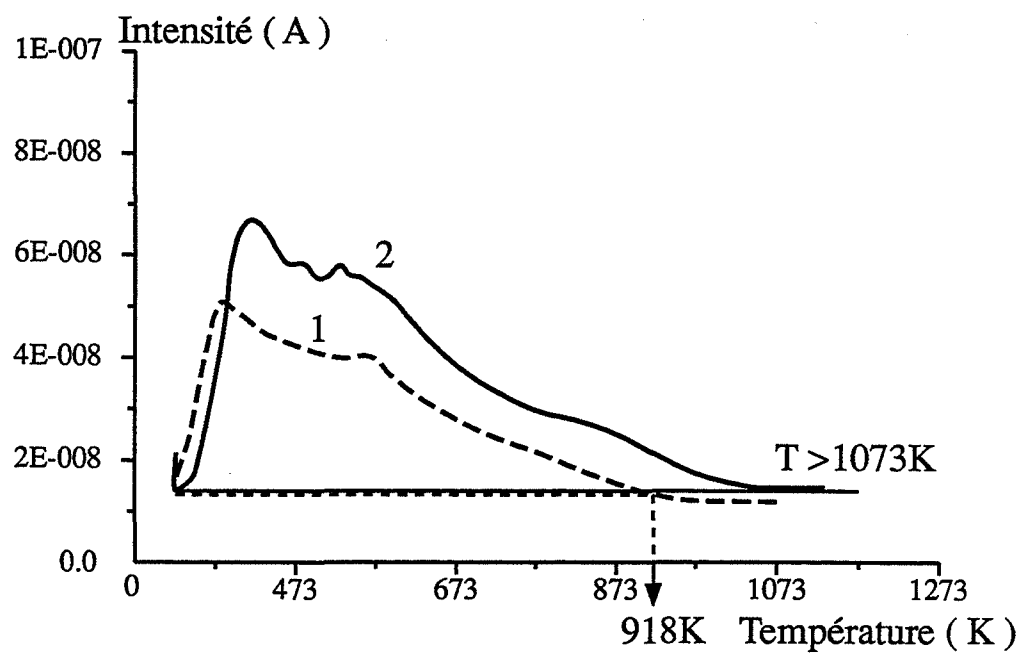
Figure 4.4b.

Figures 4.4a. et 4.4b. :
Effet de la pression d'oxygène sur la chute de surface microporeuse du produit initial (a) et du produit dopé par du silicium (b).

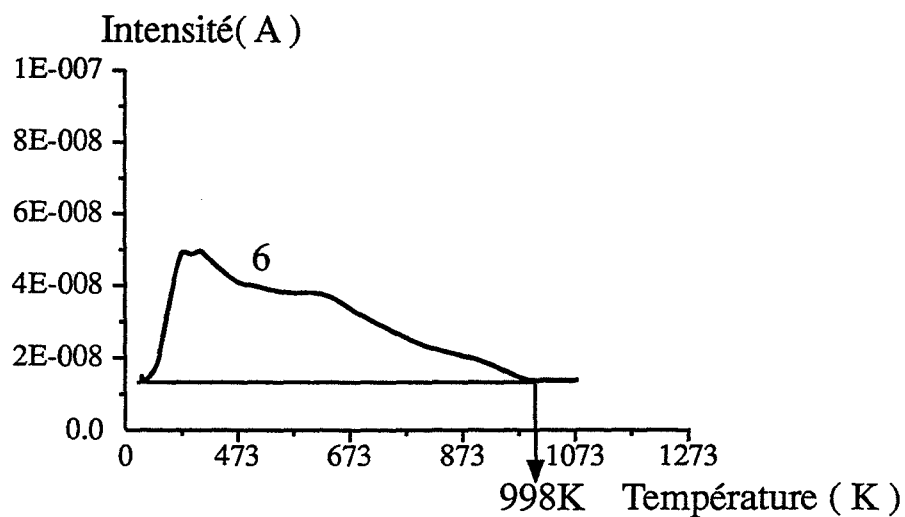
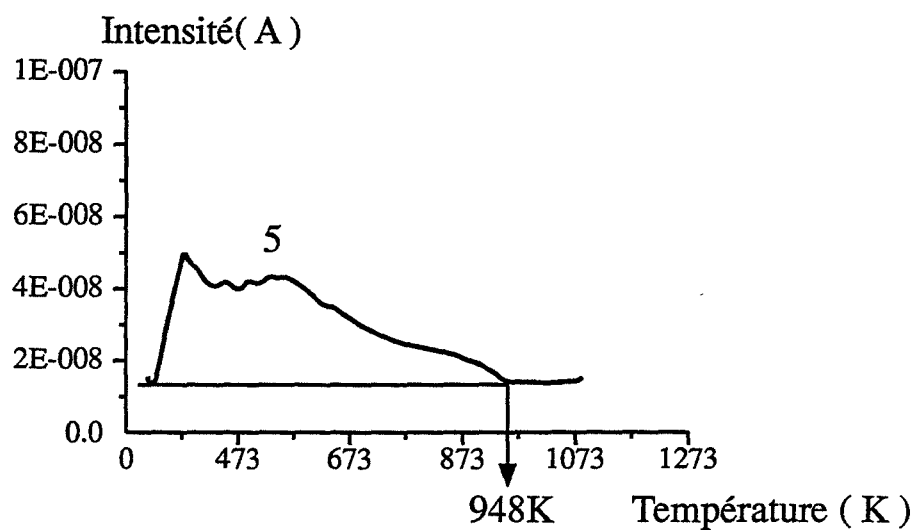
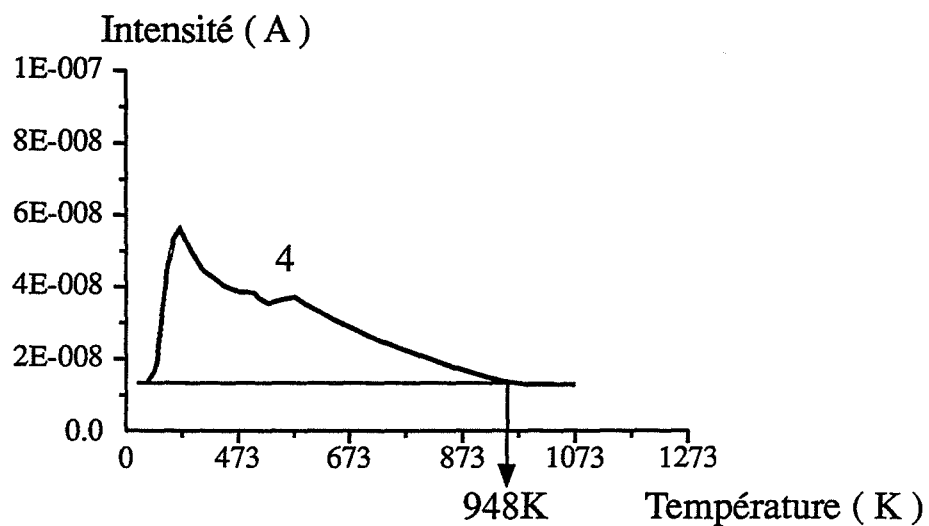
I.2. Thermodésorption

Des thermodésorptions sont effectuées sur les produits dopés selon la procédure décrite en annexe 1 pour suivre les quantités d'eau désorbées en fonction de la température. Les spectres 1, 2, 3, 4, 5, 6 des figures 4.5a. et 4.5b. sont les spectres de thermodésorption de l'eau obtenus respectivement pour les produits dopés par de l'acide nitrique, par les ions Al^{3+} , pour le produit initial et les produits dopés par les ions La^{3+} , Nd^{3+} et Si^{4+} . Pour chacun de ces spectres, nous avons regardé à partir de quelle température T , la quantité d'eau désorbée n'est plus significative, c'est-à-dire la valeur de la température pour laquelle cette quantité d'eau devient égale à la teneur résiduelle en eau dans l'enceinte après le dégazage du produit à 298 K. Ceci permet de plus, comme nous le montrent les spectres 1 et 2 de la figure 4.5a. pour les produits dopés par des ions Al^{3+} et par de l'acide nitrique, de comparer les températures T obtenues pour ces différents produits.

Nous observons que le départ d'eau se poursuit jusqu'à des températures élevées, de l'ordre de 1000 K dans le cas des produits dopés par les ions Al^{3+} (Spectre 2) et les ions Si^{4+} (Spectre 6). Ceci n'est pas le cas de tous les autres produits (Spectres 1, 3, 4 et 5), pour lesquels la quantité d'eau détectée n'est plus significative dès 900 K en moyenne.



Figures 4.5a.



Figures 4.5b.

Figures 4.5a. et 4.5b. :
 Spectres de thermodésorption de l'eau des produits dopés par de l'acide nitrique (1), des ions Al^{3+} (2), du produit initial (3) et des produits dopés par les ions La^{3+} (4), Nd^{3+} (5) et Si^{4+} (6).

I.3. Equilibre avec la vapeur d'eau à des températures inférieures à 473 K

I.3.1. Modèles thermodynamiques de fixation des molécules d'eau

I.3.1.1. Modèle à un type de site

Le modèle a été utilisé antérieurement par d'autres auteurs (Réf. 4.1 et 4.2) pour caractériser l'eau contenue dans des hydrates ou des zéolithes, et par conséquent localisée sur des sites cristallographiques du réseau.

Soient "s", les sites du solide où la molécule d'eau peut se fixer.

L'équilibre entre l'eau et le solide s'écrit alors :



Si n est le nombre total de sites, ϵ le nombre de moles d'eau fixées par moles de solide et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression de vapeur d'eau, la constante K (T) de l'équilibre (E4.1.) s'écrit :

$$K(T) = \frac{P(n - \epsilon)}{\epsilon} \quad (\text{E4.2.})$$

Cette expression (E4.2.) de K (T) peut également se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\epsilon(P, T)} = \frac{K(T)}{n} \frac{1}{P} + \frac{1}{n} \quad (\text{E4.3.})$$

L'inverse de la quantité d'eau fixée à une température T donnée est donc une fonction affine de l'inverse de la pression de vapeur d'eau P. Ceci permet de vérifier aisément si le modèle convient pour décrire la fixation d'eau sur le solide envisagé. Si c'est le cas, les grandeurs n et K (T) sont déterminées à partir de l'isotherme $\epsilon(P, T)$. La valeur de l'enthalpie de fixation ΔH° des molécules d'eau sur les sites s s'obtient en établissant plusieurs isothermes $\epsilon(P, T)$ à différentes températures T. L'exploitation des isothermes $\epsilon(P, T)$ de fixation de molécules d'eau permet donc de caractériser les interactions entre le solide et la vapeur d'eau au moyen des deux grandeurs n et ΔH qui sont respectivement le nombre total de sites où la molécule d'eau peut se fixer et l'enthalpie de fixation de l'eau.

I.3.1.2. Modèle à deux types de sites

La variation linéaire de $1/\epsilon(P, T)$ en fonction de $1/P$ n'est observée que s'il n'existe qu'un seul type de site où la molécule d'eau puisse se fixer. Lorsque deux types de sites s_1 et s_2 coexistent, les deux équilibres (E4.4.) et (E4.5.) donnent l'expression (E4.6.) du nombre total $\epsilon(P, T)$ de moles d'eau fixés, en fonction de la température T et de la pression P de vapeur d'eau :



$$\varepsilon (P, T) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{n_1}{1 + \frac{K_1(T)}{P}} + \frac{n_2}{1 + \frac{K_2(T)}{P}} \quad (\text{E4.6.})$$

Dans cette expression, ε_1 , n_1 , $K_1(T)$ et ε_2 , n_2 , $K_2(T)$ ont la même signification que précédemment, relativement aux sites s_1 et s_2 .

1.3.2. Résultats expérimentaux

1.3.2.1. Procédure expérimentale

Le produit initial, la cérine dopée par les ions Si^{4+} ainsi que la cérine calcinée pendant huit heures à 943 K (produit calciné) sont les trois produits sur lesquels sont établis les isothermes $\varepsilon (P, T)$. Les surfaces totales (Cf. Chapitre 3) de ces trois produits sont de 130 m^2/g pour le produit initial et le produit dopé par du silicium Si^{4+} et de 35 m^2/g pour le produit calciné à 943 K, leurs surfaces microporeuses étant de 70,70 et 0 m^2/g , respectivement. Les quantités $\varepsilon (P, T)$ sont déterminées à l'aide d'une thermobalance selon la procédure détaillée en annexe 1. Les isothermes obtenues sont celles représentées sur la figure 4.6 pour le produit de départ, 4.7 pour le produit dopé par les ions Si^{4+} et 4.8 pour le produit calciné, les indices a, b, c, d correspondant aux températures de 373, 398, 423 et 473 K pour le produit de départ et le produit calciné et aux températures de 394, 413 et 442 K pour le produit dopé par du silicium Si^{4+} . De façon à vérifier que les quantités $\varepsilon (P, T)$ sont effectivement les quantités d'eau fixées à l'équilibre, les isothermes sont établies en incrémentant ou en décrémentant les valeurs de pression d'équilibre. Les deux courbes obtenues se superposant, les valeurs de $\varepsilon (P, T)$ sont effectivement mesurées à l'équilibre.

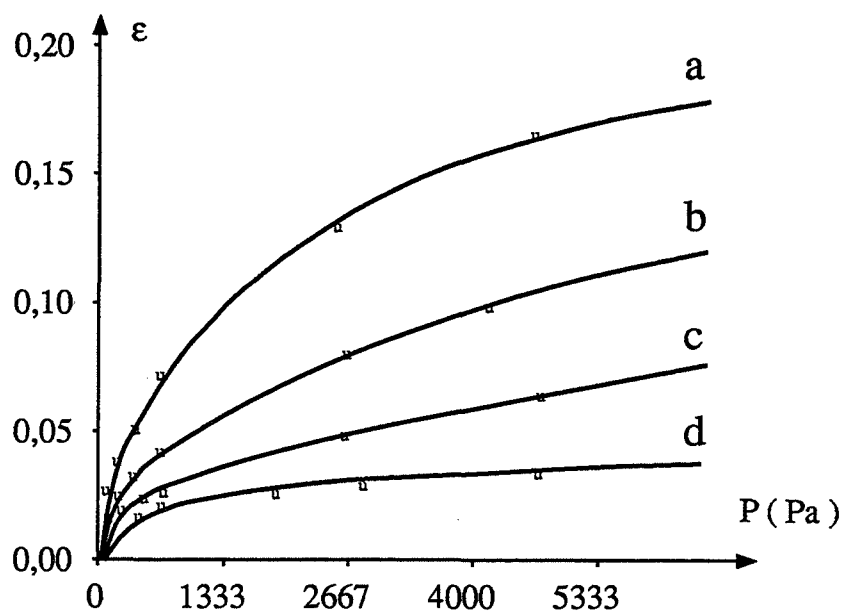


Figure 4.6.

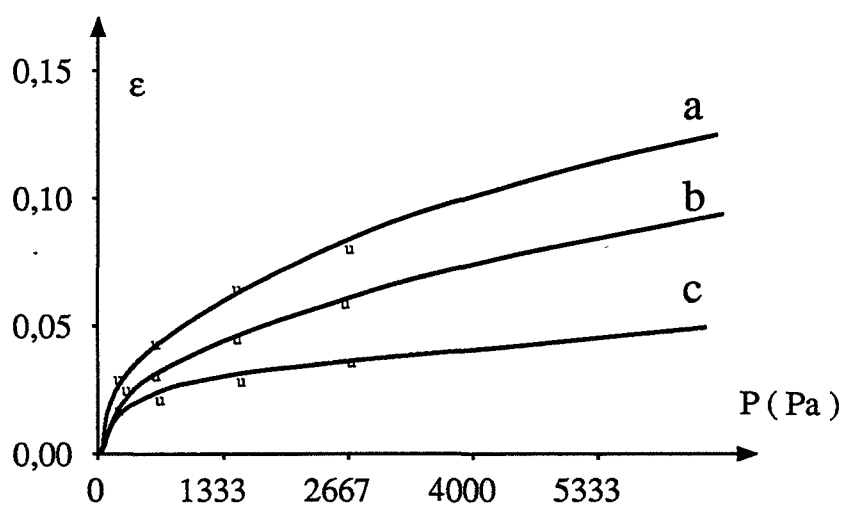


Figure 4.7.

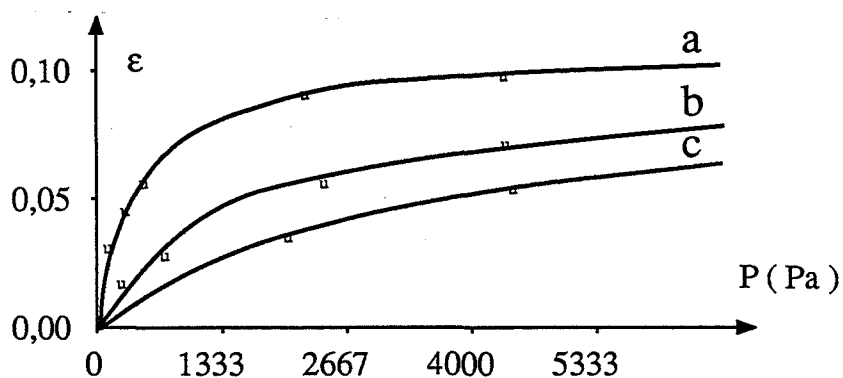


Figure 4.8.

Figures 4.6., 4.7. et 4.8. :
 Courbes expérimentales du nombre de molécules d'eau fixées par mole
 d'oxyde de cérium en fonction de la pression P de vapeur d'eau pour le
 produit initial (4.6.), le produit dopé par les ions Si^{4+} (4.7.) et le
 produit calciné (4.8.).

1.3.2.2. Exploitation des isothermes de fixation d'eau : calcul des nombres de sites et des constantes d'équilibre

1.3.2.2.1. Modèle à un type de site

La figure 4.9 est la représentation expérimentale de $1/\epsilon$ en fonction de $1/P$ pour le produit de départ (a) et le produit calciné à 943 K (b).

Seul l'échantillon calciné permet d'obtenir une variation linéaire de $1/\epsilon$ en fonction de $1/P$. Le nombre de sites moyen est de 0,05. Les valeurs de K (T) sont indiquées dans le tableau 4.1. Le modèle à un type de site n'est donc pas adapté pour décrire la fixation de l'eau sur le produit de départ.

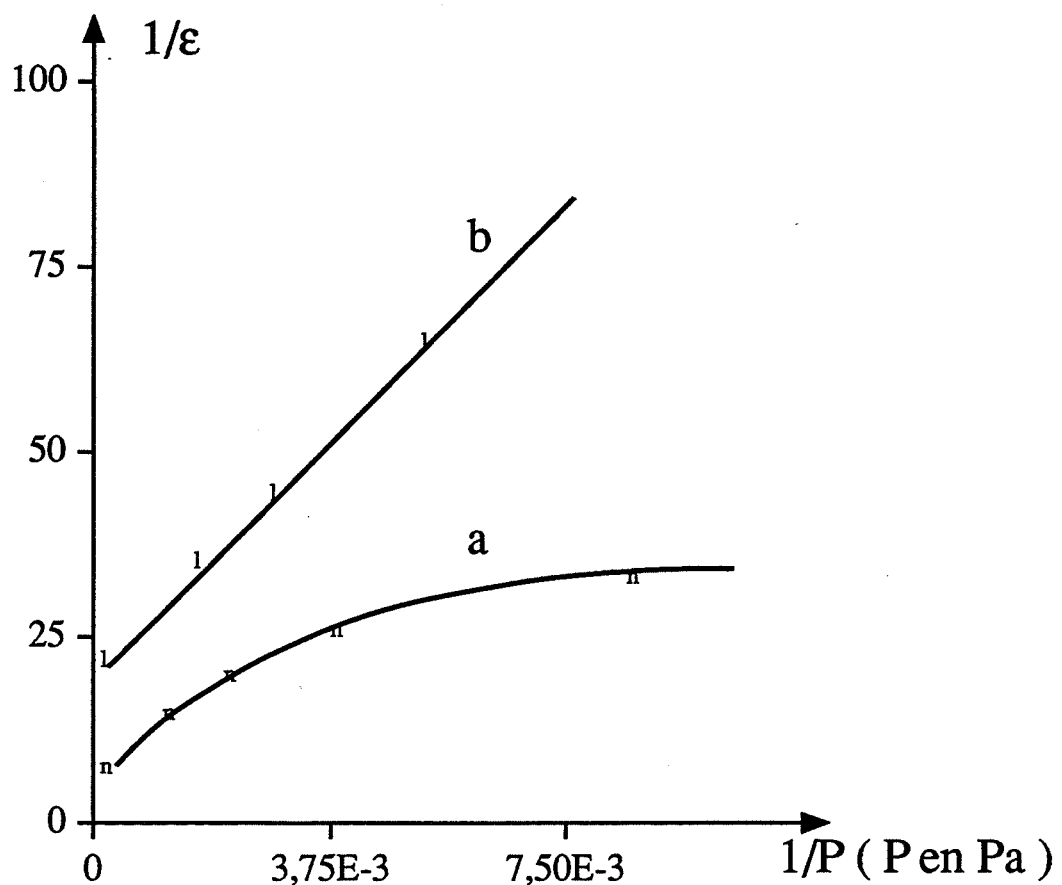


Figure 4.9. :

Courbes $1/\epsilon$ en fonction de $1/P$ pour le produit initial (a) et le produit calciné (b).

Température	K (T)
373 K	$3,910^{-3}$
398 K	$1,810^{-2}$
423 K	$3,310^{-2}$

Tableau 4.1. :
Valeur de la constante d'équilibre K (T) avec l'eau du produit calciné 8 heures à 943 K.

I.3.2.2.2. Modèle à deux types de sites

Le modèle à deux types de sites conviendra s'il est possible à partir des isothermes expérimentales de déterminer les valeurs de n_1 et n_2 qui soient les mêmes pour toutes les isothermes et des valeurs de K_1 (T) et de K_2 (T) qui augmentent avec la température. En effet, la réaction de désorption de l'eau est endothermique.

- isotherme obtenue à 473 K (Figure 4.6, courbe d)

Sur cette isotherme expérimentale, il apparaît que ε varie linéairement avec P pour les pressions élevées. Ceci peut être décrit par l'expression (E4.7.), qui est en fait une approximation de l'expression générale (E4.6.), en faisant les hypothèses (H4.7.) :

$$\varepsilon \approx \frac{n_1}{K_1} P + n_2 \quad (\text{E4.7.})$$

$$\left(\frac{K_1}{P} \gg 1 \quad \text{et} \quad \frac{K_2}{P} \ll 1 \quad \text{à P élevée} \right) \quad (\text{H4.7.})$$

Cette expression (E4.7.) permet de déterminer n_1/K_1 et n_2 .

A faible pression, la même isotherme n'est plus linéaire en fonction de P et peut être approximée par la relation (E4.8) suivante :

$$\varepsilon \approx \frac{n_1}{K_1} P + \frac{n_2}{1 + \frac{K_2}{P}} \quad (\text{E4.8.})$$

Cette relation pour être un cas particulier de l'équation générale (E4.5.) suppose que les hypothèses (H4.8.) soient vérifiées :

$$\left(\begin{array}{l} \frac{K_1}{P} \gg 1 \\ \frac{K_2}{P} \approx 1 \end{array} \right. \quad \text{à P faible} \quad (H4.8.)$$

En utilisant la valeur de n_1/K_1 obtenue précédemment, l'expression (E4.8.) permet de déterminer n_2 et K_2 .

Les valeurs numériques de n_1/K_1 , n_2 et K_2 obtenues sont reportées dans le tableau 4.2. aux colonnes a. Les valeurs de n_2 déterminées à l'aide de l'équation (E4.7.) ou (E4.8.) sont en bon accord (0,020 et 0,021).

- isothermes à 373 K, 398 K et 423 K (Figures 4.6a., 4.6b. et 4.6c.)

La forme des courbes expérimentales ne permet pas de faire la même hypothèse que précédemment aux pressions élevées. Ceci est probablement dû au fait que K_1/P est pour les températures considérées du même ordre de grandeur que l'unité. Considérons alors pour ces isothermes et pour les pressions élevées, la relation (E4.9.), à l'aide des hypothèses (H4.9.) suivantes :

$$\varepsilon = \frac{n_1}{\frac{K_1}{P} + 1} + n_2 \quad (E4.9.)$$

avec :

$$\left(\begin{array}{l} \frac{K_1}{P} \sim 1 \\ \frac{K_2}{P} \ll 1 \end{array} \right. \quad \text{à P élevée} \quad (H4.9.)$$

Les valeurs de K_1 et n_1 peuvent être calculées à partir de cette équation (E4.9.) en considérant la relation linéaire entre $(\varepsilon - n_2)^{-1}$ et $1/P$, la valeur de n_2 ayant été obtenue précédemment.

Pour des pressions plus faibles, K_2/P peut devenir du même ordre de grandeur que l'unité (H4.10.). L'expression générale (E4.6.) doit donc être utilisée si l'hypothèse (H4.10.) est vérifiée :

$$\varepsilon = \frac{\frac{n_1}{K_1(T)} + 1}{\frac{P}{P} + 1} + \frac{\frac{n_2}{K_2(T)} + 1}{\frac{P}{P} + 1} \quad (\text{E4.6.})$$

et :

$$\left(\begin{array}{l} \frac{K_2(T)}{P} \sim 1 \\ \frac{K_1(T)}{P} \sim 1 \quad \text{à} \quad \frac{K_1(T)}{P} \gg 1 \end{array} \right. \quad \text{à pression faible} \quad (\text{H4.10.})$$

Les valeurs de K_2 et n_2 peuvent alors être calculées en utilisant la variation linéaire de :

$$\left(\varepsilon - \frac{\frac{n_1}{K_1(T)} + 1}{\frac{P}{P} + 1} \right)^{-1}$$

avec $1/P$ sachant que les valeurs de n_1 et K_1 sont connues.

Toutes les valeurs numériques ainsi obtenues sont également reportées dans le tableau 4.2. aux colonnes a.

Les valeurs de n_2 obtenues à partir de l'isotherme à 423 K et des isothermes à 373K, 398 K et 423 K concordent. De même, les valeurs de n_1 déterminées à l'aide des isothermes à 373 K, 398 K et 423 K sont en bon accord.

De plus, le tableau 4.2. indique les valeurs $K_1(T)/P$ et $K_2(T)/P$ pour des pressions faibles (133 Pa) et pour des pressions fortes (4000 Pa) pour chaque valeur de T. Ce tableau permet de vérifier que toutes les hypothèses faites pour établir les équations nécessaires aux calculs des valeurs de n_1 , n_2 , $K_1(T)$ et $K_2(T)$ sont bien valables.

TEMPERATURE	PARAMETRES											
	n ₁		n ₂		K ₁		K ₁ /P		K ₂		K ₂ /P	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	P=133Pa (c)	P=4000Pa (d)	(a)	(b)	P=133Pa (c)	P=4000Pa (d)
373 K	(E4.9.) 0,21	0,20	(E4.6.) 0,03	0,03	0,310 ⁻¹	0,210 ⁻¹	15,2 > 1	0,5 ~1	0,210 ⁻³	0,810 ⁻³	0,608 ~1	0,02 << 1
398 K	(E4.9.) 0,20	0,20	(E4.6.) 0,04	0,03	1,010 ⁻¹	0,810 ⁻¹	60,8 >> 1	2,027 ~1	1,310 ⁻³	1,310 ⁻³	0,988 ~1	0,03 << 1
423 K	(E4.9.) 0,20	0,20	(E4.6.) 0,03	0,03	2,710 ⁻¹	2,210 ⁻¹	167,2 >> 1	5,6 ~1	2,610 ⁻³	2,510 ⁻³	1,9 ~1	0,06 << 1
473 K	(E4.7.) n ₁ /K ₁ = 2,610 ⁻¹ n ₁ ?	0,20	(E4.7.) 0,020 (E4.8.) 0,021	0,03	—	12,910 ⁻¹	980 >> 1	32,7 >> 1	2,610 ⁻³	3,510 ⁻³	2,66 ~1	0,089 << 1

Tableau 4.2. :

Valeur des paramètres caractéristiques du modèle d'adsorption d'eau à deux types de sites.

- Les colonnes (a) nous donnent les valeurs de ces paramètres déterminés en utilisant des approximations (valeurs de K₁/P comparés à 1).
- Les colonnes (b) sont les valeurs obtenues avec un programme d'ajustement utilisant l'équation (E4.6.).
- Les colonnes (c) et (d) sont les valeurs de K_i/P obtenues respectivement à faible et forte pression de façon à vérifier les approximations faites.

- ajustement des valeurs de n₁, n₂, K₁ (T) et K₂ (T)

En utilisant les valeurs calculées précédemment, un programme informatique simple d'ajustement permet de recalculer une nouvelle série de valeurs de n₁, n₂, K₁ (T) et K₂ (T). Les isothermes 1 et 2 correspondant aux sites s₁ et s₂ et calculées à partir de ces valeurs sont telles que l'isotherme résultant de leur somme s'ajuste au mieux à la courbe expérimentale. Ces valeurs sont celles indiqués dans le tableau 4.2. aux colonnes b. Les figures 4.10a., 4.10b., 4.10c. et 4.10d. montrent pour chaque valeur de T l'isotherme 1 et 2, la courbe issue de leur somme ainsi que les points expérimentaux ε (P, T).

Le même procédé a été appliqué aux isothermes d'adsorption d'eau sur le produit dopé par du silicium Si⁴⁺. Les courbes obtenues sont celles des figures 4.11a., 4.11b. et 4.11c.

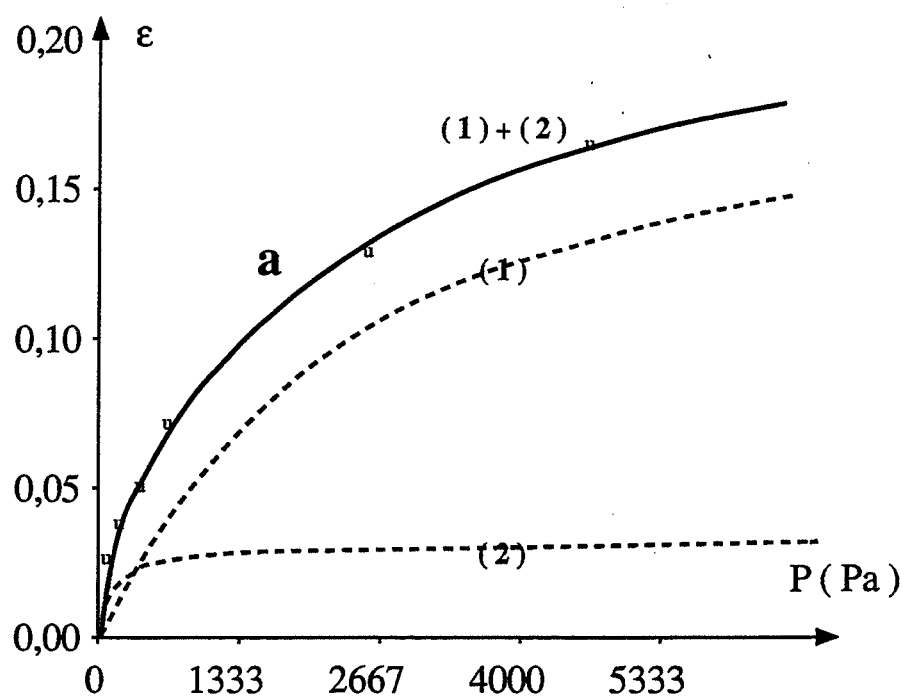


Figure 4.10a.

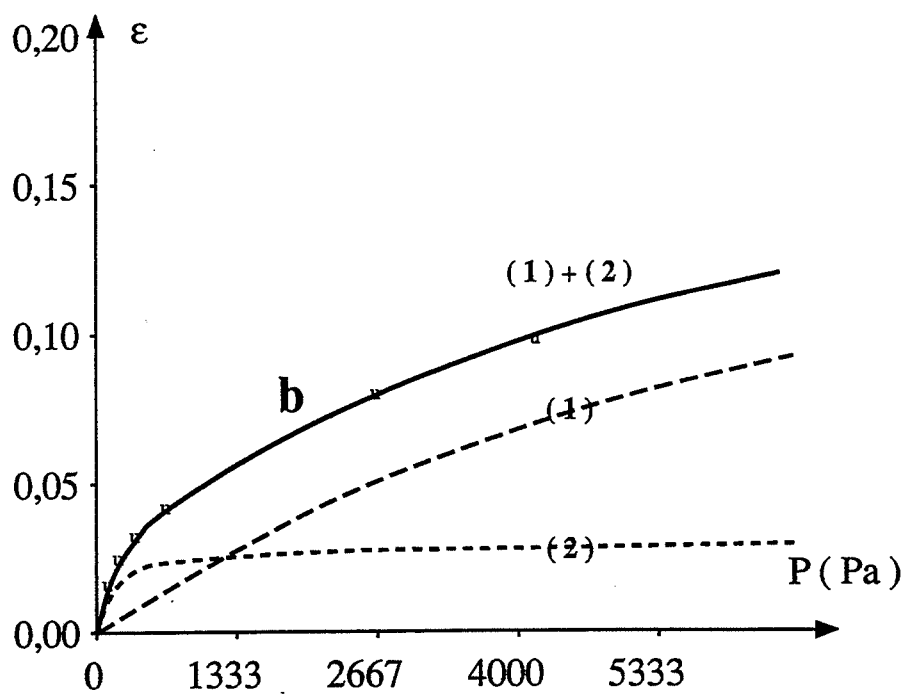


Figure 4.10b.

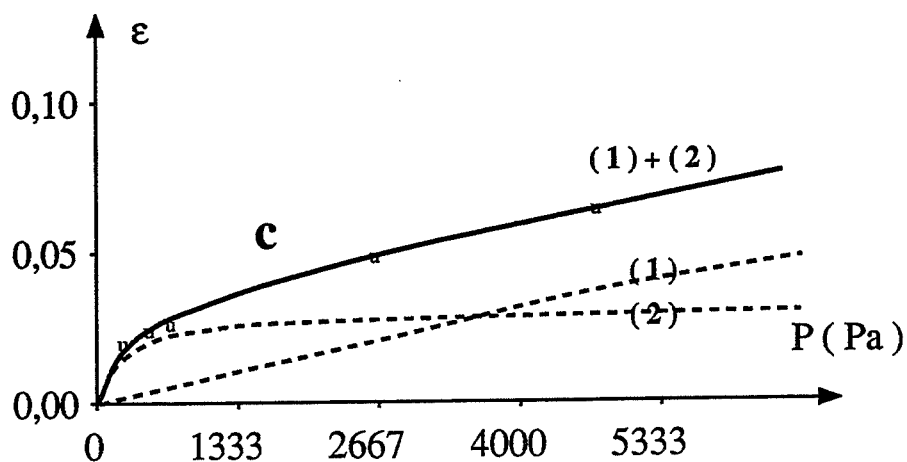


Figure 4.10c.

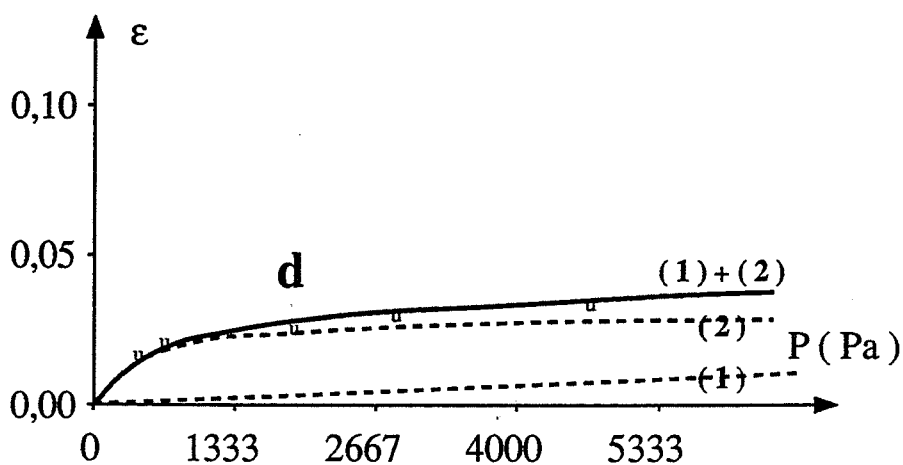


Figure 4.10d.

Figures 4.10a., 4.10b., 4.10c. et 4.10d. : Isothermes (1) et (2) de fixation des molécules d'eau sur les sites s_1 et s_2 et somme de ces deux isothermes aux températures de 373 K (a), 348 K (b), 423 K (c) et 473 K (d) pour le produit initial. Sur ces courbes sont également reportés les points expérimentaux.

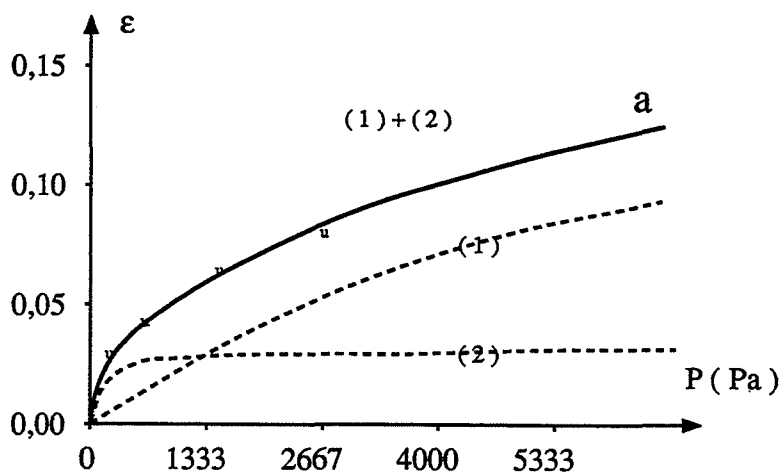


Figure 4.11a.

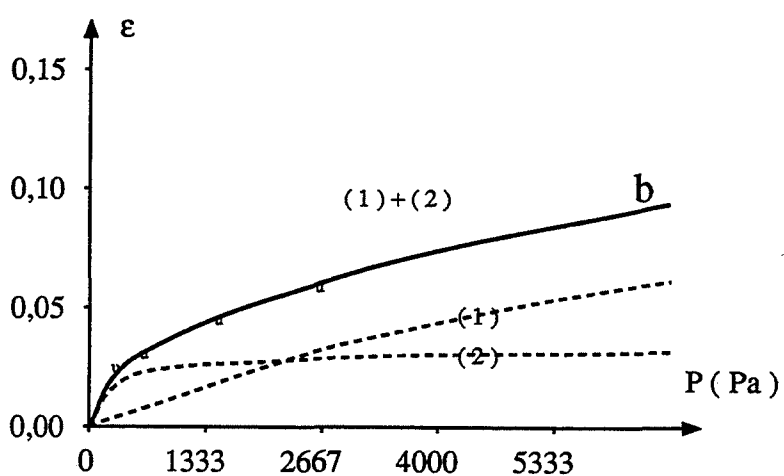


Figure 4.11b.

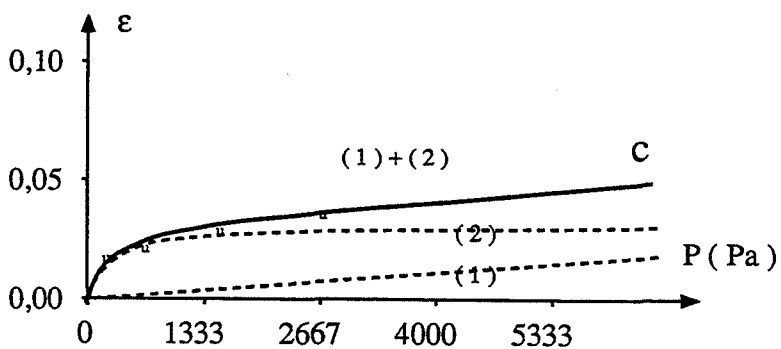


Figure 4.11c.

Figures 4.11a., 4.11b. et 4.11c. :
Isothermes (1) et (2) de fixation des molécules d'eau sur les sites s_1 et s_2 et somme des deux isothermes aux températures de 394 K, (a) 413 K (b) et 442 K (c) pour le produit dopé par des ions Si^{4+} .

Le modèle à deux types de sites rend effectivement compte de la forme des isothermes expérimentales de fixation d'eau obtenue sur le produit initial ou la cérine dopée par du silicium Si^{4+} . En effet, des valeurs de n_1 et n_2 communes à toutes les isothermes ont pu être déterminées et d'autre part les valeurs de K_1 (T) et de K_2 (T) sont croissantes avec la température.

1.3.2.3. Enthalpie de fixation des molécules d'eau

Sur les figures 4.12a., 4.12b. et 4.12c. sont représentées les variations de $\ln K$ en fonction de $1/T$ correspondant aux sites s_1 et s_2 pour la cérine non calcinée, pour la cérine dopée par du silicium et aux sites s pour la cérine calcinée à 943 K. La pente de chacune de ces droites permet de déterminer la valeur de l'enthalpie standard de fixation ΔH° , ΔH°_1 , ΔH°_2 , ΔH°_{1d} et ΔH°_{2d} des molécules d'eau respectivement fixées sur les sites s , s_1 , s_2 et les deux types de sites s_{1d} et s_{2d} du produit dopé par du silicium Si^{4+} . Les valeurs ΔH°_1 , ΔH°_2 et ΔH d'une part et ΔH_2 et ΔH_{2d} d'autre part sont très voisines (Cf. Tableau 4.3.). Les sites s , s_1 et s_{1d} sont probablement de même nature, de même que les sites s_2 et s_{2d} . Les valeurs relativement faibles de ΔH° ainsi obtenues sont une indication de la fixation d'eau moléculaire et non sous forme dissociée. Ceci était d'ailleurs à prévoir aux températures considérées.

Echantillon	Site	ΔH
Produit initial	s_1	$-59 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta H_1$
	s_2	$-23 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta H_2$
Produit dopé par Si^{4+}	s_1	$-64 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta H_{1d}$
	s_2	$-25 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta H_{2d}$
Produit calciné 5 h à 943 K	s	$-55 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta H$

Tableau 4.3. :

Tableau des valeurs des enthalpies de fixation de l'eau (en kJ.mol^{-1}).

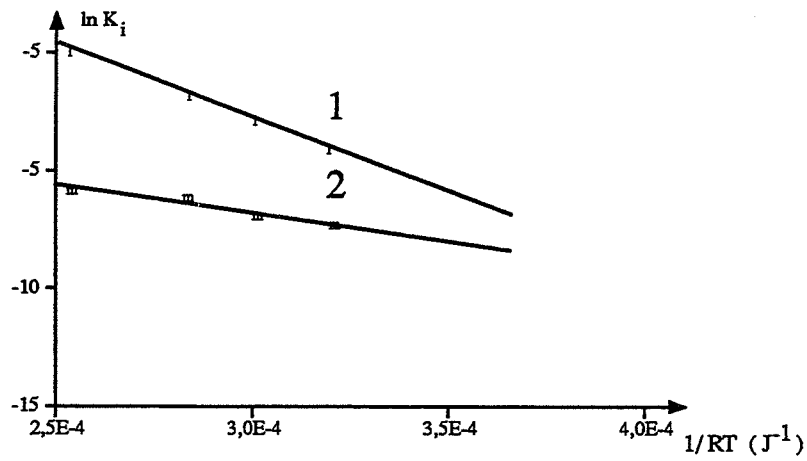


Figure 4.12a.

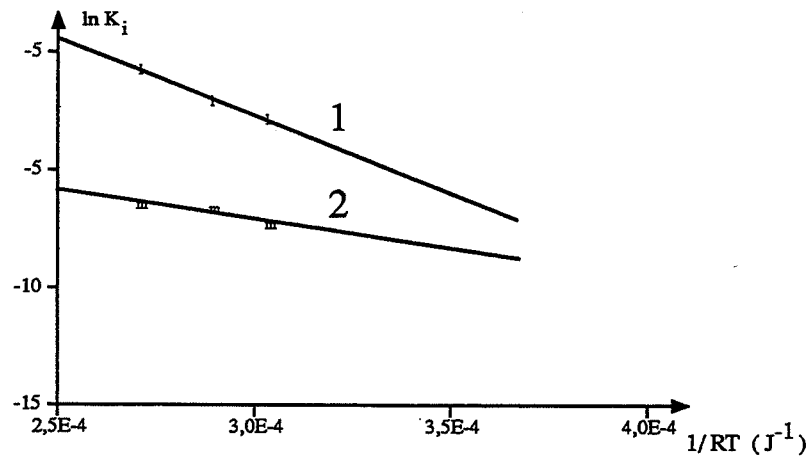


Figure 4.12b.

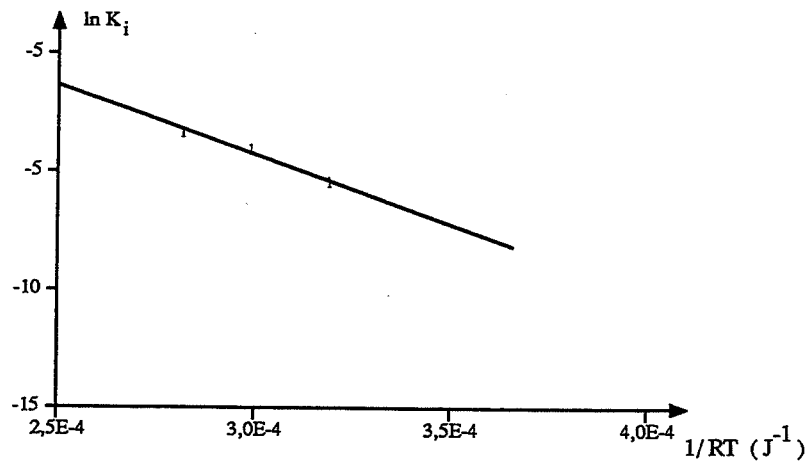


Figure 4.12c.

Figures 4.12a., 4.12b. et 4.12c. :
Variation du logarithme de la constante d'équilibre $\ln K$ avec l'inverse de la température pour le produit initial (a), le produit dopé par les ions Si^{4+} (b) et le produit calciné huit heures à 943 K.(c) Les indices 1 et 2 des courbes des figures 4.12a. et 4.12b. correspondent respectivement aux sites s_1 et s_2 .

Remarque :

Les modèles utilisés pour décrire la fixation de l'eau ne nécessitent aucune hypothèse concernant la localisation des sites, les résultats étant identiques que la fixation d'eau se fasse en volume ou en surface.

Dans le cas présent, la cérine a une structure fluorite dans laquelle il n'y a pas suffisamment de place en site interstitiel pour introduire des molécules d'eau. En effet, le rayon du site interstitiel est de 0,9 Å environ (Cf. Chapitre 2). Or, une molécule d'eau peut être représentée par une sphère de 1,5 Å de rayon (Réf. 4.3). L'eau est donc nécessairement liée dans ce cas à des sites superficiels.

II. Interprétation

II.1. Exploitation quantitative des courbes de chute de surface

La microporosité disparaît assez rapidement à 943 K (Figure 4.1.). De plus, la précision des mesures de surface microporeuse est limitée (Cf. Chapitre 3). Pratiquement, il n'est possible d'exprimer une vitesse de chute de surface à avancement constant en fonction de la pression de vapeur d'eau que dans le cas des produits dopés par Al^{3+} et Si^{4+} . Ceci peut s'expliquer par le fait que ces cations ralentissent le phénomène. Toutefois, même dans ces deux cas favorables, l'incertitude sur la loi de vitesse en fonction de la vapeur d'eau est grande. La vitesse à avancement constant comme le montrent les figures 4.13a. et 4.13b. peut s'exprimer alors selon :

$$v_s = k_s P_{\text{H}_2\text{O}}^n \quad (\text{E4.11.})$$

avec $0,5 < n < 1$.

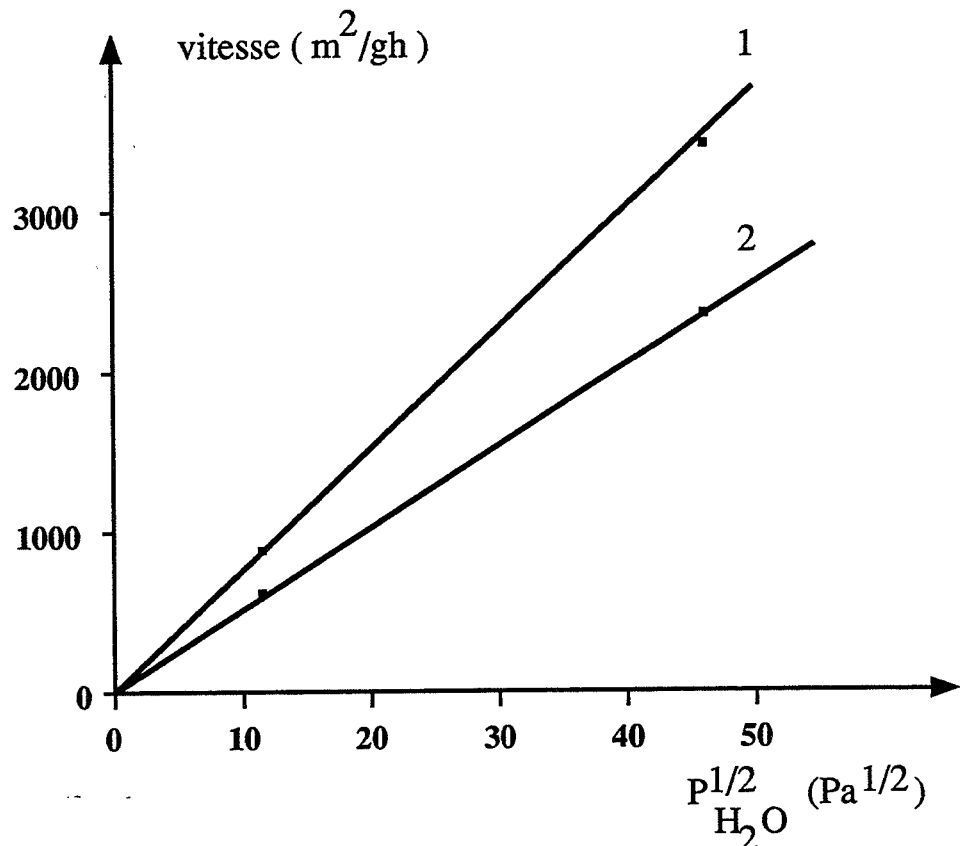


Figure 4.13a.

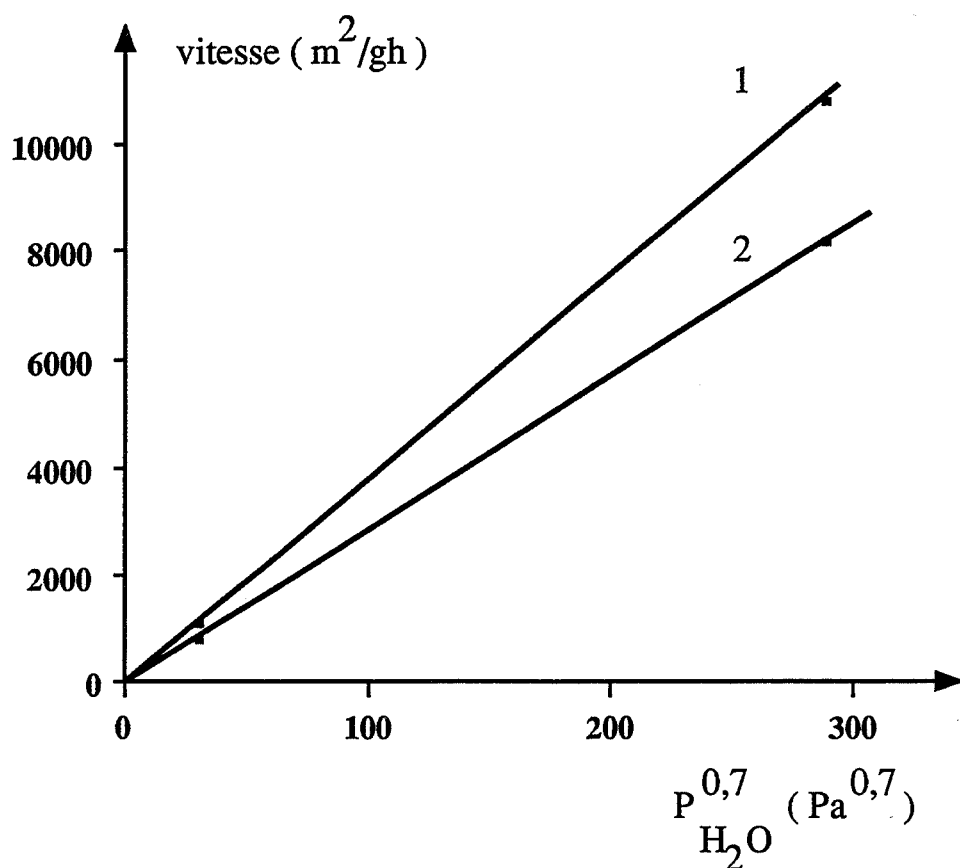


Figure 4.13b.

Figures 4.13a. et 4.13b. :

Vitesse de chute de surface microporeuse en fonction de la pression de vapeur d'eau élevée à la puissance 1/2 pour le produit dopé par les ions Si^{4+} (a) et à la puissance 0,7 pour les produits dopés par les ions Al^{3+} (b). La vitesse est calculée dans les cas a et b respectivement pour un avancement de 65 et 60 m^2/g .

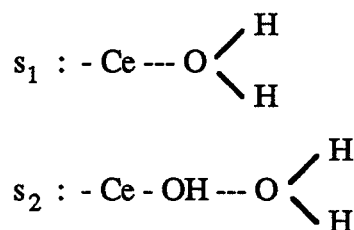
II.2. Présence de groupements hydroxyles préférentiellement dans les micropores

II.2.1. Départ d'eau à température élevée

Les départs d'eau observés en thermodésorption à des températures supérieures à 500 K ne peuvent être dus qu'à la présence de groupements hydroxyles OH^- . Expérimentalement, les seuls produits pour lesquels un départ d'eau à une température supérieure ou égale à 943 K est observé sont les produits dopés par de l'aluminium Al^{3+} ou du silicium Si^{4+} . Or, ces dopants ralentissent la perte de microporosité. La présence de groupements hydroxyles en quantité importante apparaît donc liée à l'existence des micropores.

II.2.2. Equilibre avec la vapeur d'eau

L'étude de l'équilibre avec la vapeur d'eau a mis en évidence deux types de sites de fixation d'eau s_1 et s_2 sur la cérine (produit initial). Après calcination à 943 K et disparition de la microporosité, il ne subsiste plus qu'un seul type de site s . Ce site s est probablement de même nature que le site s_1 car les enthalpies de fixation d'eau sur chacun des sites sont très voisines. Il apparaît donc que les sites s_2 n'existent que lorsque le solide est microporeux. Les enthalpies de fixation d'eau sur s_1 et s_2 sont de plus très différentes. La valeur de -50 kJ.mol^{-1} observée pour les sites s_1 est caractéristique d'une fixation non dissociative d'une molécule d'eau sur un atome de cérium (Réf. 4.3). Par contre, l'enthalpie de fixation des molécules sur les sites s_2 qui disparaissent avec la microporosité est de l'ordre de grandeur de la liaison hydrogène. Ceci permet de schématiser ainsi les deux types de sites :



Cette interprétation, comme celle proposée pour les départs d'eau observés en thermodésorption implique que les groupements hydroxyles soient préférentiellement situés dans les micropores, puisque les sites s_2 associés à ces groupements hydroxyles disparaissent à la calcination.

Remarques :

1. L'adsorption de l'eau sur les sites s_2 dans les micropores montre qu'il n'y a pas de condensation capillaire dans ces micropores. Ceci est en accord avec les modèles d'adsorption proposés au chapitre 3 pour l'adsorption de gaz dans ces micropores.
2. Pour que l'interprétation précédente soit valable, il faut toutefois que les molécules d'eau puissent pénétrer dans les micropores. Ceci est effectivement le cas car l'épaisseur des micropores est de 7 Å, la molécule d'eau pouvant être représentée par une sphère de 1,5 Å de rayon.
3. Les sites s_1 sont en fait les atomes de cérium. Ceci doit être cohérent avec la surface disponible pour fixer les molécules d'eau et le nombre de sites observés expérimentalement. Pour le vérifier, nous avons calculé (Cf. Annexe 4) le nombre de moles de cérium par unité de surface N et comparé cette valeur au nombre de sites s_1 par unité de surface $N_{1\text{exp}}$ déterminé expérimentalement. Les deux nombres N et $N_{1\text{exp}}$ sont effectivement très voisins de l'ordre de 10^{-5} moles par unité de surface (Cf. Annexe 4). Ceci sous entend toutefois que deux atomes de cérium voisins puissent accueillir chacun une molécule d'eau. Ceci est possible car la distance minimale entre deux sites ou atomes de cérium est de 3,8 Å ($a(\sqrt{2}/2)$), alors que la molécule d'eau peut être représentée par une sphère de rayon 1,5 Å.
4. Si les sites s_1 et s sont de même nature, les nombres de sites $N_{1\text{exp}}$ et N_{exp} par unité de surface doivent être pratiquement égaux. Or, la surface S du solide calciné à 943 K pendant huit heures étant de $35 \text{ m}^2/\text{g}$, il vient en utilisant (E4.12.) et le nombre n de sites s par mole de cérium :

$$N_{\text{exp}} = \frac{n}{M \times S} \quad (\text{E4.12.})$$

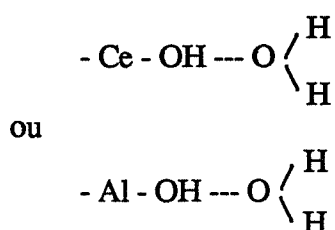
$$N_{\text{exp}} = \frac{0,05}{172 \times 35} \approx 8,310^{-6} \text{ moles de sites par m}^2$$

où : n : est le nombre de sites s
 M : est la masse molaire de CeO_2
 s : est la surface spécifique

Compte-tenu des erreurs expérimentales, N_{exp} et N_{lexp} sont donc bien égaux.

II.3. Mobilité des ions hydroxyles

Plus les hydroxyles sont liés à la surface et plus leur désorption sous forme d'eau se produit à des températures élevées. Les spectres de départ d'eau obtenus par thermodésorption sur les produits dopés par Al^{3+} et Si^{4+} montrent donc que les hydroxyles sont moins mobiles dans ces deux produits car le départ d'eau se poursuit à des températures plus élevées que dans le cas du produit initial. Ceci peut être expliqué par la présence de liaisons Al-OH ou Si-OH plus fortes que Ce-OH . De plus, cette interprétation n'est pas contradictoire avec le fait que l'introduction du dopant Si^{4+} ne modifie ni le nombre des sites s_1 et s_2 , ni les enthalpies de fixation d'eau associées à ces sites par rapport au produit de départ. En effet, l'insertion de dopant ne change rien à la nature des sites s_2 qui peuvent être schématisés pour un produit non dopé ou dopé par :



D'autre part, le nombre de cations restant faible devant celui des atomes de cérium, il est logique que l'enthalpie de fixation d'eau sur les sites s_1 ne soit pas non plus modifiée, les sites s_1 étant soit les atomes de cérium, soit les atomes de cation dopant.

II.4. Processus de disparition de la microporosité

Lorsque l'influence de la vapeur d'eau est expérimentalement accessible, celle-ci a un effet accélérateur sur la chute de surface microporeuse. Par ailleurs, les résultats fournis par l'étude de l'équilibre de la vapeur d'eau avec la cérine étudiée ainsi que les effets des cations Al^{3+} et Si^{4+} peuvent être expliqués par la présence d'ions hydroxyles préférentiellement dans les micropores. Cette localisation des ions hydroxyles sera effectivement ultérieurement confortée par le fait que la vapeur d'eau n'a aucun effet sur le processus de perte de surface par grossissement des cristallites (Cf. Chapitre 5). Enfin l'effet ralentisseur des cations Al^{3+} et Si^{4+} serait dû à une diminution de la mobilité des ions OH^- par la création de liaisons Si-OH ou Al-OH plus forte que la liaison Ce-OH .

L'ensemble de ces résultats est donc en accord avec un modèle analogue à celui qui rend compte du préfrittage du dioxyde de titane anatase (Cf. Chapitre 1). En effet, dans ce cas, le transport d'unités de construction du solide se produit sous l'effet d'un gradient de concentration d'ions hydroxyles avec un effet accélérateur de la pression P_{H_2O} en $P_{H_2O}^{1/2}$ lorsque l'étape limitante est la diffusion des ions hydroxyles.

Toutefois, pour pouvoir réellement déterminer le modèle qui décrit effectivement la perte de microporosité, il serait nécessaire de reprendre cette étude en modifiant certaines conditions expérimentales. Il serait probablement utile de calciner les produits à une température plus faible et d'élargir le domaine de pressions de vapeur d'eau considérées de manière à déterminer l'effet de la pression de vapeur d'eau sur le produit initial. De plus, l'exploitation des courbes de chute de surface est limitée par la précision de la mesure des volumes microporeux (Cf. Chapitre 3). Ceci pourrait sans doute être amélioré en faisant une étude plus systématique des effets de dégazage sur la perte de microporosité et en augmentant le nombre de points à faible pression relative sur les isothermes d'adsorption par une mesure de celles-ci en continu (Cf. Chapitre 3).

BIBLIOGRAPHIE

- Réf. 4.1 : M. SOUSTELLE, J.J. GARDET et B. GUILHOT
C.R. Acad. Sc. Paris, 274 C, (1972), 2066
- Réf. 4.2 : M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE, A. COUCOU, F. PORTEMER et
M. FIGLARZ
A paraître
- Réf. 4.3 : P.A. THIEL et T.E. MADEY
"The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects", Surface
Science Reports, 7, (1987), 211-385