

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

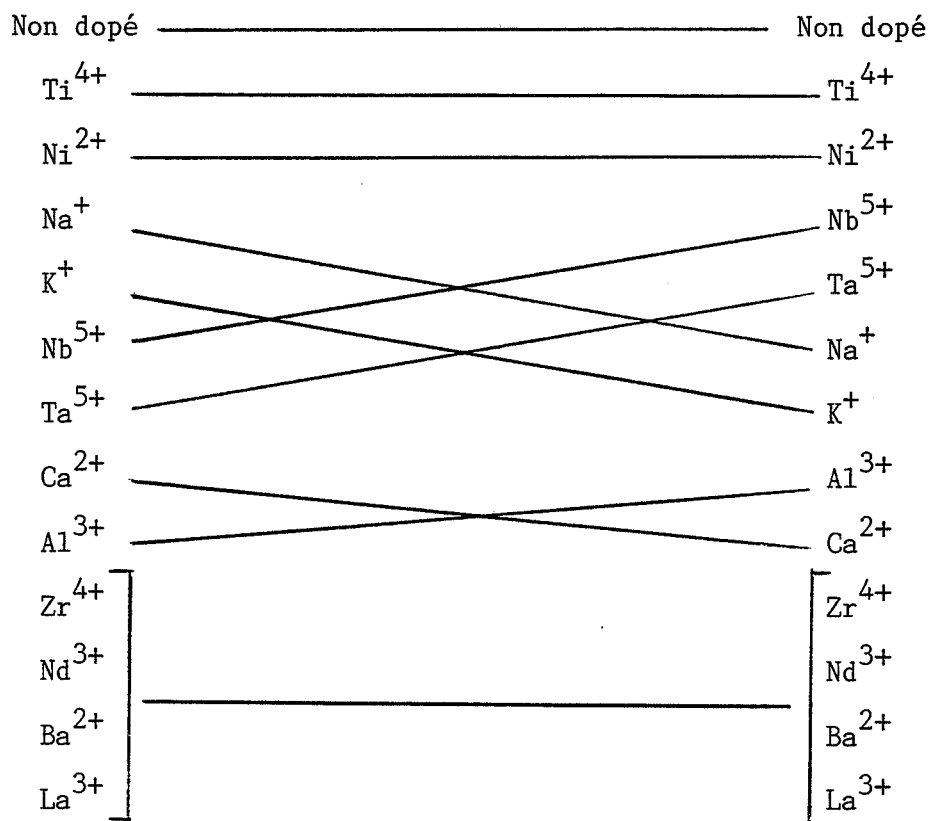


Tableau V-3. Ordre comparé des effets ralentisseurs des cations étrangers sur la chute de surface spécifique et sur la transformation de phase anatase-rutile

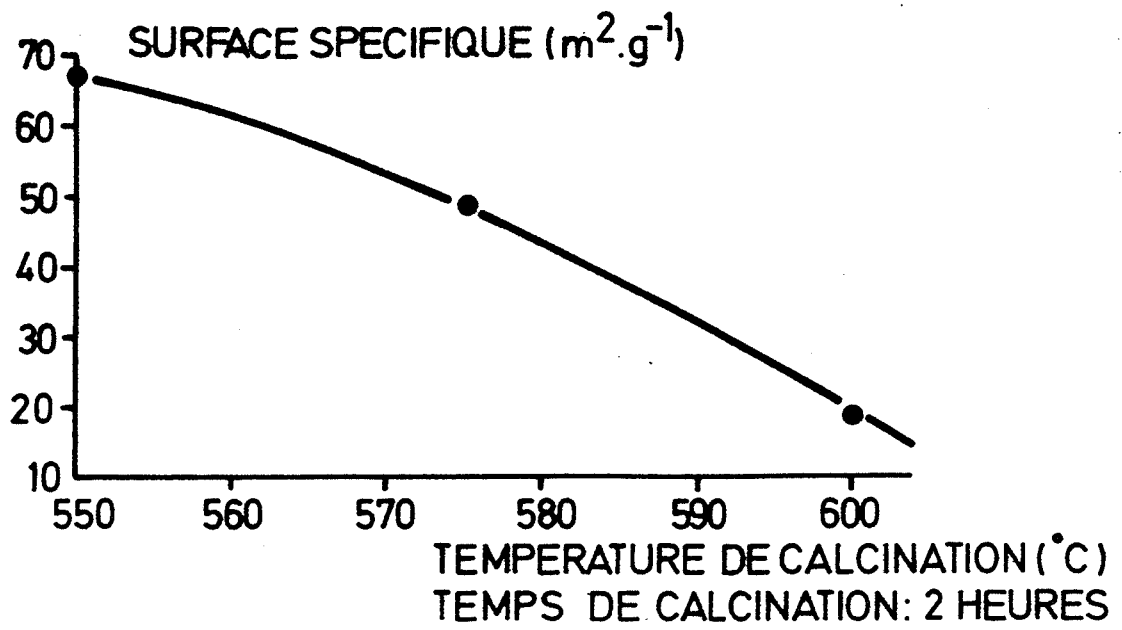


Fig. 14 Influence de la température de calcination sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase

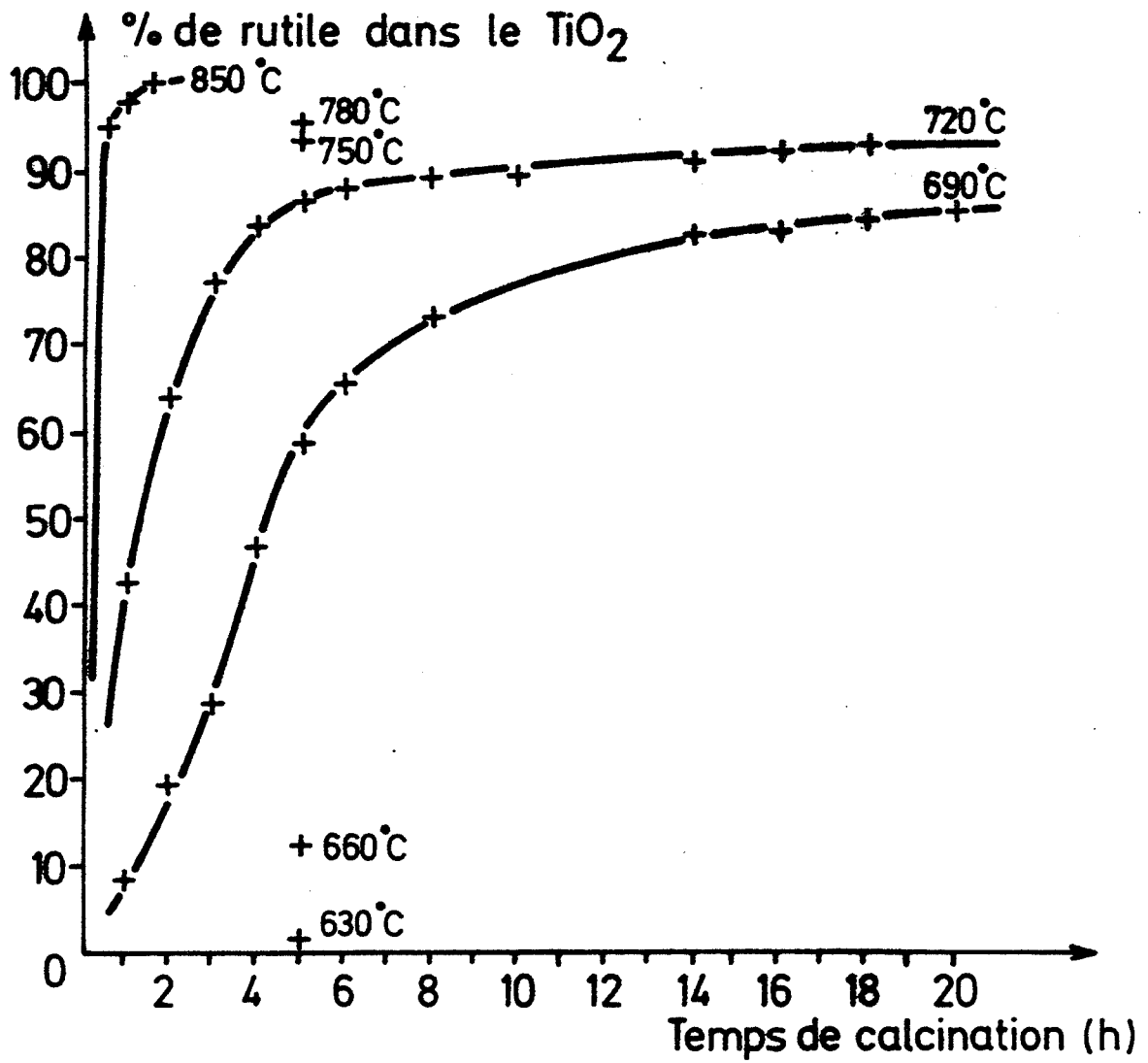


Fig. 15 Influence de la température de calcination sur la cinétique de transformation anatase-rutile

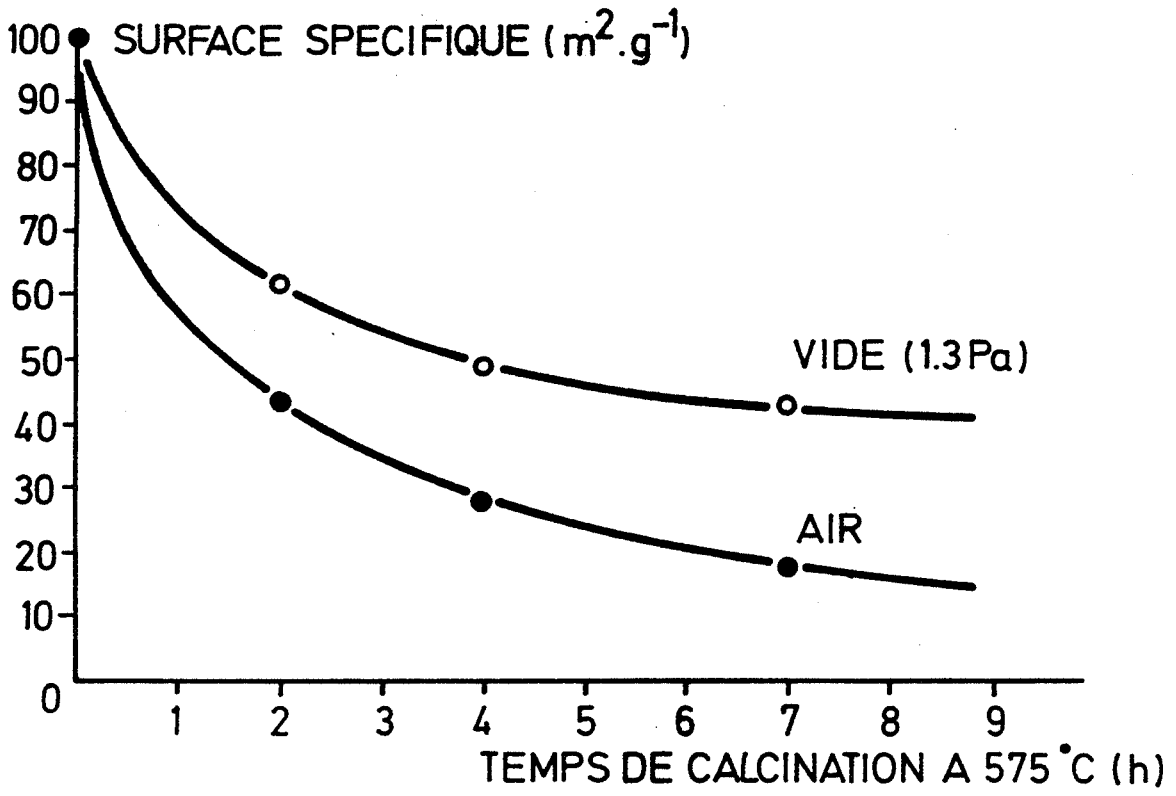


Fig. 16 Influence des faibles pressions sur la cinétique de chute de surface spécifique

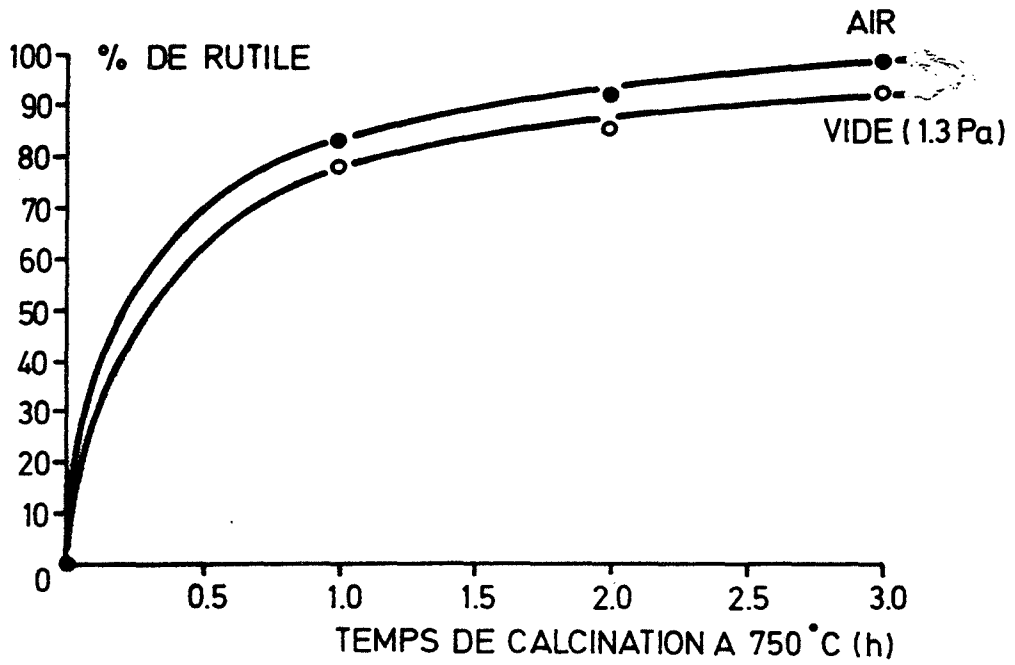


Fig. 17 Influence des faibles pressions sur la cinétique de transformation anatase-rutile

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).

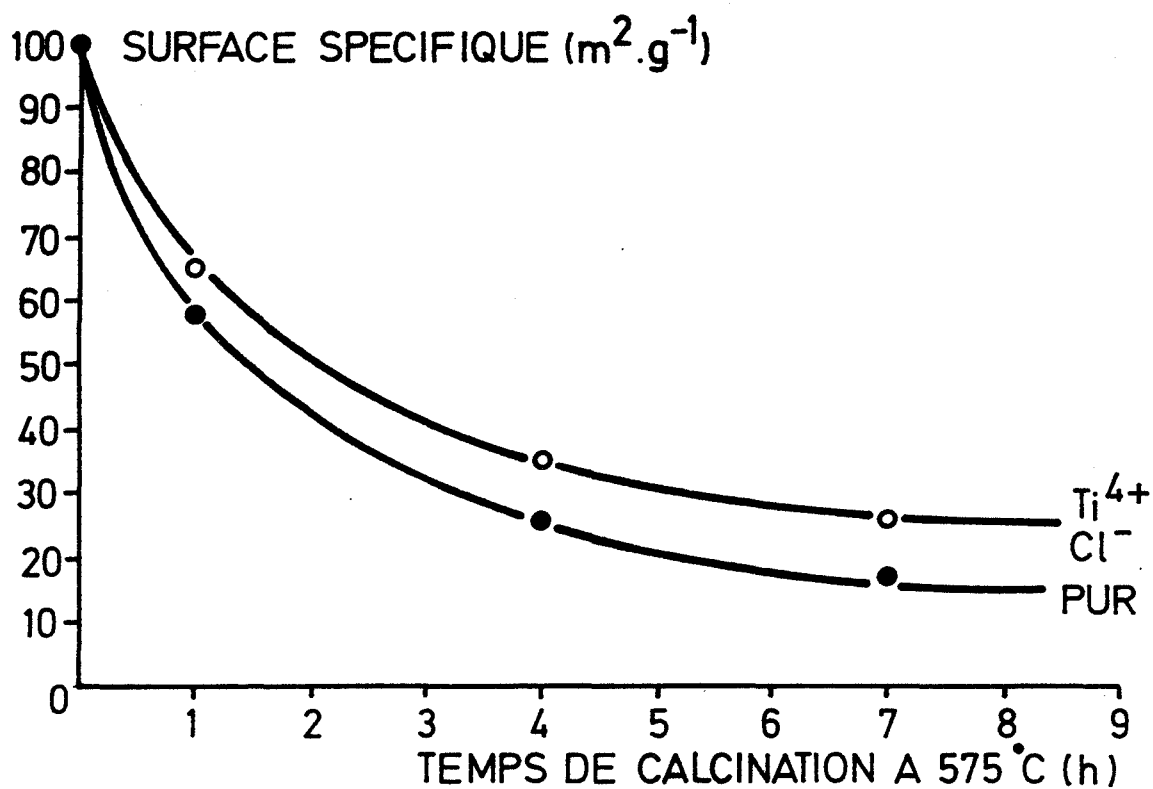


Fig. 18 Influence de la présence de chlore sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase

Les courbes obtenues à partir d'échantillons dopés par l'ion Cl⁻ et par l'ion Ti⁴⁺ 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.

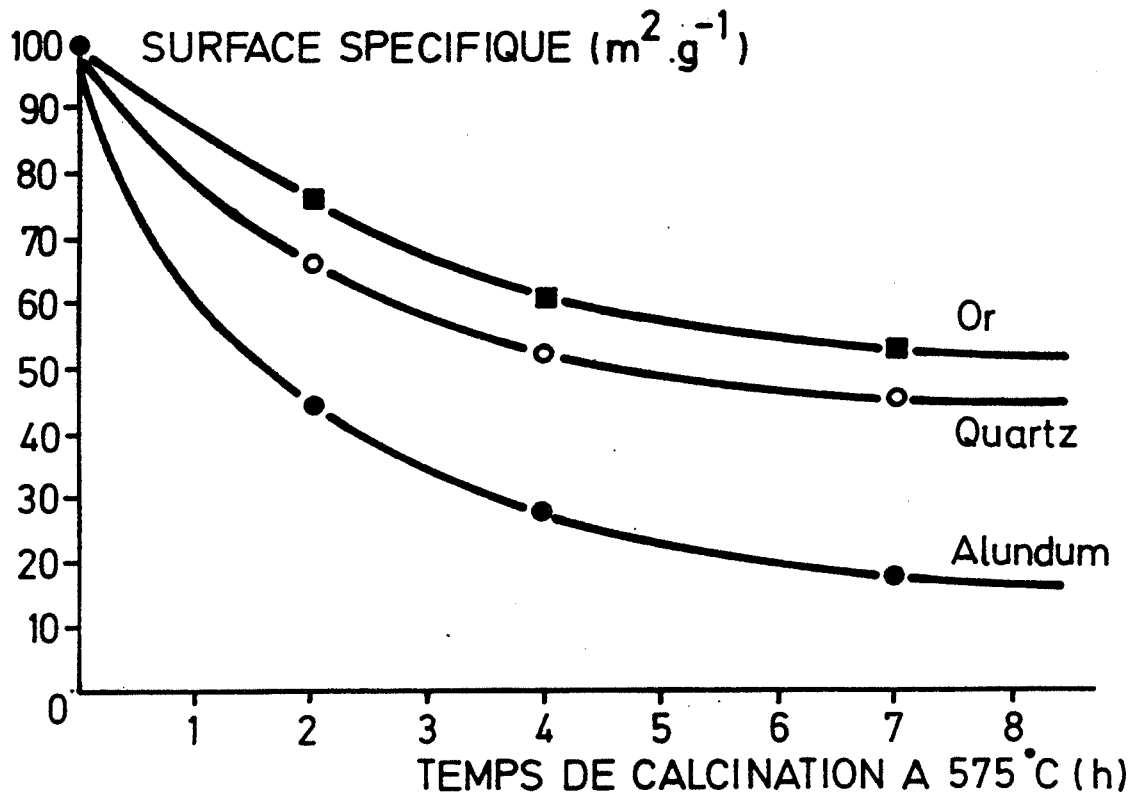


Fig. 19 Influence de la nature du creuset sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase pure

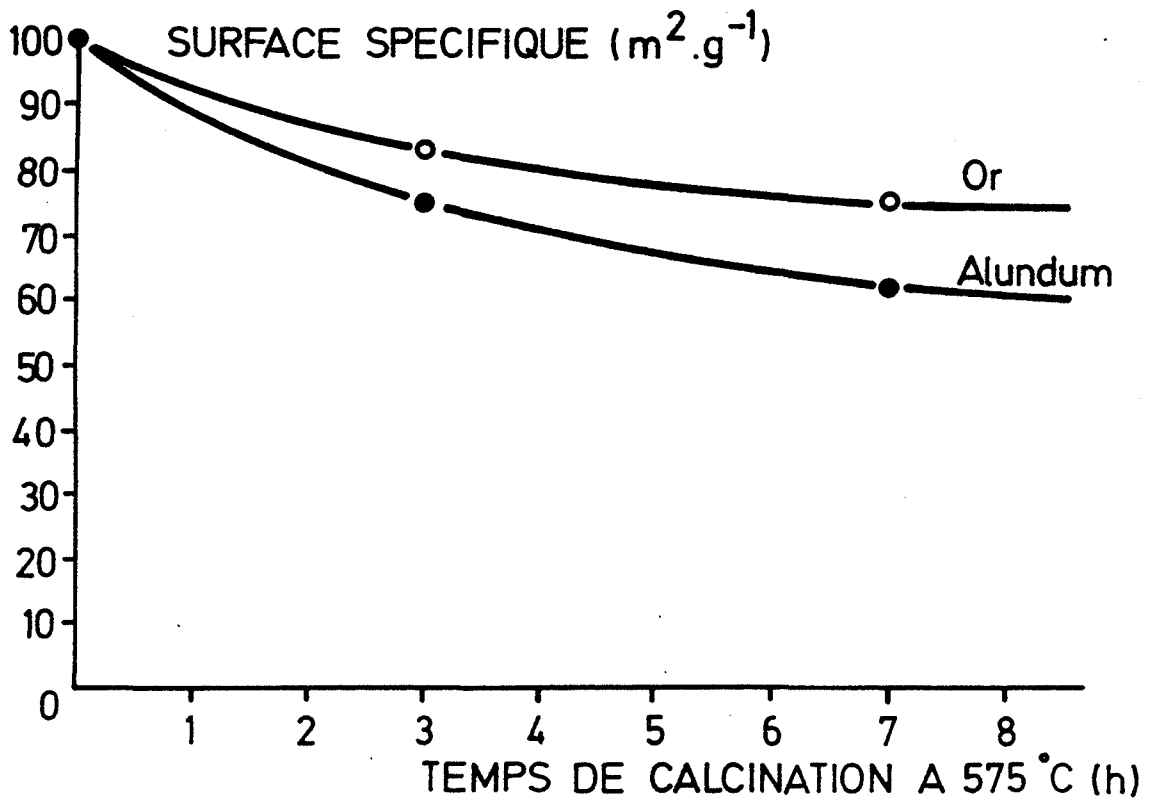


Fig. 20 Influence de la nature du creuset sur la cinétique de chute de surface spécifique de l'anatase dopée au niobium

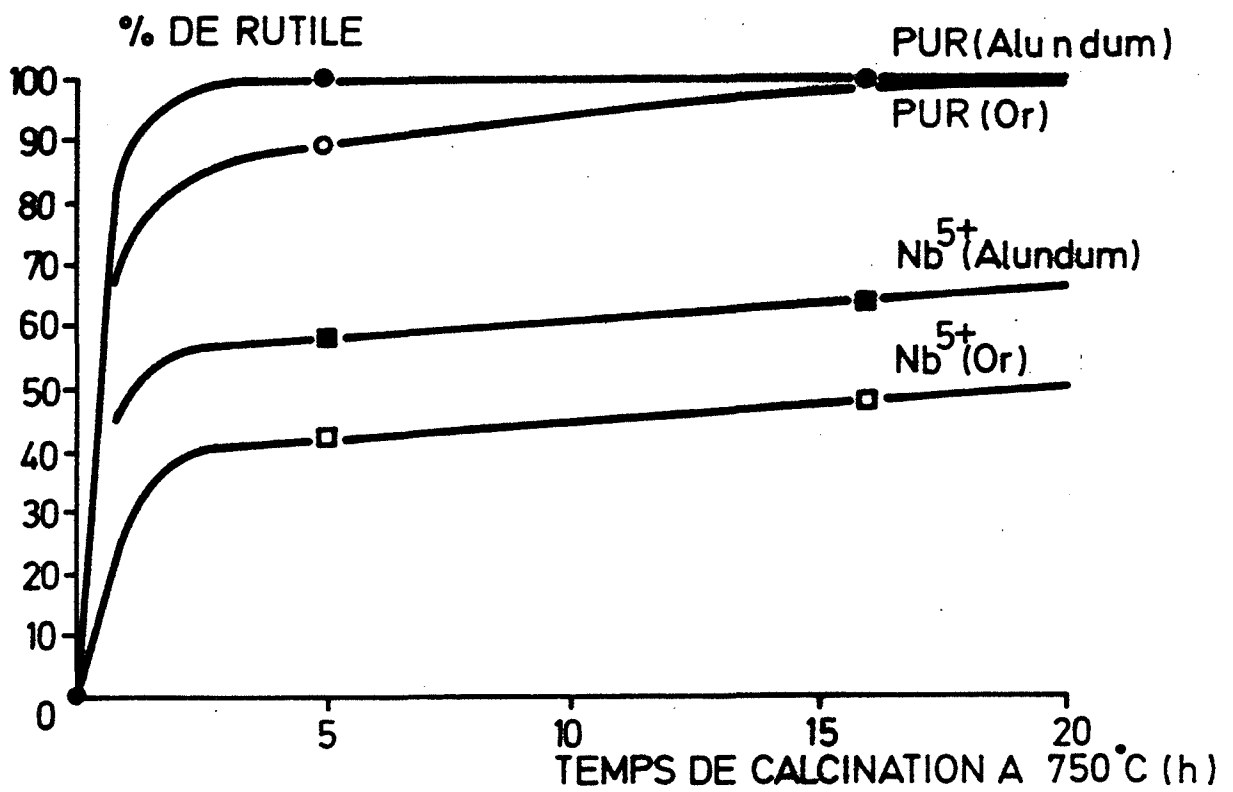


Fig. 21 Influence de la nature du creuset sur la cinétique de transformation anatase-rutile du dioxyde de titane pur ou dopé au niobium

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