

Chapitre III

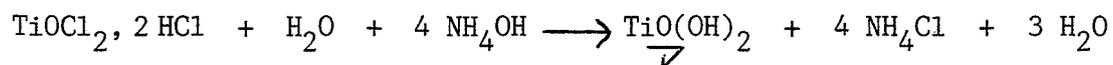
PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

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.

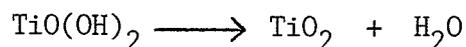
III-1. DIOXYDE DE TITANE ANATASE PUR

III-1.1. Synthèse de l'anatase

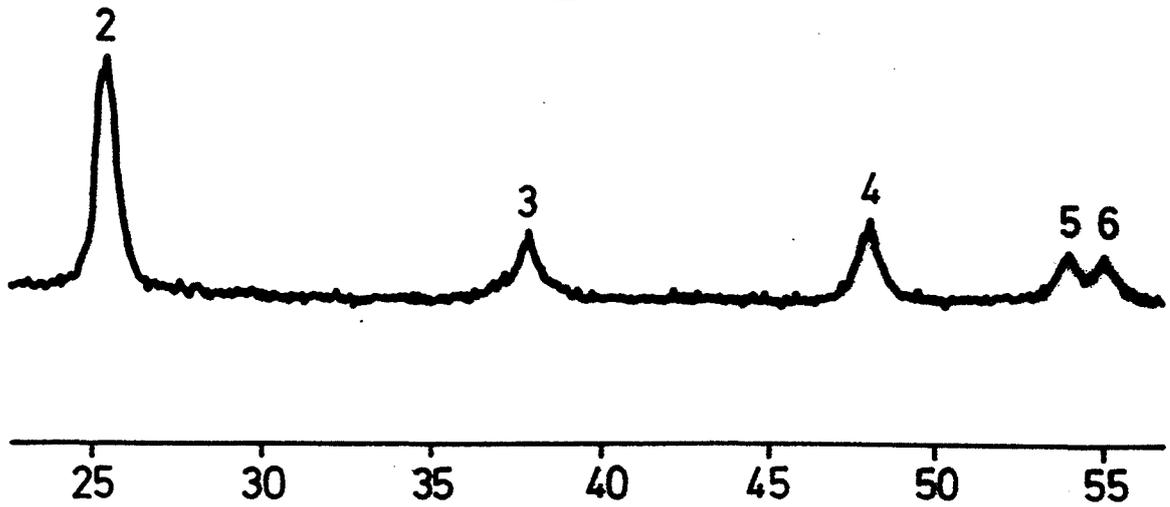
Parmi les différentes voies de synthèse permettant d'obtenir de l'anatase pure (exemples : par hydrolyse d'alcoolates de titane (44) ou par la méthode du réacteur à flamme (8)), notre choix s'est porté sur une méthode de préparation par hydrolyse d'oxychlorure de titane à un pH voisin de 7,8 suivant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

=====

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

PIC	2TH	IS	DHKL	IM	SP
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	I/I 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 cy	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 A	I/I ₁	hkl	d A	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	.9197	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
1.1608	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

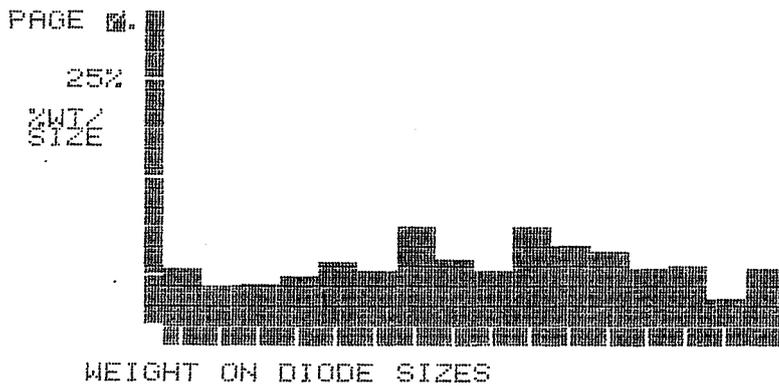
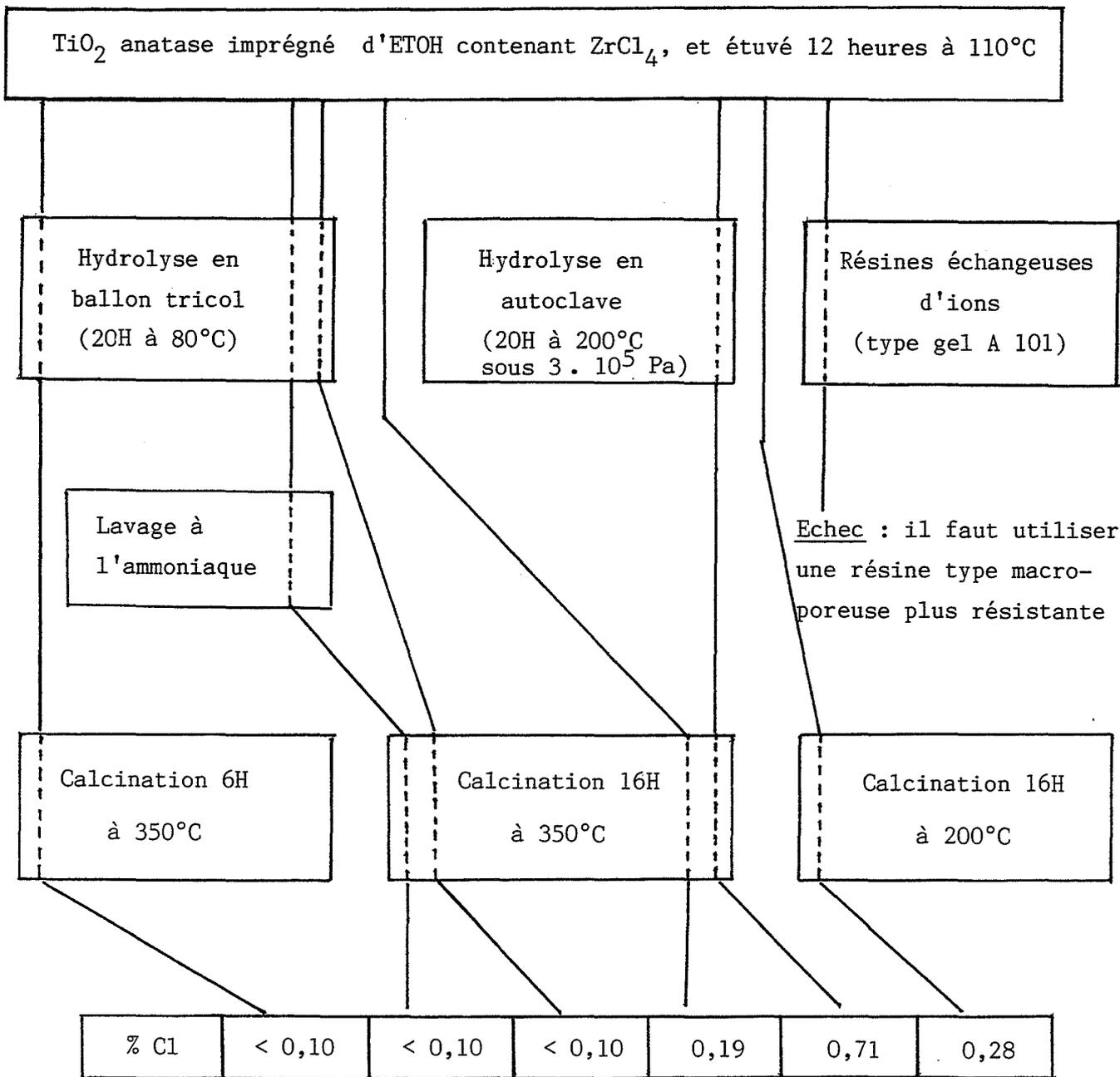


Fig. 6 Distribution granulométrique de l'échantillon synthétisé (anatase)

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.

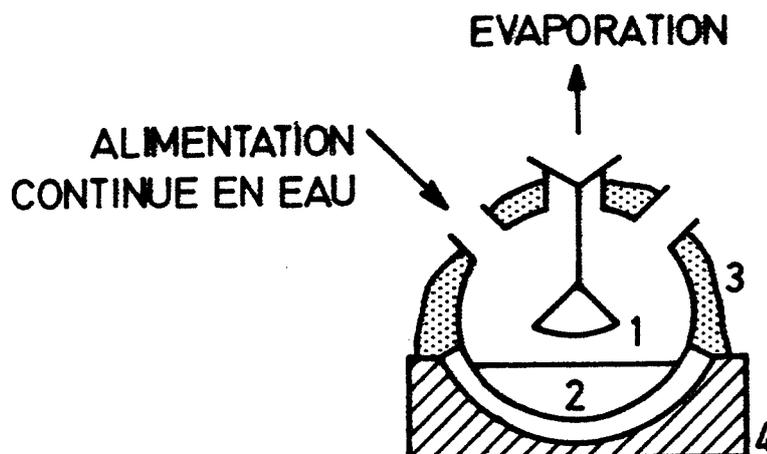
La solubilisation des chlorures s'effectue dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon.

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

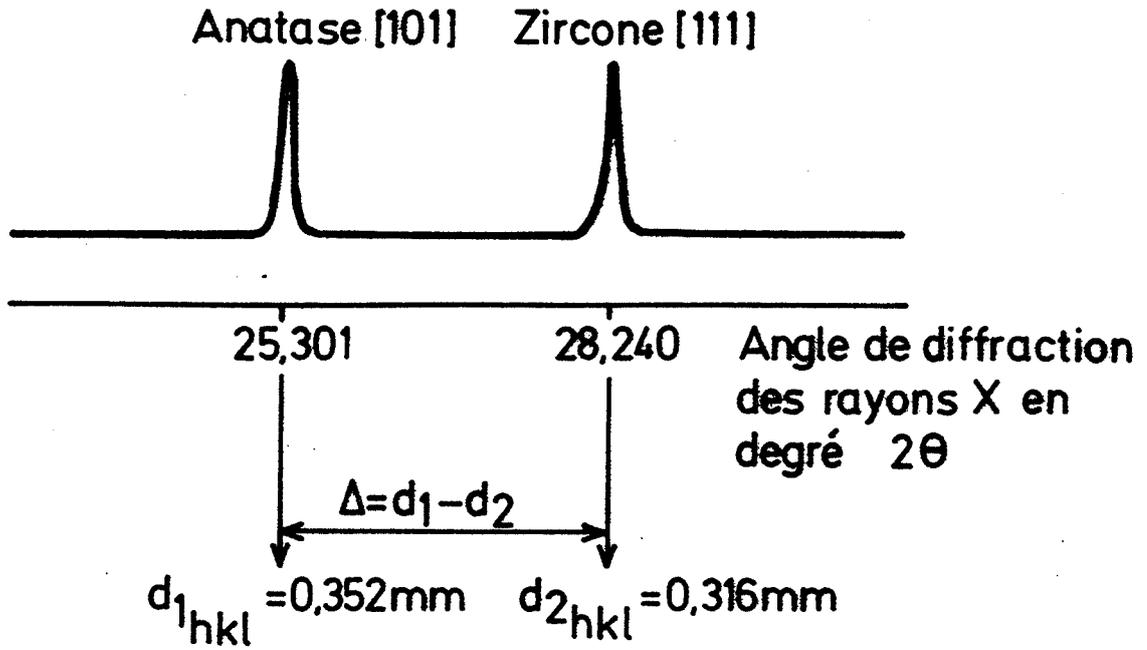
III-2.2. Caractérisation des anatases dopées

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.

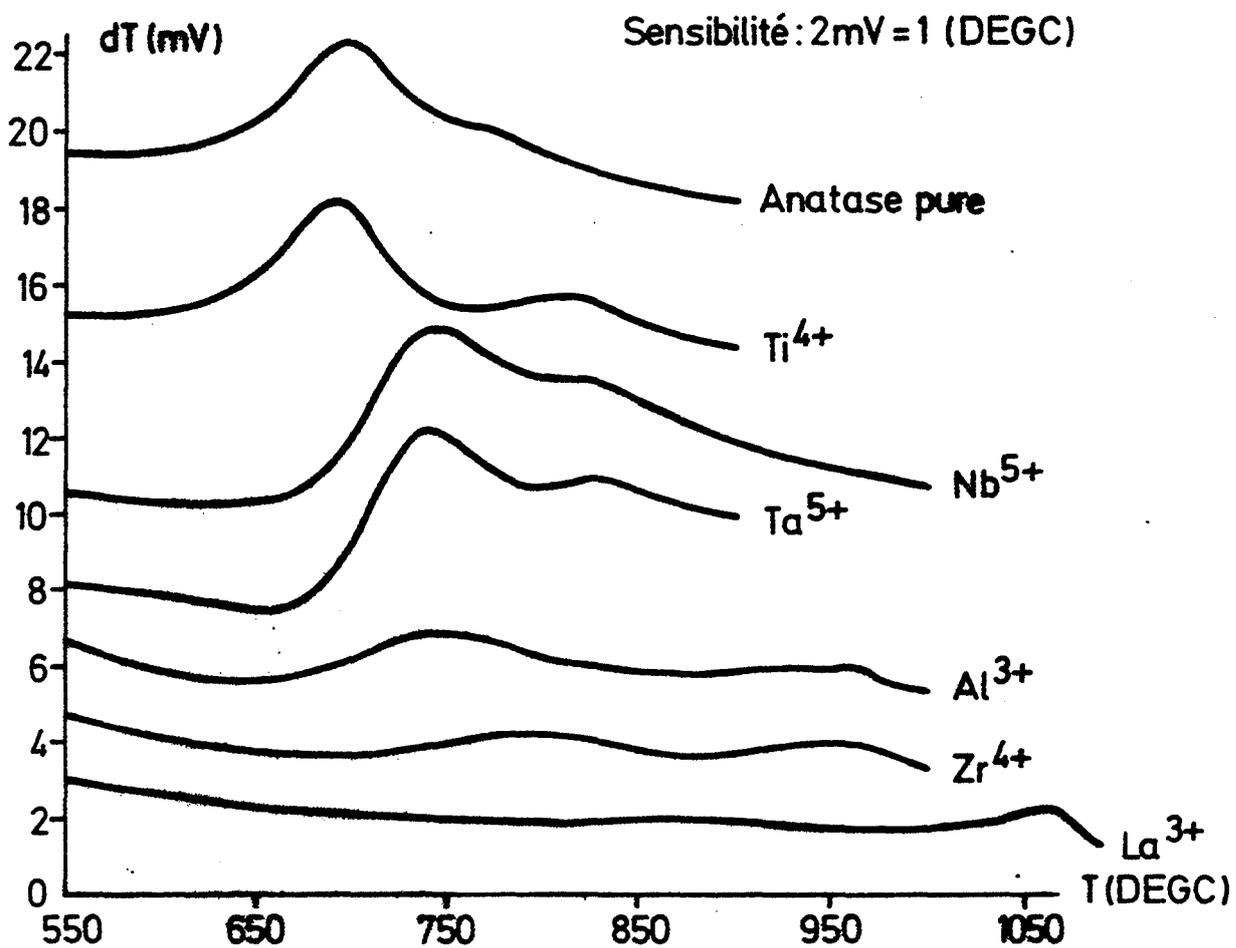


Fig. 9 Thermogrammes A.T.D. de l'anatase pure et des anatases dopées

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.