

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 récirculation 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.

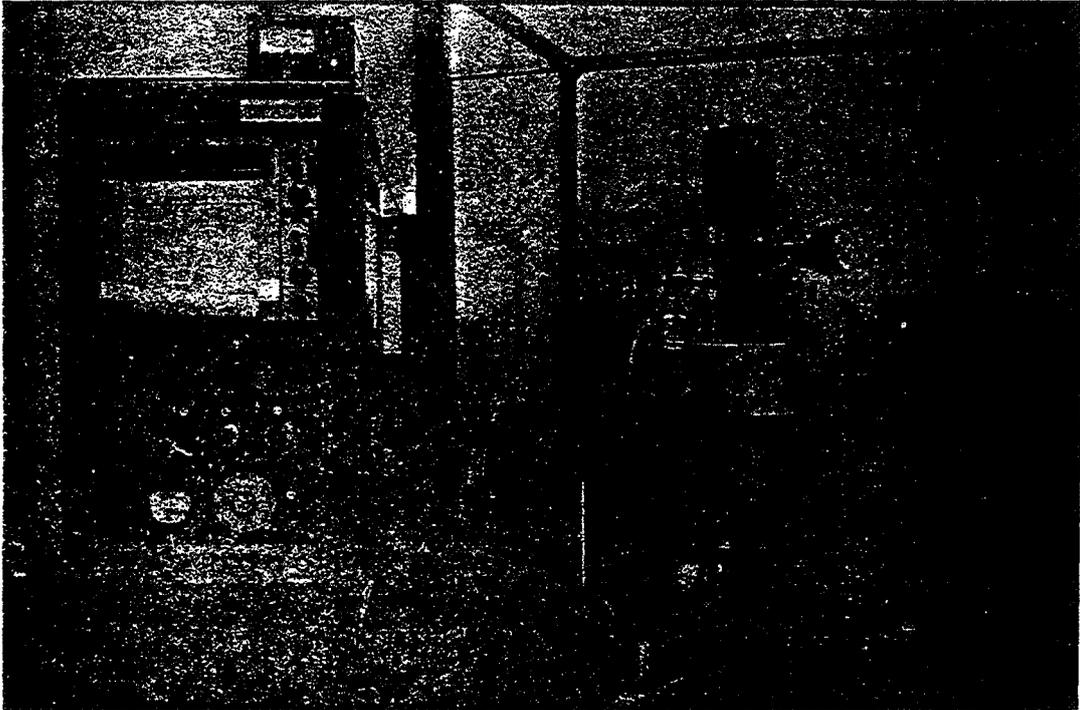
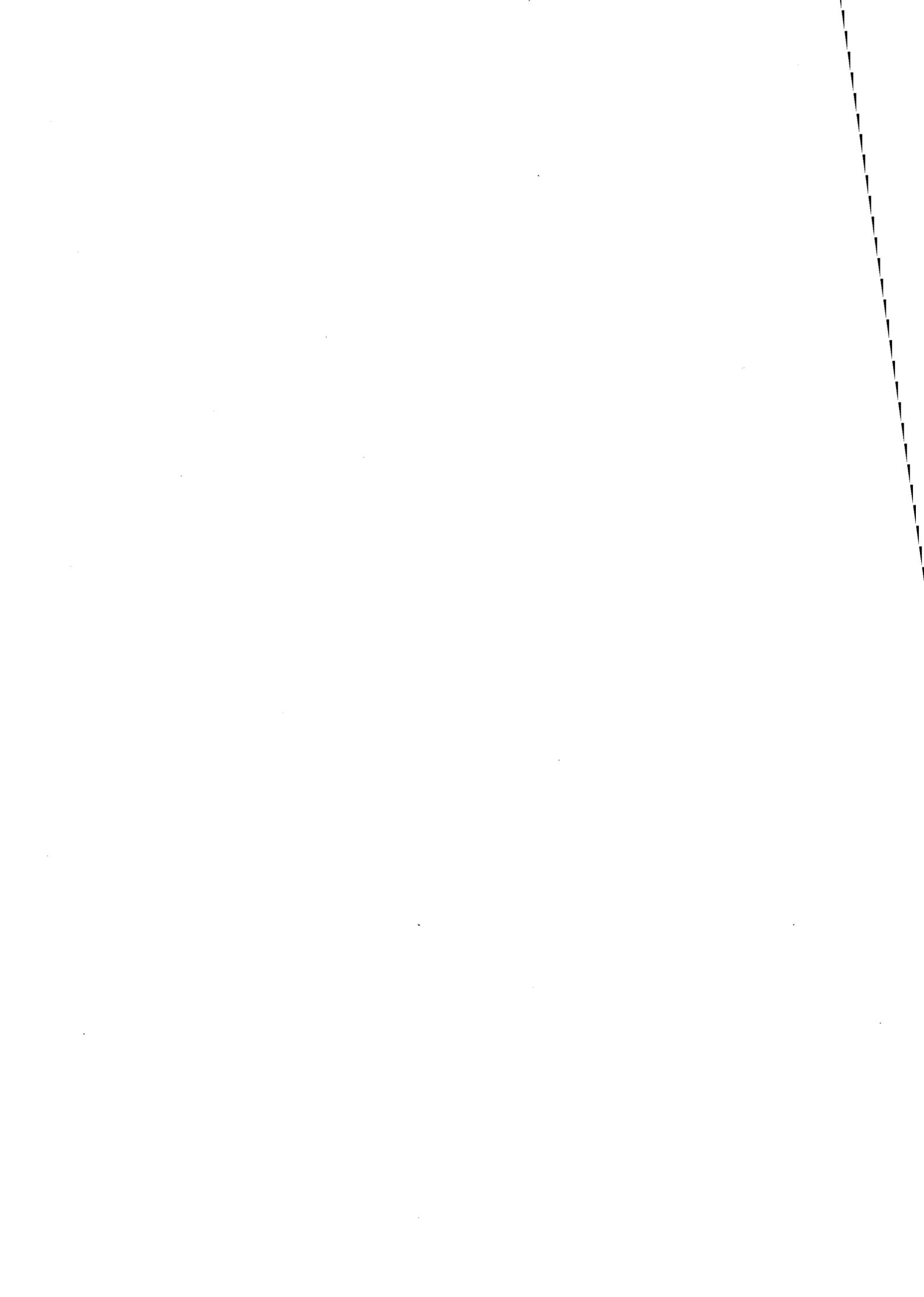


Fig. 3 Appareillage A.T.G. sous atmosphère contrôlée



Chapitre III

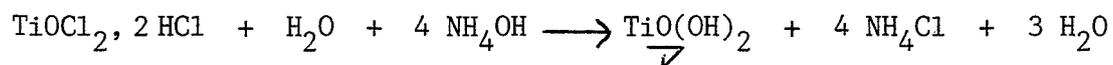
PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

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.

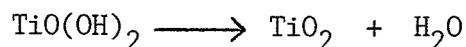
III-1. DIOXYDE DE TITANE ANATASE PUR

III-1.1. Synthèse de l'anatase

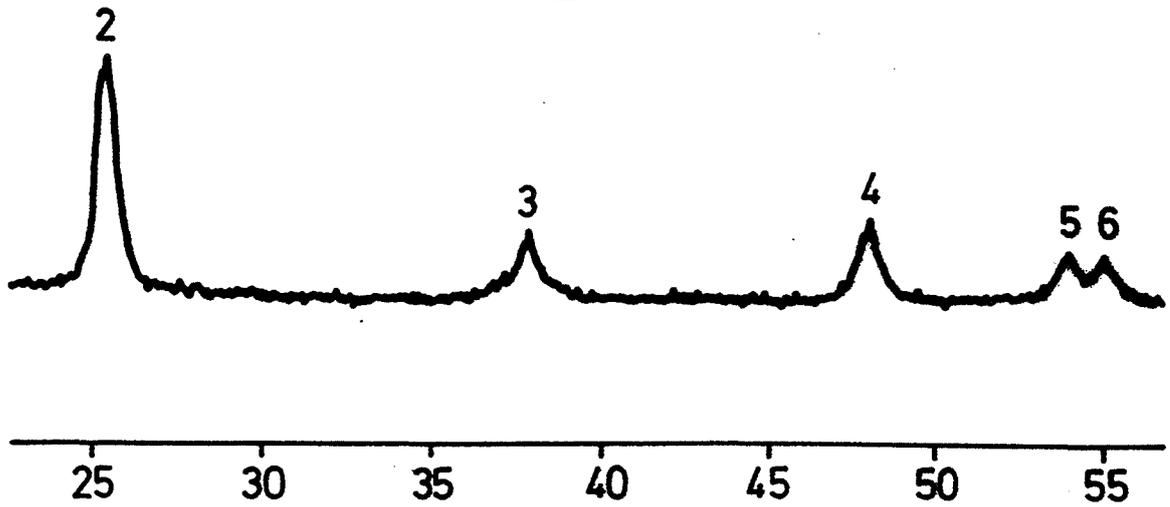
Parmi les différentes voies de synthèse permettant d'obtenir de l'anatase pure (exemples : par hydrolyse d'alcooates de titane (44) ou par la méthode du réacteur à flamme (8)), notre choix s'est porté sur une méthode de préparation par hydrolyse d'oxychlorure de titane à un pH voisin de 7,8 suivant la 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 Fenetre software = 25 mm Temperature = 25.0 C

RESULTATS

=====

INTMM = 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	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	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
1.1608	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