

Chapitre 3 Etude thermodynamique de la précipitation des oxydes purs TiO_2 , SnO_2 et mixtes $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

L'objectif de ce chapitre est de prédire la composition finale des particules mixtes synthétisées par thermohydrolyse. L'approche est thermodynamique et vise à effectuer un calcul de sursaturation en fonction des conditions physico-chimiques (concentrations des réactifs, pH, température) pour prédire le comportement du titane et de l'étain à la coprécipitation, et in fine la composition du solide ainsi formé.

Nous débuterons par l'étude de la précipitation des oxydes purs TiO_2 et SnO_2 : les données présentées dans le chapitre précédent relatives aux équilibres en solutions permettent de déterminer la spéciation des solutions soumises à la thermohydrolyse. Connaissant la spéciation ainsi que les équilibres de solubilité des oxydes étudiés, le calcul de sursaturation peut ainsi être effectué et mis en relation avec les rendements de précipitation obtenus expérimentalement.

L'étape suivante consiste à étudier la coprécipitation en adoptant une démarche similaire à celle des composés purs : elle est présentée dans le chapitre 1 et débouche, dans le cas d'un oxyde mixte $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ sur une expression de la sursaturation $S(x)$ de la forme :

$$S(x) = \frac{[\text{Ti}]_{aq}^{1-x} \times [\text{Sn}]_{aq}^x}{\left[K_{\text{TiO}_2} (1-x) \right]^{1-x} \times \left[K_{\text{SnO}_2} x \right]^x} \quad (3.1)$$

Les valeurs du numérateur sont déduites d'un calcul de spéciation grâce à des équilibres en solution connus car déterminés dans le chapitre 2, tandis que le dénominateur fait intervenir une loi de mélange impliquant les solubilités des phases pures, et permettant ainsi d'estimer la solubilité de l'oxyde mixte pour chaque composition.

Notre démarche considère que la valeur maximale de $S(x)$ est alors un indicateur de la composition la plus probable pour l'oxyde mixte obtenu.

3.1 Précipitation de particules de TiO_2

3.1.1 Etude expérimentale

3.1.1.1 Mode opératoire

Les solutions utilisées pour la précipitation ont été préparées par dissolution dans l'eau du précurseur oxysulfate de titane $TiOSO_4 \cdot yH_2O$ (Sigma Aldrich 14023-1KG, CAS 13825-75-6). Afin d'étudier l'influence de la concentration en H^+ sur la précipitation, de l'acide sulfurique H_2SO_4 (Sigma Aldrich 7664-93-9) a été ajouté dans certaines d'entre elles. Le tableau 3-01 présente les concentrations totales des solutions préparées.

60 ml de ces solutions sont placées dans des tubes en téflon mis ensuite au four à micro-ondes et chauffés à $120^\circ C$ pendant 1h après une montée en température de 20 minutes. Les synthèses n°2, 3 et 4 sont des tests de reproductibilité, de même que les synthèses n°5 et 6.

<i>Solution n°</i>	<i>[Ti] totale</i>	<i>[H₂SO₄] ajouté</i>
1	1,24	0
2	1,40	0
3		
4		
5	1,42	0
6		
7	1,12	0,5
8	1,31	0,5
9	1,35	0,5
10	1,67	0,5
11	1,45	1

Tableau 3-01.

Concentrations apparentes en $mol.L^{-1}$ des différentes espèces dans les solutions soumises au chauffage micro-ondes

Dans tous les cas, un précipité blanc est obtenu. Celui-ci est lavé à l'eau distillée puis lyophilisé après congélation. On s'assure ainsi d'une parfaite déshydratation sans risquer une évolution de l'état des particules due à un éventuel chauffage.

Le précurseur oxysulfate de titane utilisé présente l'avantage de ne pas introduire d'espèces nouvelles dans le milieu puisque nous travaillons en milieu sulfurique. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche qu'il est possible de dissoudre dans l'eau.

3.1.1.2 Résultats des synthèses de TiO_2

3.1.1.2.1 Caractérisation des poudres

Les poudres obtenues après une étape de lyophilisation sont caractérisées par diffraction des rayons X (Bruker D8, radiation au cobalt $K\alpha_1$, $\lambda = 0,1789$ nm) : Un exemple de diffractogramme est présenté sur la figure 3-01 ci-dessous.

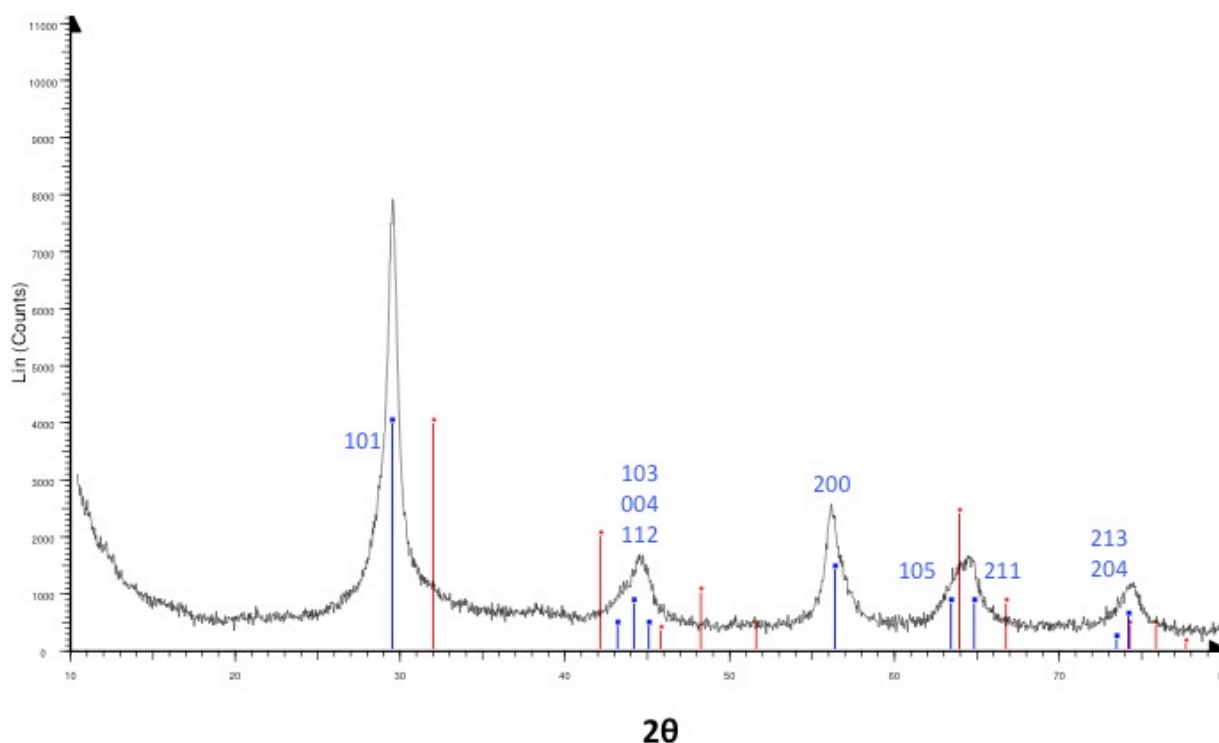


Figure 3-01.

Diffractogramme RX d'une poudre obtenue par thermohydrolyse micro-onde d'une solution aqueuse d'oxysulfate de titane. L'anatase est la phase obtenue (ref. JCPDS 21-1272)

Il est visible sur cette figure que le diffractogramme expérimental recouvre bien la référence anatase matérialisée par les barres bleues. L'analyse par diffraction des rayons X montre ainsi que dans tous les cas, seule la phase anatase est obtenue, ce qui selon la littérature [2,68] est attendu compte tenu de la complexation du titane par les ions HSO_4^- .

Le tableau 3-02 rassemble les tailles de cristallites calculés par la relation de Scherrer (3.2) en prenant la largeur à mi-hauteur du pic (101) :

$$D_{DRX} = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos\theta} \quad (3.2)$$

Avec :

D_C = Dimension moyenne des cristallites dans la direction normale aux plans (hkl) (Å)

K = Constante de forme ($\approx 0,9$)

λ = Longueur d'onde de la source (pour le cobalt, $\lambda = 0,1789$ nm)

θ = Angle de diffraction de la raie (rad)

B_{hkl} = Largeur à mi-hauteur (rad)

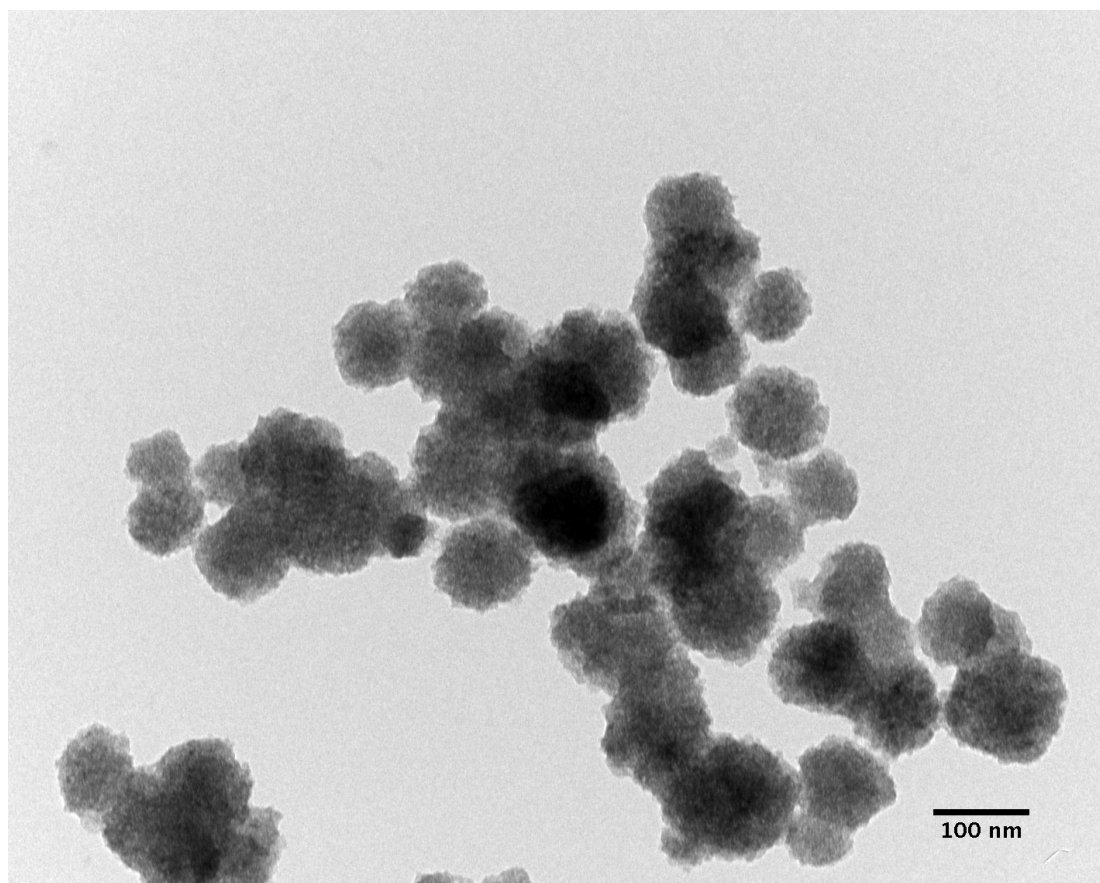
<i>Echantillon n°</i>	<i>Largeur à mi-hauteur (°)</i>	<i>Taille moyenne D_{DRX} (nm)</i>
1	1,04	9,4
2	1,26	7,8
3	1,47	6,6
4	1,11	8,8
5	1,22	8,0
7	1,32	7,4
8	1,41	6,9
9	1,63	6,0
10	1,63	6,0
11	1,33	7,3

Tableau 3-02.

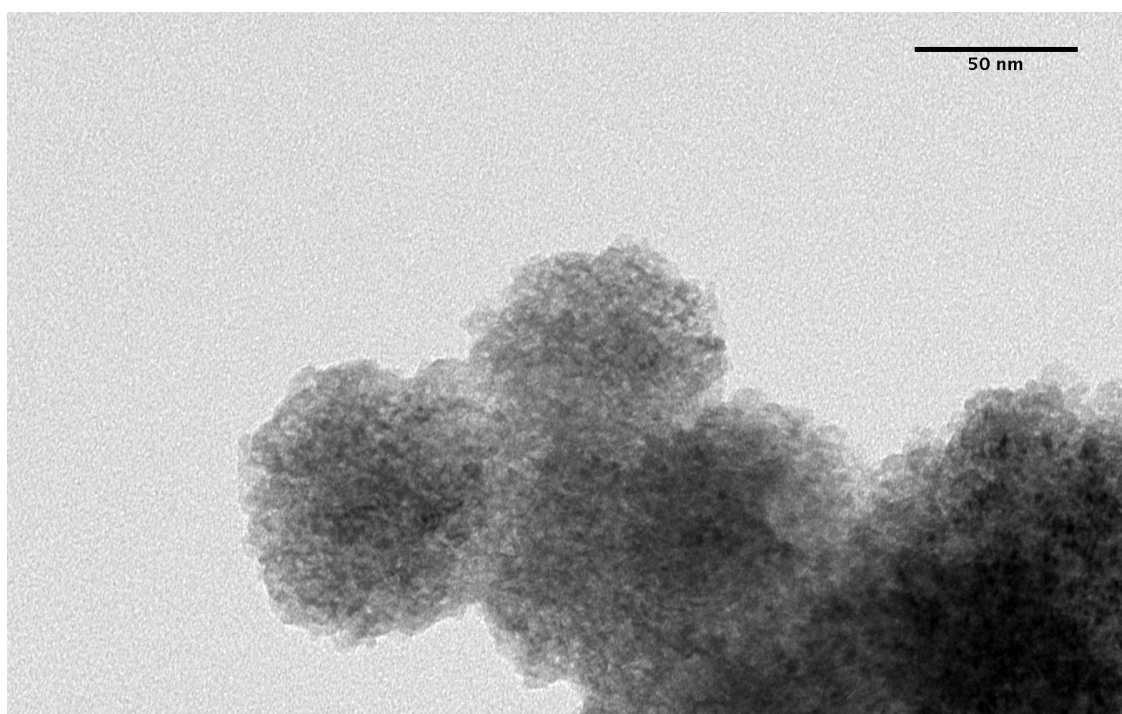
Diamètre moyen de cristallites déterminé par la relation de Scherrer

L'application de la relation de Scherrer avec les données obtenus par diffraction X indique la formation de cristallites de petites tailles et celles-ci sont comprises entre 6,0 et 9,4 nm avec une tendance à la diminution de la taille quand la quantité d'acide sulfurique augmente.

L'observation des particules effectuée par microscopie électronique en transmission, et un exemple de cliché obtenu est montré sur la figure 3-02 ci-dessous.



(a)



(b)

Figure 3-02.

Clichés de particules d'oxyde de titane obtenues par thermohydrolyse

L'observation en microscopie montre des surstructures (agglomérats sphériques) de taille n'excédant pas 100 nm, ces structures apparaissent constituées par agglomération de nanocristallites, dont les tailles ont été évaluées par diffraction X.

Par comparaison, Dufour et al. [29] ont réalisé des synthèses de particules par thermohydrolyse micro-ondes de solutions de $TiCl_4$ acides, ils obtiennent aussi de petites particules d'anatase de l'ordre de 8 nm apparaissant également très agglomérés par observation en microscopie électronique, les structures observées apparaissent néanmoins plus petites et plus monodisperses que dans notre étude.

L'analyse des poudres par adsorption/désorption d'azote à 77 K doit permettre d'étudier le caractère poreux ou non de ces objets observés. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau 3-03.

Echantillon n°	[Ti] totale	[H_2SO_4] ajouté	$S_{spé}$ (m^2/g)	D_{BET} (nm)	Rapport D_{BET}/D_{DRX}
1	1,24	0	131 (± 1)	11,7	1,2
5	1,42	0	138 (± 1)	11,1	1,4
7	1,12	0,5	165 (± 1)	9,3	1,3
8	1,31	0,5	201 (± 1)	7,6	1,1
10	1,67	0,5	204 (± 1)	7,5	1,3
11	1,45	1	94 (± 1)	16,4	2,2

Tableau 3-03.

Surface spécifique des particules mesurée par absorption désorption d'azote à 77 K et diamètre sphérique équivalent

Le diamètre sphérique équivalent des particules est calculé par la relation (3.3) suivante en considérant une densité du dioxyde de titane anatase de $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$. [69]

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_{théorique} \cdot S_{spé} \cdot 10^6} \quad (3.3)$$

Avec :

D_{BET} = Diamètre sphérique équivalent (m)

$\rho_{théorique}$ = Masse volumique de l'oxyde (g.cm^{-3})

$S_{spé}$ = Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

Les mesures de tailles de particules déduites des mesures de surfaces spécifiques présentées dans le tableau 3-03 ci-dessus, sont plus élevées que celle déduites de la relation de Scherrer. Toutefois ces dimensions étant beaucoup plus proches des tailles des cristallites que de celles des agglomérats, on en déduit que ces derniers sont très poreux. Le rapport entre les deux tailles (BET vs DRX) varie de 1,1 à 1,4. Ce rapport atteint 2,2 quand la solution contient 1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique. L'agglomération de cristallites entraîne une « perte » de surface, aboutissant à des diamètres sphériques équivalents plus importants que ceux calculés après diffraction X. Par comparaison, l'étude de Yasir et al. [25] consistait à synthétiser des particules d'anatase à partir de solutions préparées par dissolution d'oxysulfate de titane en milieu aqueux, puis soumises à un chauffage au reflux à des température de 100 et 200°C et pendant des temps de chauffe de 5 à 7h. Aucun cliché de microscopie électronique n'est présenté, mais les surfaces spécifiques rapportées sont d'environ 100 m².g⁻¹ et donc inférieures à celles obtenues ici. Leurs mesures indiquent ainsi que la précipitation par chauffage au reflux aboutit à l'obtention de cristallites plus gros du fait du temps de chauffe plus long (mûrissement).

3.1.1.2.2 Calcul des rendements de précipitation

A la fin de la synthèse, le titane est dosé dans les solutions mères et dans le surnageant suivant le mode opératoire décrit dans l'annexe 1. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.04.

<i>n°</i>	<i>Solution de départ</i>			<i>Surnageant</i>		<i>Solide</i>		<i>Bilan</i>
	<i>[Ti]_i</i>	<i>V (ml)</i>	<i>n_i (mmol)</i>	<i>[Ti]_f</i>	<i>n_f (mmol)</i>	<i>m (g)</i>	<i>n_s (mmol)</i>	<i>n_f + n_s</i>
1	1,24	130	161,2	0,03	3,9	12,0	150	153,9
2	1,40	60	84	0,04	2,4	5,5	68,8	71,2
3	1,40	60	84	0,03	1,8	5,9	73,8	75,6
4	1,40	60	84	0,04	2,4	5,4	67,6	70
5	1,42	60	85,2	0,06	3,6	5,9	73,8	77,4
6	1,42	60	85,2	0,09	5,4	5,3	66,3	71,7
7	1,12	60	67,2	0,03	1,8	4,8	60,7	62,5
8	1,31	60	78,6	0,11	6,6	4,6	58,2	64,8
9	1,35	60	81	0,09	5,4	6,5	81,4	86,8
10	1,67	60	100,2	0,11	6,6	6,7	83,9	90,6
11	1,45	60	87	1,34	80,4	0,29	3,6	84

Tableau 3-04.

Bilans matière calculés à l'aide du dosage du titane

Le rendement de précipitation R se calcule selon la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100 \quad (3.4)$$

n_s est déduite de la concentration de la solution obtenue après redissolution de la poudre, ou bien par différence entre le nombre de mole de titane initial et dans le surnageant. Il semble plus rigoureux de calculer R en utilisant la valeur de n_s issue de la détermination directe. Néanmoins, comme on peut le lire dans le tableau 3.04, le nombre de mole issue du bilan ($n_f + n_s$) est dans la grande majorité des cas inférieur au nombre de mole initiale n_i , même si l'écart entre ces deux valeurs reste raisonnable (en relatif, il varie de 3% à 16%). Cet écart dans le calcul des bilans s'explique par la difficulté de séparer la phase solide de la phase liquide, une partie du solide étant perdue lors des étapes de centrifugation et de lavages. Le rendement a donc été calculé en utilisant la valeur de n_s déduite de la différence entre le nombre de mole de titane initial et dans le surnageant. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3-04.

<i>Solution n°</i>	<i>[Ti] totale</i>	<i>[H₂SO₄] ajouté</i>	<i>[Ti] surnageant</i>	<i>Rendement (%)</i>
1	1,243	0	0,029	97,6
2	1,402	0	0,042	97,1
3	1,402	0	0,036	97,8
4	1,402	0	0,046	97,1
5	1,424	0	0,055	95,8
6	1,424	0	0,087	93,7
7	1,122	0,5	0,033	97,3
8	1,315	0,5	0,110	91,6
9	1,347	0,5	0,087	93,3
10	1,672	0,5	0,107	93,4
11	1,452	1	1,339	7,6

Tableau 3-05.

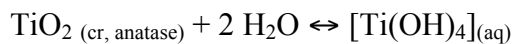
Concentrations finales en titane en fin de synthèse (mol.L⁻¹) et calcul des rendements de précipitation

Le tableau ci-dessus reprend les paramètres principaux de chaque essai réalisé : les concentrations de départ et d'arrivée, les conditions d'acidité et le rendement calculé. Les solutions sont regroupées dans ce tableau par condition d'acidité afin de faire apparaître la reproductibilité des essais réalisés.

Il apparaît que les rendements sont élevés sauf quand la concentration apparente en acide sulfurique devient égale à 1 mol.l^{-1} , où ils chutent brutalement. Nous allons dans le paragraphe suivant tenter de représenter cette tendance, en estimant la sursaturation des solutions de départ par rapport au TiO_2 anatase.

3.1.2 Modélisation de la précipitation du TiO_2

Le calcul de la sursaturation d'une solution de Ti(IV) revient à diviser le produit des concentrations des espèces impliquées dans la précipitation, par le produit de solubilité du solide qui précipite, du moins dans l'approche simplifiée ne tenant pas compte des coefficients d'activité. L'équilibre de solubilité de la phase solide étant :



le calcul de la sursaturation s'effectue suivant la relation (3.5) suivante :

$$S = \frac{[Ti(OH)_{4(aq)}]}{K_s} \quad (3.5)$$

Le calcul de sursaturation des solutions de départ par rapport à la phase anatase, nécessite donc la connaissance de la spéciation de ces solutions. Celles-ci ayant subi un chauffage prolongé à 120°C , le calcul de spéciation est effectué pour cette température. Les équilibres chimiques décrivant la composition des solutions sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, et les valeurs de leurs constantes sont déterminées à l'aide des extrapolations montrées dans le chapitre précédent.

Equilibres en solution	Log₁₀ K (120°C)
$Ti^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)]^{3+} + H^+$	5,97
$[Ti(OH)]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+} + H^+$	3,73
$[Ti(OH)_2]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_3]^+ + H^+$	-0,85
$[Ti(OH)_3]^+ + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4]_{(aq)} + H^+$	-3,47
$[Ti(OH)_2]^{2+} + HSO_4^- \leftrightarrow [Ti(OH)_2(HSO_4)]^+$	0,19
$[Ti(OH)_2]^{2+} + 2 HSO_4^- \leftrightarrow [Ti(OH)_2(HSO_4)_2]$	0,29
$[Ti(OH)_2]^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Ti(OH)_2(SO_4)]$	2,34
$[Ti(OH)_2]^{2+} + 2 SO_4^{2-} \leftrightarrow [Ti(OH)_2(SO_4)_2]^{2-}$	4,70
$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$	-3,28
$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	-11,93
Equilibre de solubilité	Log₁₀ K_S (120°C)
$TiO_2 (cr, anatase) + 2 H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4]_{(aq)}$	-7,64

Tableau 3-06.

Tableau des constantes d'équilibres utilisées pour déterminer la spéciation à 120°C des solutions de Ti(IV) préparées.

La sursaturation est calculée pour chaque condition opératoire présentée dans le tableau 3-01 et les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

<i>[Ti] totale</i>	<i>[H₂SO₄] apparent</i>	<i>[Ti(OH)₂]²⁺ calculé</i>	<i>[H⁺] calculé, à l'équilibre</i>	<i>[Ti(OH)₄]</i>	<i>Log₁₀ S</i>	<i>Rendement (%)</i>
1,24	0	0,21	0,11	$8,86 \cdot 10^{-4}$	4,58	97,6
1,40	0	0,22	0,11	$9,17 \cdot 10^{-4}$	4,59	97,1
1,42	0	0,23	0,11	$9,21 \cdot 10^{-4}$	4,59	95,1
1,12	0,5	0,20	0,24	$1,65 \cdot 10^{-4}$	3,85	97,3
1,35	0,5	0,22	0,22	$2,19 \cdot 10^{-4}$	3,97	91,9
1,67	0,5	0,25	0,20	$2,97 \cdot 10^{-4}$	4,10	93,4
1,45	1	0,21	0,45	$4,78 \cdot 10^{-5}$	3,31	7,6

Tableau 3-07.

Calcul des sursaturations à partir des concentrations ($mol \cdot l^{-1}$) calculées à l'équilibre, et mise en relation avec les rendements de précipitation obtenus

Le calcul des sursaturations apparaît a priori cohérent avec les rendements de précipitation obtenus puisqu'on associe des logS voisins de 4 à des rendements élevés, mais on peut être surpris de la grande différence de rendement pour une différence de logS de seulement 0,5 entre les deux sursaturations les plus faibles. Nous essayons de discuter ce constat.

Ce rendement plus faible s'explique intuitivement par l'acidité de la solution de départ qui est plus importante que pour les autres solutions. Dans ce système, l'anatase est plus soluble et la réaction de précipitation y est a priori plus lente. Une étude cinétique est alors tentée à l'aide de la relation suivante [8] :

$$J_N = J_0 \exp\left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT)^3 (\ln S)^2}\right) \quad (3.6)$$

Dans cette expression, J désigne le taux de nucléation qui est représenté par la fréquence de collision des précurseurs. Sa valeur est généralement comprise entre 10^{10} et $10^{35} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les oxydes [2]. R désigne la constante des gaz parfaits et T la température. V_m désigne le volume moléculaire du précurseur et sa valeur pour l'anatase est de $20,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et γ désigne la tension de surface dont la valeur pour l'anatase, sur la base des travaux de Bhatt et al. [70], est estimée à $0,9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Le facteur exponentiel est ainsi évalué pour certaines valeurs de sursaturation : celle correspondant à un faible rendement et une pour laquelle un rendement élevé a été obtenu.

<i>Log S</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>Terme exponentiel</i>
3,31	7,6	0,086
3,85	97,3	0,164

Tableau 3-08.

Evaluation du terme exponentiel de J_N pour différentes valeurs de sursaturation

Il est visible dans le tableau 3-08 que le terme exponentiel est doublé à fort rendement de précipitation par rapport au cas où un faible rendement est obtenu. Mais ce doublement ne peut expliquer la forte décroissance du rendement par rapport aux sursaturations calculées.

La plus faible diminution de la sursaturation comparée à celle du rendement de précipitation montre une limitation dans la démarche qui est menée et pourrait être expliquée par plusieurs raisons :

- Une valeur de γ mal connue et variant significativement avec l'acidité: celle-ci est fortement influencée par la taille des particules formées [70] mais aussi par la forte teneur des solutions en ions H_3O^+ , HSO_4^- ...
- L'incertitude sur les constantes d'équilibre utilisées pour effectuer le calcul de spéciation.
- Le choix de calculer la spéciation en se plaçant dans l'hypothèse de solutions idéales.

Bien que ce point puisse paraître un peu préoccupant, il n'est pas aberrant au point de remettre en cause notre démarche pour calculer des sursaturations et nous avons décidé de ne pas le creuser davantage, car le pôle TiO_2 pur est très particulier dans notre étude dans la mesure où c'est l'anatase et non le rutile (structure des mixtes) qui est impliquée.

3.2 Précipitation de particules de SnO_2

3.2.1 Etude expérimentale

3.2.1.1 Mode opératoire

Les solutions de départ soumises à la thermohydrolyse sont préparées suivant une procédure similaire à celle menées pour les particules de TiO_2 : le précurseur commercial $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ est dissous dans de l'eau distillée de manière à obtenir des solutions aqueuses limpides. Ces solutions sont ensuite soumises à un chauffage en four à micro-ondes à $120^\circ C$ pendant une heure en plus d'une montée en température de 20 minutes. Les concentrations des solutions préparées sont rassemblées dans le tableau 3-09 suivant :

<i>Solution n°</i>	<i>[Sn] totale</i>	<i>[Cl]</i>	<i>[H₂SO₄]</i>
1	1,50	6	0
2	1,22	4,88	0
3	0,59	2,36	0,5
4	1,51	6,04	0,5
5	1,43	5,72	1
6	1,44	5,76	1

Tableau 3-09.

Concentrations apparentes des différentes espèces dans les solutions soumises au chauffage micro-ondes

Comme pour la synthèse de particules de TiO_2 , un précipité blanc est obtenu dans tous les cas. Ce précipité est lavé à l'eau distillée, centrifugé puis lyophilisé. Des poudres blanches sont obtenues à l'issue de l'étape de lyophilisation.

3.2.1.2 Résultats des synthèses

3.2.1.2.1 Caractérisation des poudres

Les poudres obtenues sont caractérisées par diffraction de rayons X : tous les échantillons présentent des diffractogrammes similaires et un exemple est présenté sur la figure 3-03 ci-dessous.

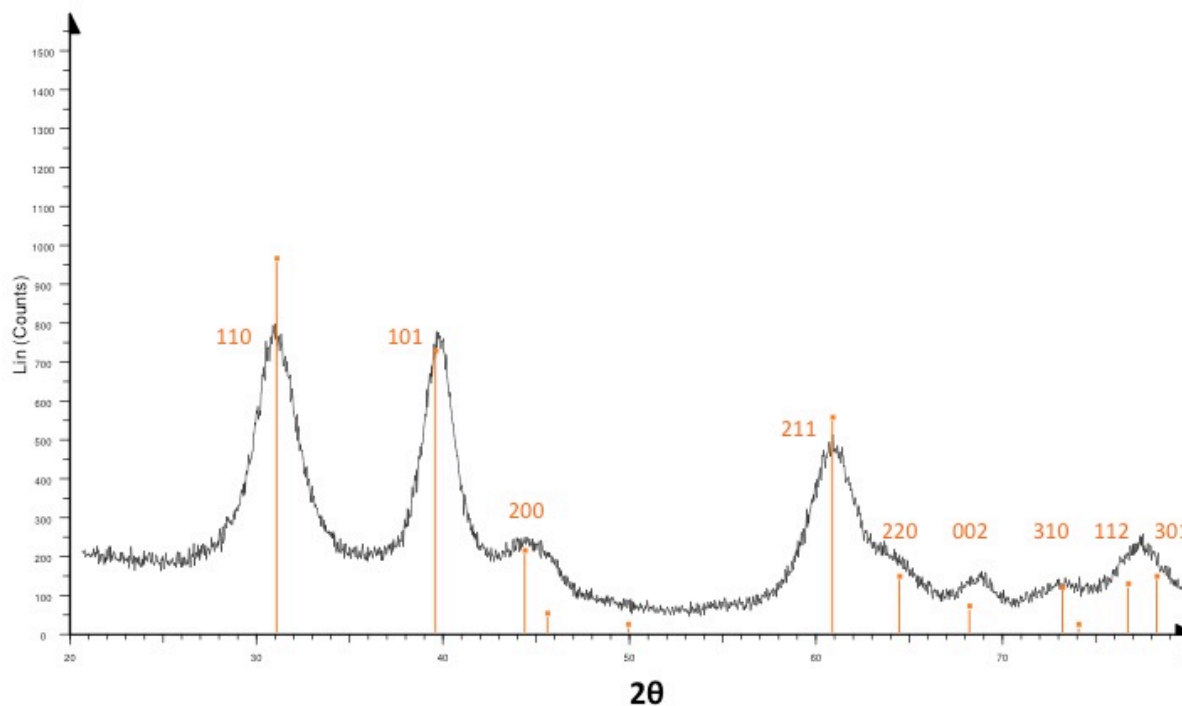


Figure 3-03.

Diffractogramme DRX d'une poudre d'oxyde d'étain synthétisé par thermohydrolyse micro-ondes. La phase obtenue est la cassitérite (Ref. JCPDS 41-1445)

La phase cassitérite est l'unique phase connue pour la cristallisation de l'oxyde d'étain et, comme attendu, le diffractogramme expérimental correspond bien à la référence de la cassitérite matérialisée par les pics oranges.

A partir des diffractogrammes obtenus, la taille moyenne des cristallites est calculée à l'aide de la relation de Scherrer en prenant le pic de diffraction (110). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3-09 ci-dessous : pour chaque échantillon de poudre, le numéro de la solution d'origine est indiqué.

<i>Echantillon n°</i>	<i>Largeur à mi-hauteur (°)</i>	<i>Taille moyenne D_{DRX} (nm)</i>
1	2,4	4,1 ($\pm 0,1$)
2	2,1	4,7 ($\pm 0,1$)
3	2,3	4,3 ($\pm 0,1$)
4	2,1	4,7 ($\pm 0,1$)
5	2,1	4,7 ($\pm 0,1$)
6	1,9	5,2 ($\pm 0,1$)

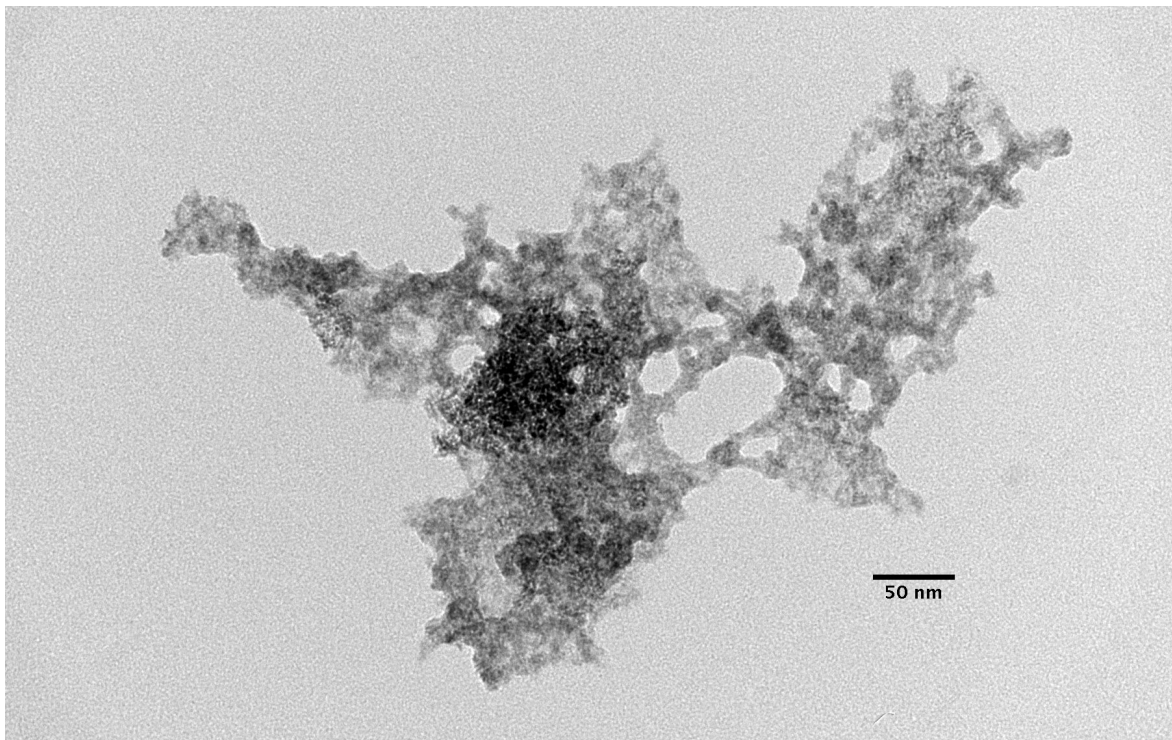
Tableau 3-09.

Tailles moyennes des cristallites calculées à partir de la diffraction X

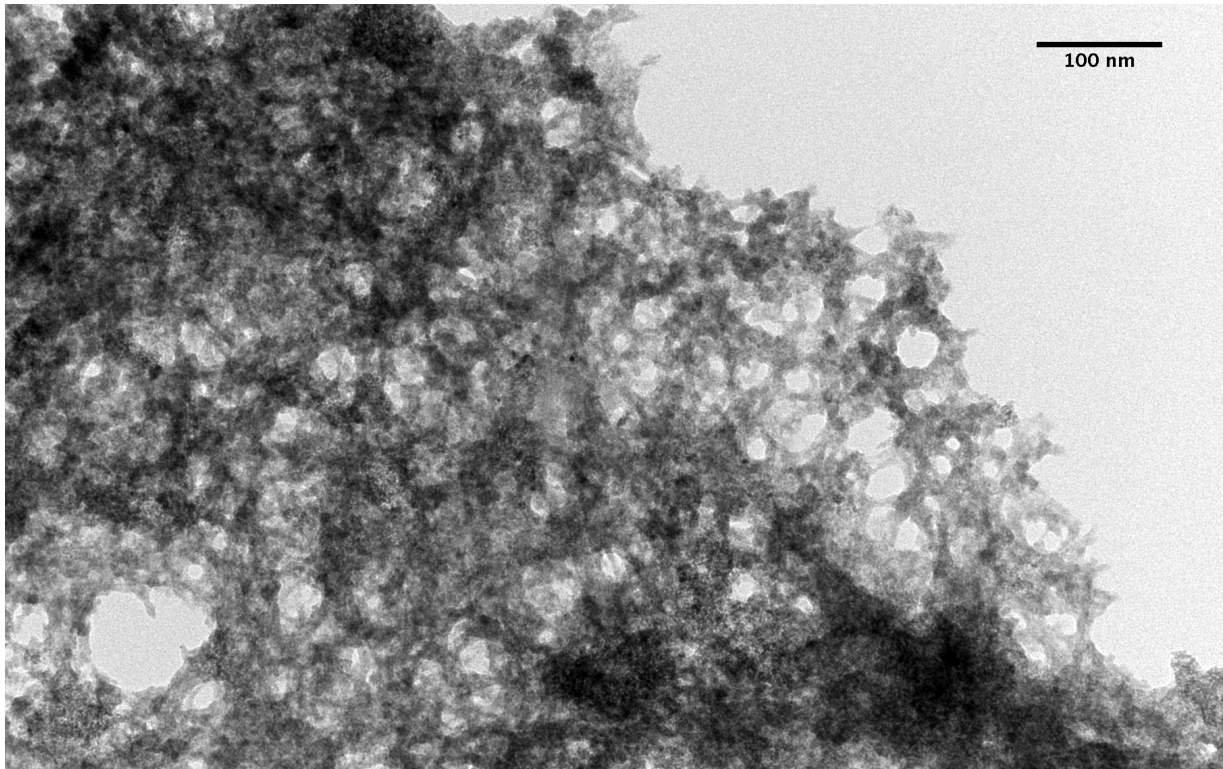
Les mesures issues de la relation de Scherrer montrent des tailles de cristallites plus petites que celles observées dans le cas de la précipitation du TiO_2 anatase. Le phénomène de croissance de particules apparaît donc limité dans nos conditions expérimentales, et seule l'étape de nucléation sera considérée comme déterminante quant aux caractéristiques finales des particules.

Par ailleurs, le calcul de taille de cristallite montre, en dehors du résultat observé pour la solution n°2, que celle-ci croît avec l'acidité de la solution de départ.

De même que dans le cas des particules d'oxyde de titane, les particules de SnO_2 sont observées au microscope électronique en transmission :



(a)



(b)

Figure 3-04.

Clichés de microscopie électronique en transmission de particules d'oxyde d'étain

L'observation en microscopie électronique montre un aspect général différent de celui observé pour le dioxyde de titane : il n'y a pas de surstructure en forme de boule mais plutôt des agglomérats informes. Les cristallites isotropes apparaissent moins agglomérés que dans le cas de l'anatase.

Les résultats des caractérisations par adsorption/désorption d'azote à 77 K (méthode BET) sont rassemblés dans le tableau 3-10 suivant :

<i>Echantillon n°</i>	<i>[Sn]</i>	<i>[H₂SO₄] ajouté</i>	<i>S_{spé} (m²/g)</i>	<i>D_{BET} (nm)</i>	<i>Rapport D_{BET}/D_{DRX}</i>
1	1,50	0	219 (± 1)	4,0	1,0
2	1,22	0	220 (± 1)	4,0	0,9
3	0,59	0,5	152 (± 1)	5,7	1,3
4	1,51	0,5	155 (± 1)	5,6	1,2
5	1,43	1	128 (± 1)	6,8	1,5
6	1,44	1	109 (± 1)	7,9	1,5

Tableau 3-10.

Tableau des surfaces spécifiques obtenues pour certains échantillons et calcul du diamètre dans l'hypothèse de particules sphériques

Les mesures de diamètre issues des mesures BET apparaissent cohérentes avec les tailles de cristallites déterminées par diffraction des rayons X, bien qu'il y ait un écart croissant avec l'augmentation de l'acidité des solutions de départ. Cette relative proximité des valeurs obtenues par ces deux techniques peut s'expliquer par la moindre agglomération des particules d'oxyde d'étain contrairement à ce qui est observé pour le dioxyde de titane, les surfaces sont ainsi plus accessibles lors de l'analyse BET et la valeur de taille qui en est déduite s'approche mieux de celle d'une particule isolée.

L'augmentation de la taille de particule avec l'acidité de la solution de départ peut s'expliquer par la solubilité exacerbée de l'étain(IV) dans les conditions choisies. En effet, l'augmentation de la solubilité défavorise la nucléation qui va devenir plus lente et donc plus difficile avec pour conséquence l'obtention d'un moins grand nombre de nucléi. Dans ces conditions, le phénomène de croissance devient relativement un peu plus marqué d'où les tailles de particules croissantes avec l'acidité de la solution de départ. Il faut toutefois garder à l'esprit que ce phénomène est relativement peu marqué dans nos conditions.

Ces observations sont semblables à celles de Jouhannaud et al. [33] : dans leur étude, des solutions de chlorure d'étain (IV) sont aussi traitées par chauffage micro-ondes. Leurs mesures de surface spécifiques aboutissent à des résultats qui sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans ce paragraphe, les diamètres calculés de leurs particules sont par conséquent semblables, de l'ordre de 5 nm. Leur observation au microscope électronique en transmission de leurs particules en fin de synthèse et sans traitement ultérieur montre des agrégats de même aspect que ceux observés dans cette étude. En revanche, ces auteurs précisent que des modifications des conditions opératoires, telles que le temps de chauffe ou

encore la concentration en chlorure d'étain, sont sans effet sur la morphologie des particules obtenues.

3.2.1.2.2 Calcul des rendements de précipitation

En fin de synthèse, l'étain est dosé dans la solution de départ, et dans le surnageant. Dans tous les cas, les solutions sont dosées par spectroscopie d'absorption atomique suivant la méthode décrite dans l'annexe 2.

<i>n°</i>	<i>Solutions de départ</i>			<i>Surnageants</i>		<i>Solides</i>		<i>Bilan</i>
	<i>[Sn]_i</i>	<i>V (ml)</i>	<i>n_i (mmol)</i>	<i>[Sn]_f</i>	<i>n_f (mmol)</i>	<i>m (g)</i>	<i>n_s (mmol)</i>	<i>n_f + n_s</i>
1	1,50	120	180	1,09	130,8	3,84	25,5	156,3
2	1,22	130	158,6	0,83	107,9	4,38	29,1	137,0
3	0,59	60	35,4	0,40	24	2,13	14,1	38,1
4	1,51	60	90,6	1,18	70,8	2,38	15,8	86,6
5	1,43	60	85,8	1,37	82,2	0,42	2,8	85,0
6	1,44	60	86,4	1,41	84,6	0,45	3,0	87,6

Tableau 3-11.

Bilans matière à l'issue des synthèses d'oxyde d'étain par thermohydrolyse

Le tableau 3-11 ci-dessus reprend les concentrations mesurées en solution ainsi que les masses de poudres obtenues. A partir de ces valeurs, et de la même façon que pour le titane, le bilan matière est calculé en sommant la quantité d'étain déterminée dans le surnageant à celle obtenue dans la phase solide. Cette somme est ainsi comparée à la quantité introduite dans la solution de départ. Il apparaît, comme cela a été constaté pour le titane, que cette somme est inférieure à celle de départ et s'explique là aussi par une perte d'une partie de la phase solide lors des étapes de lavage. Le calcul des rendements de précipitation est effectué sur la base des dosages dans les phases liquides.

<i>Solution n°</i>	<i>[Sn] départ</i>	<i>[H₂SO₄] ajouté</i>	<i>[Sn] surnageant</i>	<i>Rendement (%)</i>
1	1,50	0	1,09	27% (± 1)
2	1,22	0	0,83	32% (± 1)
3	0,60	0,5	0,40	32% (± 1)
4	1,52	0,5	1,18	22% (± 1)
5	1,44	1	1,37	5% (± 1,5)
6	1,44	1	1,41	2% (± 1,5)

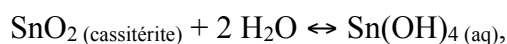
Tableau 3-12.

Concentrations finales en étain en fin de synthèse ($mol.L^{-1}$) et calcul des rendements de précipitation

Les rendements présentés dans ce tableau apparaissent faibles et sensibles à l'acidité de la solution. Plus la solution est acidifiée, plus les rendements sont faibles ce qui n'est pas surprenant vu les diagrammes et les équilibres de solubilité présentés dans le précédent chapitre : la diminution du pH favorisant la solubilité des oxydes étudiés, l'acidification défavorise par conséquent la précipitation. La concentration du tableau ci-dessous suit la même démarche que pour les rendements de précipitation du dioxyde de titane : les solutions sont classées par concentration d'acide sulfurique introduite, pour montrer l'effet de l'acidité mais aussi faire ressortir la reproductibilité des essais. Il apparaît dans ce tableau qu'à concentration d'acide sulfurique équivalente, le rendement diminue quand la concentration apparente d'étain de la solution de départ augmente. Nous avons vu au chapitre précédent que la dissolution du chlorure d'étain (IV) en solution aqueuse induit un comportement de l'étain proche de celui d'un monoacide fort, l'augmentation de sa concentration apparente induit par conséquent une acidification plus forte de la solution.

3.2.2 Modélisation de la précipitation de SnO_2

La même démarche que pour le dioxyde de titane est utilisée pour représenter ces résultats : le calcul de sursaturation est effectué en divisant le produit des concentrations par la valeur du produit de solubilité du dioxyde d'étain, là encore dans l'approche consistant à ne pas tenir compte des coefficients d'activité. L'équilibre de solubilité étant:



le calcul de la sursaturation est donnée par la relation (3.7) suivante :

$$S = \frac{[Sn(OH)_4(aq)]}{K_s} \quad (3.7)$$

Le calcul de sursaturation des solutions de départ par rapport à l'oxyde d'étain nécessite aussi la connaissance de la spéciation de ces solutions. Celles-ci ayant subi un chauffage prolongé à 120°C, le calcul de spéciation est effectué pour cette température. Les équilibres chimiques décrivant la composition des solutions sont rassemblés dans le tableau (3-13) ci-dessous, et les valeurs de leurs constantes sont déterminées à l'aide des extrapolations montrées dans le chapitre précédent.

Equilibres en solutions	Log₁₀ K (120°C)
$Sn^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Sn(OH)]^{3+} + H^+$	-1,35
$Sn^{4+} + 4 H_2O \leftrightarrow [Sn(OH)_4]_{(aq)} + 4 H^+$	-2,60
$[Sn(OH)]^{3+} + Cl^- \leftrightarrow [Sn(OH)Cl]^{2+}$	5,65
$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$	-3,28
$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	-11,93
Equilibre de solubilité	Log₁₀ K_S (120°C)
$SnO_2_{(cr)} + 2 H_2O \leftrightarrow [Sn(OH)_4]_{(aq)}$	-9,56

Tableau 3-13.

Tableau des constantes d'équilibres utilisées pour déterminer la spéciation à 120°C des solutions d'étain préparées

Pour chaque condition opératoire présentée dans le tableau 3-09, la sursaturation est calculée et les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Solution n°	[Sn] départ	[H₂SO₄]	[Sn(OH)₄]	Log₁₀ S	Rendement (%)
1	1,50	0	$1,24 \cdot 10^{-8}$	1,61	27% (± 1)
2	1,22	0	$2,31 \cdot 10^{-8}$	1,88	32% (± 1)
3	0,59	0,5	$3,24 \cdot 10^{-8}$	2,03	32% (± 1)
4	1,51	0,5	$5,17 \cdot 10^{-9}$	1,23	22% (± 1)
5	1,43	1	$2,92 \cdot 10^{-9}$	1,03	5% (± 1,5)
6	1,44	1	$2,89 \cdot 10^{-9}$	1,02	2% (± 1,5)

Tableau 3-14.

Calcul des sursaturations à partir des concentrations (mol.L⁻¹) calculées à l'équilibre, et mise en relation avec les rendements de précipitation obtenus

Les calculs de sursaturation apparaissent cohérents avec les rendements de précipitation observés : le logarithme compris entre 1 et 2 correspond ainsi à des valeurs modérées de sursaturation qui rendent compte des rendements modestes obtenus.

Solution n°	1	2	3	4	5	6
$[Sn(OH)]^{3+}$	$7,46 \cdot 10^{-7}$	$7,46 \cdot 10^{-7}$	$7,46 \cdot 10^{-7}$	$7,46 \cdot 10^{-7}$	$7,46 \cdot 10^{-7}$	$7,46 \cdot 10^{-7}$
$[Sn(OH)Cl]^{2+}$	1,50	1,22	0,59	1,51	1,43	1,44
$[Sn(OH)_4]$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$2,31 \cdot 10^{-8}$	$3,24 \cdot 10^{-8}$	$5,17 \cdot 10^{-9}$	$2,92 \cdot 10^{-9}$	$2,89 \cdot 10^{-9}$
$[H^+]$	1,50	1,22	1,09	2,01	2,43	2,44

Tableau 3-15.

Spéciation théorique des solutions de départ (en mol.L⁻¹)

Si on analyse le détail de la spéciation en solution présenté dans le tableau 3-15, il apparaît que la concentration de l'espèce $[Sn(OH)]^{3+}$ dans la solution de départ apparaît constante quelle que soit la quantité d'étain dissoute, ce qui peut s'expliquer par l'importance de la complexation des ions chlorures par cette espèce. En effet, la constante de complexation d'un ion chlorure par $[Sn(OH)]^{3+}$ reportée dans le tableau 3-13 est très élevée ($\log \beta_1 = 5,65$) et ces ions chlorure sont apportés en excès dans la poudre commerciale. Dans tous les cas de figure étudiés, la concentration de l'espèce $[Sn(OH)Cl]^{2+}$, ultramajoritaire, est quasiment égale à la concentration apparente de l'étain dans les solutions étudiées. Les concentrations calculées pour les espèces non complexées sont alors faibles et, malgré la faible solubilité de l'oxyde d'étain cassitérite, la complexation par les ions chlorures apparaît suffisamment forte pour stabiliser Sn(IV) en solution et expliquer la faiblesse des rendements de précipitation observés.

Enfin, l'augmentation de l'acidité des solutions de départ diminue le poids relatif du précurseur de charge nulle et par conséquent, la valeur de la sursaturation.

Par ailleurs, les valeurs de sursaturation montrées dans le tableau ci-dessus correspondent à des solutions pour lesquelles les rendements de précipitation sont plus élevés que ce qui aurait été obtenu pour le titane à même valeur de sursaturation. En d'autres termes, les rendements de précipitation du dioxyde d'étain apparaissent plus élevés que ceux de la précipitation du dioxyde de titane anatase, si l'on se place à sursaturation égale. L'explication pourrait être cinétique :

La relation donnant la vitesse ou taux de nucléation lors de la nucléation primaire homogène est rappelée ci-dessous :

$$J_N = J_0 \exp\left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT)^3 (\ln S)^2}\right) \quad (3.8)$$

Comme indiqué précédemment, l'étude de la cinétique de nucléation par cette relation nécessite la connaissance de la tension de surface des oxydes étudiés. L'étude de Bhatt et al. [70] consiste à évaluer et comparer les tensions de surface respectives des oxydes de titane et d'étain. Leur démarche s'appuie sur un calcul théorique de la tension de surface confronté aux résultats expérimentaux issus de la littérature. Ils aboutissent à déterminer l'effet de la taille des particules sur la tension de surface :

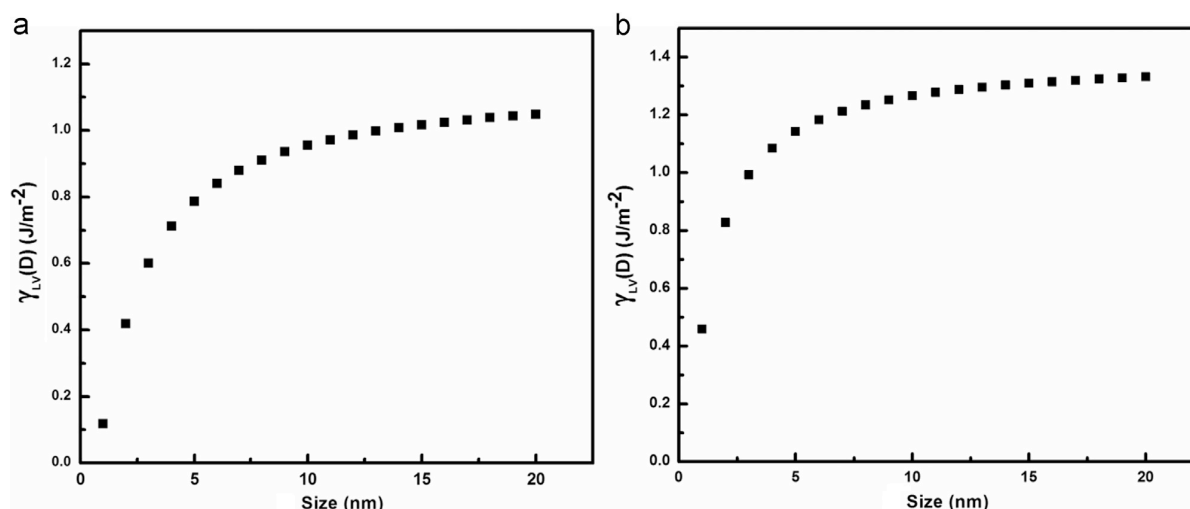


Figure 3-05.

Evolution de la tension de surface en fonction de la taille des particules de (a) TiO_2 anatase (b) SnO_2 cassiterite (D'après Bhatt et al. [70])

D'après la figure 3-05, les tensions de surface de l'anatase et de la cassitérite atteignent un palier avec l'augmentation de la taille des particules et les valeurs de ces deux paliers n'apparaissent pas éloignés. Dans le cas du dioxyde de titane anatase, les tailles des particules synthétisées par chauffage micro-ondes étant de l'ordre de 10 nm, leur tension de surface est manifestement de l'ordre de $1,0 J.m^{-2}$. Dans le cas de l'oxyde d'étain cassitérite, les tailles des particules synthétisées sont de l'ordre de 5 nm, correspondant aussi à une tension de surface d'environ $1,0 J.m^{-2}$, mais dans le cas de l'oxyde d'étain, les tailles de particules obtenues correspondent aussi à une zone du graphique pour laquelle une petite variation dans la taille peut induire des modifications importantes de la tension de surface.

De plus, les tailles de particules observées ne correspondent pas à la taille du germe critique nécessaire à la nucléation. Les germes peuvent avoir subi une étape de croissance même si celle-ci semble limitée. Cette hypothèse conforte l'idée selon laquelle la tension de surface γ peut être fortement influencée par la taille du germe selon l'allure des courbes montrées sur la figure 3-05.

Par ailleurs, la tension de surface peut aussi être très diminuée par le pH [71] et par l'adsorption d'ions présents dans la solution [68] et dans nos conditions, les concentrations sont élevées dans les solutions préparées. Le tableau 3-16 rappelle par exemple les concentrations calculées en ions H^+ des solutions préparées pour les synthèses d'oxydes TiO_2 et SnO_2 .

<i>Conditions</i>	<i>$[H^+]$ dans les solutions de Ti(IV)</i>	<i>$[H^+]$ dans les solutions de Sn(IV)</i>
$[M] = 1,40 \text{ mol.l}^{-1}$ $[H_2SO_4] = 0 \text{ mol.l}^{-1}$	0,11	1,40
$[M] = 1,35 \text{ mol.l}^{-1}$ $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$	0,22	1,85
$[M] = 1,45 \text{ mol.l}^{-1}$ $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$	0,45	2,45

Tableau 3-16.

Concentrations théoriques en ions H^+ à $120^\circ C$ dans les solutions préparées pour la synthèse d'oxydes purs.

Il est visible sur ce tableau qu'à concentration en acide sulfurique équivalente et à concentration en métal équivalente, la concentration en ions H^+ de la solution est bien plus importante lorsque l'étain est mis en solution, il est alors possible que la tension de surface du germe critique d'oxyde d'étain soit abaissée par rapport à celle de l'oxyde de titane ce qui pourrait expliquer la précipitation de cassitérite à plus faible niveau de sursaturation. Il s'agit à présent de regarder l'effet d'une variation de la tension de surface (γ) sur le taux de nucléation. Pour évaluer cet effet, seul le terme exponentiel de la relation (3.6) est calculé du fait de l'absence de données disponibles sur J_0 . La figure 3-06 suivante montre l'évolution de ce facteur à sursaturation constante et pour des valeurs de γ comprises entre 0,1 et $1,0 \text{ J.m}^{-2}$:

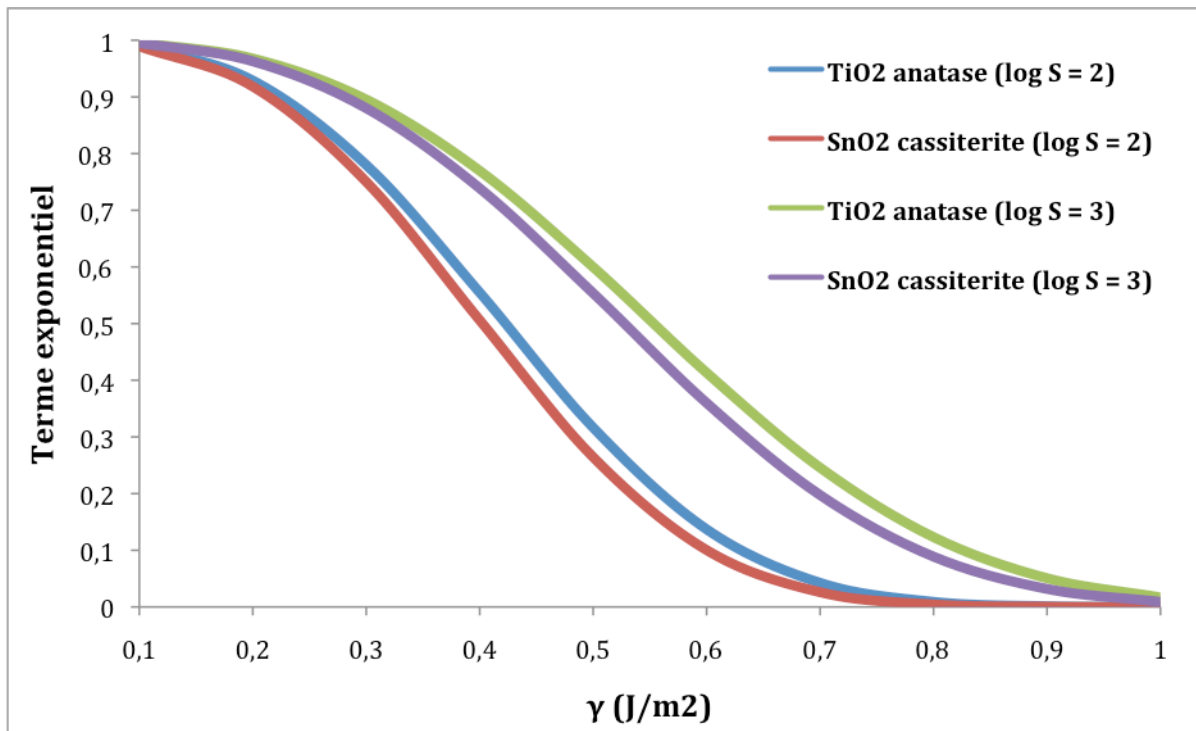


Figure 3-06.

Evolution du facteur exponentiel de la relation (4.5) avec la tension de surface (γ) dans le cas de la précipitation de TiO_2 anatase et de SnO_2 cassitérite.

Cette figure montre qu'à sursaturation équivalente, le terme exponentiel suit la même évolution aussi bien pour le dioxyde de titane que pour le dioxyde d'étain. Elle montre toutefois qu'une variation de γ peut induire une modification conséquente de ce facteur exponentiel. Vu la plus forte composition en ions des solutions d'étain, il est envisageable que la tension de surface pour le dioxyde d'étain soit plus faible que dans le cas des synthèses des dioxydes de titane ce qui induirait ainsi un taux de nucléation plus important et donc une précipitation plus conséquente à sursaturation fixée.

On peut regretter le manque de données expérimentales supplémentaires pour expliquer de façon plus étayée ces différences de comportement mais l'étude des oxydes purs, et notamment du TiO_2 anatase, n'est pas l'objet principal de la thèse.

3.3 Précipitation de particules d'oxydes mixtes $Sn_xTi_{1-x}O_2$

3.3.1 Etude expérimentale

3.3.1.1 Mode opératoire des synthèses

Les synthèses de particules mixtes ont été réalisées suivant une procédure similaire à celles menées pour les synthèses de particules d'oxyde de titane ou d'étain décrites dans les précédents paragraphes. Des solutions aqueuses limpides de ces deux éléments sont préparées en dissolvant les mêmes poudres commerciales, les solutions ainsi préparées sont ensuite mélangées de manière à contrôler le ratio d'étain X_{Sn} (total ou apparent, considérant toutes les espèces) en solution.

$$X_{Sn} = \frac{[Sn]_{total}}{[Sn]_{total} + [Ti]_{total}} \quad (3.9)$$

Les mélanges ainsi préparés sont ensuite chauffés à 120°C, les conditions de synthèses étant décrites dans le tableau 3-17 ci-dessous :

Solution n°	X_{Sn}	$[H_2SO_4]$ ajouté	Eléments apportés par $TiOSO_4$			Eléments apportés par $SnCl_4$	
			$[Ti]_{totale}$	$[SO_4^{2-}]$	$[H^+]$	$[Sn]_{totale}$	$[Cl]$
1	0,22	0	1,08	1,62	1,08	0,30	1,20
2	0,24	0,5	0,98	1,47	0,98	0,31	1,24
3	0,21	1	1,13	1,70	1,13	0,31	1,24
4	0,47	0	0,70	1,05	0,70	0,61	2,44
5	0,47	0	0,74	1,11	0,74	0,65	2,60
6	0,55	0	0,70	1,05	0,70	0,86	3,44
7	0,48	0,5	0,71	1,07	0,71	0,65	2,60
8	0,57	0	0,56	0,84	0,56	0,75	3,0
9	0,57	1	0,56	0,84	0,56	0,75	3,0

Tableau 3-17.

Concentrations apparentes ($mol.L^{-1}$) de chaque élément dans les solutions soumises à la thermohydrolyse. Ces solutions sont soumises à un chauffage de 120°C pendant une heure, après une montée en température de 20 minutes.

A la fin de chaque synthèse, un précipité blanc est obtenu. Celui-ci est lavé à l'eau distillée, centrifugé et lyophilisé. Une poudre blanche est alors obtenue à l'issue de l'étape de lyophilisation.

3.3.1.2 Résultats des synthèses

3.3.1.2.1 Effet de la composition des solutions de départ

Le tableau 3-18 suivant montre le résultat des dosages chimiques : la concentration en titane et en étain est mesurée dans la solution de départ de même que dans le surnageant. La composition moyenne en étain des particules, notée x_{Sn} , est mesurée après redissolution de ces particules.

Le résultat de ces dosages doit permettre d'abord de vérifier les bilans matière en titane et en étain et qui sont présentés dans les tableaux 3-19 et 3-20.

Solution n°	X_{Sn}	$[H_2SO_4]$	$[Ti]$ (mol/l)		$[Sn]$ (mol/l)		x_{Sn}
			initiale	surnageant	initiale	surnageant	
1	0,22	0	1,08	0,06	0,30	0,12	0,15
2	0,24	0,5	0,98	0,14	0,31	0,22	0,10
3	0,21	1	1,13	0,33	0,31	0,23	0,09
4	0,47	0	0,70	0,04	0,61	0,39	0,26
5	0,47	0	0,74	0,09	0,65	0,44	0,27
6	0,55	0	0,70	0,06	0,86	0,61	0,28
7	0,48	0,5	0,71	0,09	0,65	0,52	0,20
8	0,57	0	0,56	0,02	0,75	0,50	0,32
9	0,57	1	0,56	0,13	0,75	0,66	0,17

Tableau 3-18.

Résultats des dosages dans les phases liquides et composition finale des particules

<i>Solutions de départ</i>				<i>Surnageants</i>		<i>Solide</i>		<i>Bilan</i>
n°	$[Ti]_i$	$V_i (ml)$	$n_{Ti, i}$ (mmol)	$[Ti]_f$	$n_{Ti, f}$ (mmol)	$m (g)$	$n_{Ti, s}$ (mmol)	$n_f + n_s$
1	1,08	60	64,8	0,06	3,6	6,34	59,5	63,1 (-3%)
2	0,98	60	58,8	0,14	8,4	4,58	47,4	55,8 (-5%)
3	1,13	60	67,8	0,33	19,8	3,35	35,3	55,1 (-18%)
4	0,70	130	91	0,04	5,2	12	90,3	95,5 (+5%)
5	0,74	15	11,1	0,08	1,2	1,5	10,8	12,0 (+8%)
6	0,70	120	84	0,06	7,2	12	86,6	93,8 (+12%)
7	0,71	15	10,65	0,09	1,35	1,12	9,5	10,9 (+2%)
8	0,56	60	33,6	0,02	1,2	4,8	31,8	33,0 (+2%)
9	0,56	60	33,6	0,13	7,8	2,86	25,8	33,6 (0%)

Tableau 3-19.

Bilans matière sur le titane

<i>Solutions de départ</i>				<i>Surnageants</i>		<i>Solides</i>		<i>Bilans</i>
n°	$[Sn]_i$	$V_i (ml)$	$n_{Sn, i}$ (mmol)	$[Sn]_f$	$n_{Sn, f}$ (mmol)	$m (g)$	$n_{Sn, s}$ (mmol)	$n_f + n_s$
1	0,30	60	18,0	0,12	7,2	6,34	10,5	17,7 (-2%)
2	0,31	60	18,6	0,22	13,2	4,58	5,0	18,2 (-2%)
3	0,31	60	18,6	0,23	13,8	3,35	3,5	17,3 (-7%)
4	0,61	130	79,3	0,39	50,7	12	31,7	82,4 (+3%)
5	0,65	15	9,75	0,44	6,6	1,5	4,2	10,8 (+11%)
6	0,86	120	103,2	0,61	73,2	12	33,7	106,9 (+4%)
7	0,65	15	9,75	0,52	7,8	1,12	2,4	10,2 (+5%)
8	0,75	60	45,0	0,50	30	4,8	14,9	44,9 (-0,2%)
9	0,75	60	45,0	0,66	39,6	2,86	5,3	44,9 (-0,2%)

Tableau 3-20.

Bilans matière sur l'étain

Les bilans matière sur le titane et sur l'étain sont réalisés en sommant la quantité de chacun des éléments dans le surnageant et le solide correspondant. Cette somme est ensuite comparée à la quantité mesurée dans la solution de départ. L'étude de ces bilans montre que les écarts observés entre l'état final et l'état initial sont modérés dans la plupart des cas : seules 3 solutions montrent un écart de plus de 5% dans le cas du titane, et une seule dans le cas de l'étain. Les écarts observés peuvent s'expliquer par le fait qu'il était difficile, en fin de synthèse, de séparer la phase liquide de la phase solide. En effet, une partie du solide peut être perdue lors des lavages induisant ainsi un écart négatif. L'écart positif dans un bilan peut s'expliquer quant à lui par un moins bon séchage de la poudre.

Deux paramètres dans la composition des solutions apparaissent avoir un effet sur la composition des solides et des surnageants : la proportion des deux métaux et l'acidité de la solution. Sans surprise, plus la solution de départ est riche en étain et plus la composition x_{Sn} des particules à l'issue de la synthèse sera élevée. Mais les compositions finales apparaissent éloignées des proportions des solutions de départ, en particulier lorsque celles-ci sont de plus en plus riches en étain. Ce résultat peut s'expliquer notamment par les raisons évoquées pour expliquer les faibles rendements de précipitation du dioxyde d'étain : l'acidité des solutions mais surtout la stabilisation des complexes de l'étain en solution par les ions chlorures.

Les rendements de précipitation du titane et de l'étain dans le cas de la précipitation de particules mixtes ont été calculés à l'aide des concentrations de ces deux éléments dans les phases liquides, les valeurs ont été rassemblées dans le tableau 3-21 ci-dessous. Ces rendements sont calculés à l'aide de la différence entre la quantité en métal de la solution de départ et celle mesurée dans le surnageants :

<i>Solution n°</i>	X_{Sn}	$[H_2SO_4]$ ($mol.l^{-1}$)	<i>Rendement Ti</i> (%)	<i>Rendement Sn</i> (%)	x_{Sn}
1	0,22	0	93 (± 1)	59 (± 1)	0,15
2	0,24	0,5	83 (± 3)	28 (± 1)	0,10
3	0,21	1	61 (± 10)	23 (± 3)	0,09
4	0,47	0	96 (± 3)	38 (± 2)	0,26
5	0,47	0	92 (± 4)	37 (± 5)	0,27
6	0,55	0	95 (± 4)	31 (± 2)	0,28
7	0,48	0,5	88 (± 1)	22 (± 2)	0,20
8	0,57	0	95 (± 1)	33 (± 1)	0,32
9	0,57	1	77 (± 1)	12 (± 1)	0,17

Tableau 3-21.

Rendements de précipitation calculés pour chaque élément dans le cas de la précipitation d'oxydes mixtes.

Les rendements calculés pour le titane apparaissent quantitatifs pour des concentrations en acide sulfurique ajouté de 0 et $0,5 mol.l^{-1}$. Lorsque la concentration en acide sulfurique ajouté atteint $1 mol.l^{-1}$, la chute du rendement est bien moins brutale que ce qui a été observé pour les purs ce qui peut s'expliquer par deux facteurs différents. D'une part, la présence d'étain induit la cristallisation de tout ou partie du titane sous forme rutile qui est une phase moins soluble que l'anatase. D'autre part, les rendements en étain pour cette concentration en acide sulfurique sont eux aussi plus élevés que ceux observés pour la phase SnO_2 pure, ce qui suggère un effet de synergie dans la coprécipitation de ces deux éléments.

Par ailleurs, il n'y a pas que pour cette condition d'acidité que les rendements en étain sont plus élevés, tous les autres essais montrent des rendements plus élevés et en particulier celui de la solution n°1 pour lequel ce niveau de rendement n'a pas été obtenu dans le cas du SnO_2 pur. Pour tenter d'expliquer ces rendements, le tableau 3-22 suivant indique pour chaque solution étudiée dans ce paragraphe, sa concentration en ions H^+ déduite du calcul de spéciation avec les constantes d'équilibre présentées dans le tableau 3-26. Cette concentration est calculée pour la température de $120^\circ C$ et les données du tableau 3-21 sont ainsi classées par acidité croissante :

<i>Solution n°</i>	<i>$[H^+]$ (mol.l⁻¹)</i>	<i>Rendement en étain (%)</i>
1	0,13	59%
4	0,29	38%
5	0,31	37%
2	0,41	28%
8	0,47	33%
6	0,52	31%
3	0,79	23%
7	0,80	22%
9	1,47	12%

Tableau 3-22.

Mise en relation du rendement de précipitation de l'étain avec la condition d'acidité de la solution de départ

Le tableau 3-22 confirme, comme pour la précipitation de l'oxyde d'étain pur, qu'indépendamment de la présence des ions Cl^- qui stabilisent l'étain en solution, l'augmentation de son acidité défavorise la précipitation. Toutefois, le résultat pour $[H^+] = 0,41 \text{ mol.l}^{-1}$ dénote et la chute de rendement par rapport à l'augmentation de l'acidité paraît brutale entre les solutions n° 1 et 4.

De plus, dans le cas de la précipitation de SnO_2 , des rendements d'environ 30% sont obtenus pour des conditions d'acidité plus élevées que celles calculées ici, la tendance observée n'est ainsi pas totalement superposable mais elle montre néanmoins que c'est vraisemblablement ce facteur qui expliquerait les variations de rendement observées. Cette non-superposition des résultats pourrait avoir pour origine le fait que les concentrations mentionnées pour les ions $[H^+]$ ne sont que théoriques, et dans le cas des solutions mixtes, le calcul de spéciation fait intervenir plus d'équilibres en solution du fait de la présence du titane ce qui peut induire plus d'incertitudes sur le calcul de spéciation.

3.3.1.2.2 Effet des conditions de chauffage

Notre approche considère que la réaction de précipitation a lieu à la température de consigne, toutefois même avec un chauffage micro-onde à rampe rapide et même si la température de consigne est relativement faible, il est possible que la nucléation se produise à des températures inférieures pendant la chauffe et que la composition finale des particules dépende de la rampe de chauffage.

L'objet de ce paragraphe est de regarder l'effet de la durée du chauffage et de la montée en température sur la composition des particules mixtes obtenues. Deux solutions de départ sont testées : la n°5 pour laquelle on n'a pas ajouté d'acide sulfurique, et la n°7 pour laquelle la concentration en acide sulfurique introduit est de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Pour chaque solution, 3 essais sont réalisés : l'essai A consiste à chauffer la solution pendant une heure après une montée en température de 20 minutes tandis que l'essai B consiste à ne chauffer la solution que pendant 30 minutes après la même montée en température. La comparaison de ces deux essais permet d'examiner l'influence de la durée du chauffage à la température de consigne.

L'essai C consiste à chauffer la solution pendant 50 minutes après une rapide montée en température ce qui, en temps total de chauffe, équivaut à celui de l'essai B. La comparaison des essais B et C doit ainsi permettre d'examiner l'effet de la montée en température sur la composition finale des particules.

Ces conditions opératoires sont rappelées dans le tableau 3-23 avec, pour chaque essai, les compositions finales mesurées après redissolution des particules :

Solution n°	X_{Sn}	$[Ti]$	$[Sn]$	$[H_2SO_4]$ ajouté	Durée de la montée en température	Durée du palier	x_{Sn}
5A	0,47	0,74	0,65	0	20 minutes	1 heure	0,27
5B	0,47	0,74	0,65	0	20 minutes	30 minutes	0,26
5C	0,47	0,74	0,65	0	une minute	50 minutes	0,27
7A	0,48	0,71	0,65	0,5	20 minutes	1 heure	0,20
7B	0,48	0,71	0,65	0,5	20 minutes	30 minutes	0,20
7C	0,48	0,71	0,65	0,5	une minute	50 minutes	0,19

Tableau 3-23.

Conditions de durée de chauffage sur la composition finale des particules et composition (mol.l^{-1}) des solutions correspondantes.

<i>Solution n°</i>	<i>Rendement Ti (%)</i>	<i>Rendement Sn (%)</i>
5A	97 % (± 1)	39% (± 2)
5B	93% (± 1)	39% (± 1)
5C	88% (± 1)	40% (± 1)
7A	88% (± 1)	22% (± 2)
7B	86% (± 2)	23% (± 3)
7C	84% (± 2)	23% (± 3)

Tableau 3-24.

Rendements en titane et en étain obtenus dans les différents essais

Le tableau 3-23 montre que les différents paramètres testés n'ont qu'une influence marginale sur la composition finale des particules : pour la solution n° 5, les particules ont une composition en étain d'environ 0,27 tandis que pour la solution n° 7, cette composition est d'environ 0,20. La durée du palier comme celle de la rampe n'ont manifestement qu'un effet limité sur la composition finale des particules, du moins dans la limite des variations considérées.

Enfin, les rendements présentés dans le tableau 3-24 apparaissent semblables à ceux présentés précédemment à condition d'acidité équivalente. On peut remarquer toutefois que les rendements de précipitation du titane présentent une faible diminution lorsque le temps de chauffe est moins long. Les rendements de précipitation en étain, de même que la composition finale des particules, n'apparaissant pas ou peu affectés par le temps de chauffe, il semble donc que la fin de synthèse est proche de l'équilibre thermodynamique à la température de consigne (120°C) même s'il n'est pas parfaitement atteint.

3.3.1.2.3 Analyse des poudres obtenues

L'analyse DRX des poudres est montrée sur la figure suivante :

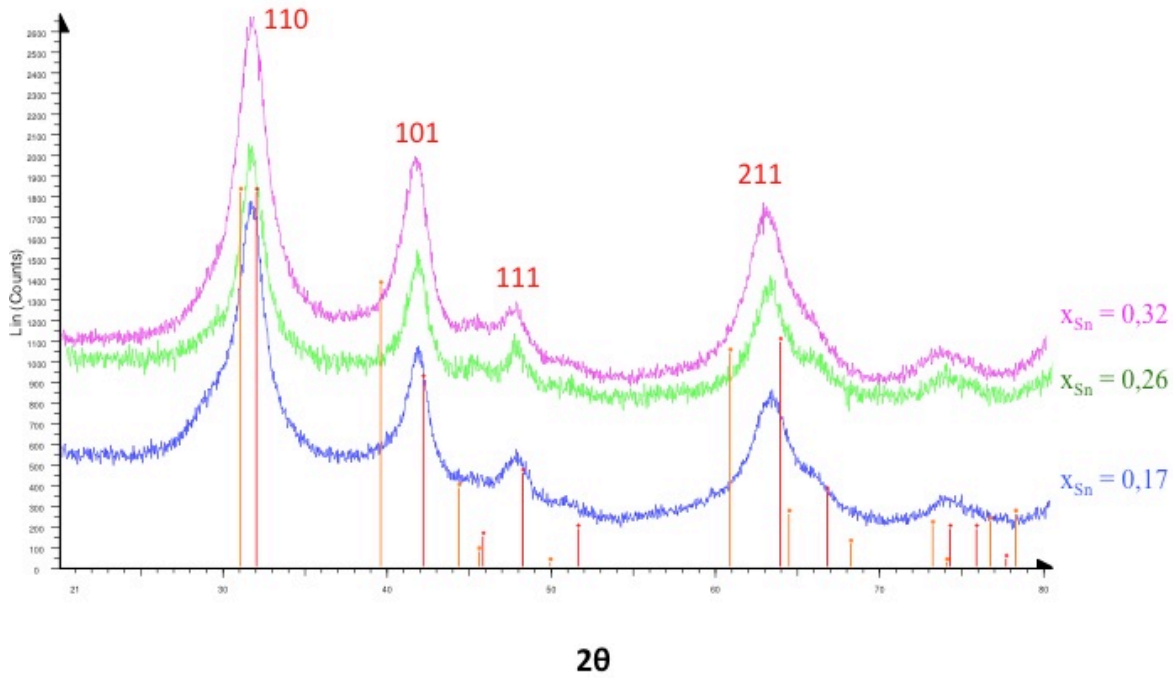


Figure 3-07.

Diffractogramme RX de poudres de composition 0,17 ; 0,26 et 0,32.

L'analyse DRX des poudres montre globalement que les particules mixtes cristallisent dans la phase rutile/cassitérite.

Il est par ailleurs visible sur les diffractogrammes que les pics correspondant aux réflexions (110), (101) et (211) notamment se situent dans des positions intermédiaires à celles des pics correspondant aux phases pures : TiO_2 rutile (en rouge sur la figure 3-07) et SnO_2 cassitérite (en orange sur la figure 3-07) ce qui suggère que les particules formées sont vraisemblablement des solutions solides d'oxyde de titane et d'étain. Les distances interréticulaires sont déduites de la position des pics par la loi de Bragg (cf. Annexe 3). Les paramètres de maille sont ainsi déduits de ces distances par la relation (3.10) suivante, pour les structures tétraogonales :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.10)$$

Pour les diffractogrammes présentés sur la figure 3-07, les distances interréticulaires et les paramètres de maille correspondant sont rassemblés dans le tableau 3-25 suivant :

x_{Sn}	d_{hkl}		Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)
TiO ₂ rutile (Fiche JCPDS 21-1276)	(110)	3,247	4,593	2,959
	(101)	2,487		
	(211)	1,687		
0,17	(110)	3,274 (± 0,010)	4,630 (± 0,014)	2,982 (± 0,028)
	(101)	2,502 (± 0,002)		
	(211)	1,699 (± 0,007)		
0,26	(110)	3,281 (± 0,013)	4,640 (± 0,018)	2,988 (± 0,026)
	(101)	2,510 (± 0,014)		
	(211)	1,705 (± 0,004)		
0,32	(110)	3,287 (± 0,011)	4,649 (± 0,016)	2,997 (± 0,023)
	(101)	2,517 (± 0,007)		
	(211)	1,709 (± 0,005)		
SnO ₂ cassiterite (Fiche JCPDS 41-1445)	(110)	3,347	4,738	3,187
	(101)	2,643		
	(211)	1,764		

Tableau 3-25.

Distances interréticulaires et paramètres de maille correspondants

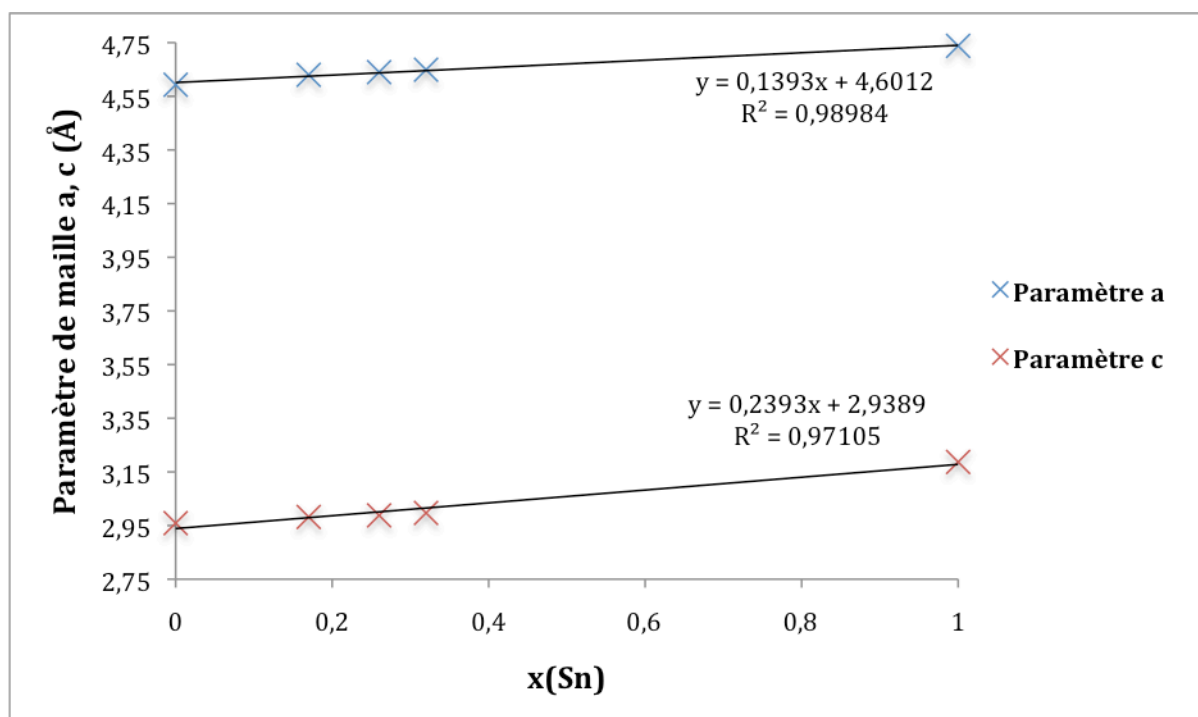


Figure 3-08.

Evolution des paramètres de maille avec la composition en étain

Sur la figure 3-08, les paramètres de maille sont tracés en fonction de la composition moyenne des particules avec les valeurs calculées et présentées dans le tableau 3-25. Ces valeurs apparaissent intermédiaires à celle des phases pures, et leur évolution avec la composition apparaît proche d'une loi linéaire définie par $a = 0,1393x_{Sn} + 4,6012$ et $c = 0,2393x_{Sn} + 2,9389$ ce qui suppose la formation de solution solide de titane et d'étain. Les barres d'erreurs montrées dans le tableau 3-25 sont néanmoins importantes du fait de la largeur des pics de diffraction liée à la formation de petites particules nanométriques.

Pour ces échantillons, d_{110} et la largeur à mi-hauteur du pic correspondant sont présentés dans le tableau 3-26 suivant :

x_{Sn}	d_{110} (Å)	B_{110} (largeur à mi-hauteur)	D (nm)
0,17	3,274	1,9	5,2
0,26	3,281	1,8	5,5
0,32	3,287	2,1	4,7

Tableau 3-26.

Caractéristiques du pic de diffraction RX (110)

A partir des données issues des diffractions de rayons X sur poudre, la taille des cristallites L_{110} est calculée à l'aide de la relation de Scherrer et les résultats sont globalement voisins de 5 nm. Les tailles déterminées apparaissent proches des tailles de cristallites de SnO_2 observées précédemment mais aucune tendance avec l'augmentation du taux d'étain n'est visible. Par ailleurs, la comparaison avec le dioxyde de titane pur ne présente que peu d'intérêt puisque dans nos conditions, le dioxyde de titane pur cristallise sous la forme anatase.

Les tailles de cristallites des oxydes mixtes sont comparées avec les diamètres sphériques équivalents calculés à partir des mesures d'adsorption/désorption et qui sont montrés dans le tableau 3-27 :

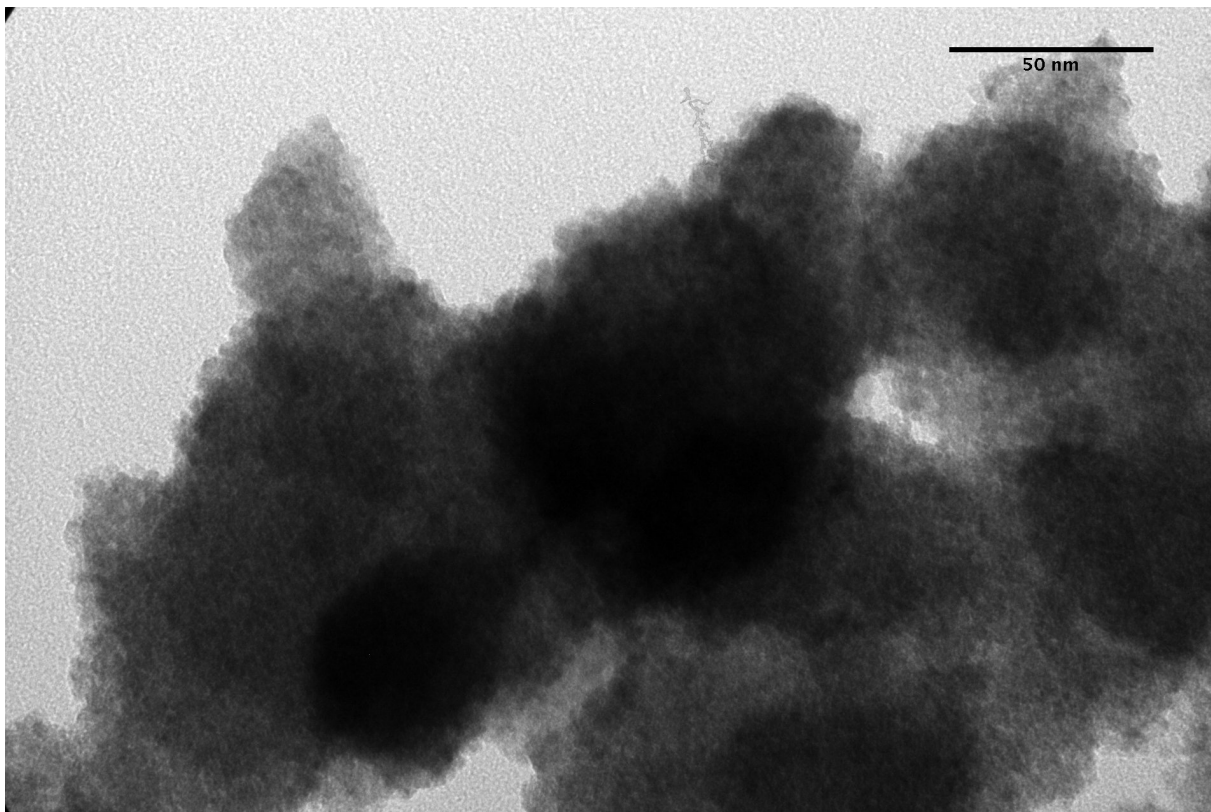
x_{Sn}	$S_{spé}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D (nm)
0,17	78 (± 1)	17
0,26	105 (± 1)	12
0,32	115 (± 1)	11

Tableau 3-27.

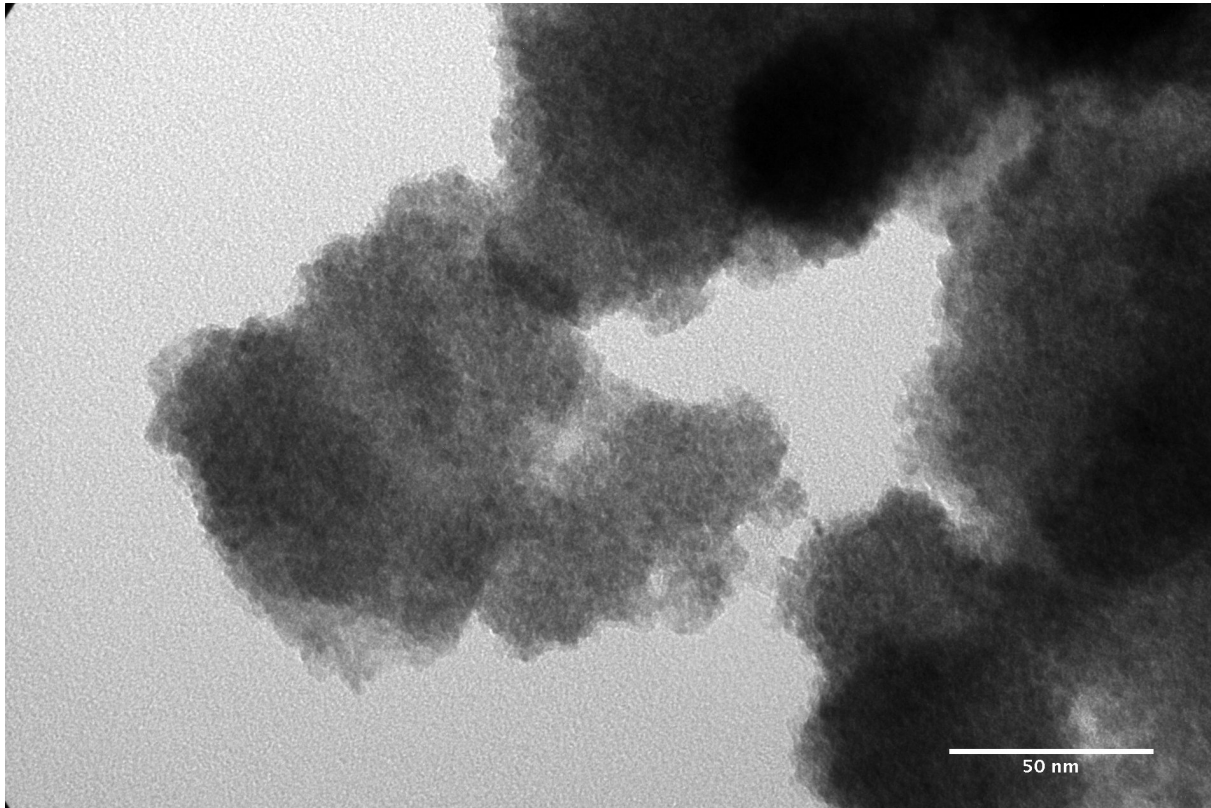
Surfaces spécifiques mesurées pour certains oxydes mixtes et leur diamètre sphérique équivalent.

L'analyse BET des particules par adsorption/désorption d'azote montre quant à elle des valeurs de surface spécifiques comprises entre 78 et 115 $m^2.g^{-1}$ quelle que soit la composition en étain. Les diamètres des particules D sont calculés en tenant compte d'une variation de la densité de l'oxyde mixte suivant la proportion d'étain incorporée et les valeurs des diamètres sphériques équivalents sont de l'ordre de 20 nm ce qui est bien supérieur aux valeurs déduites de l'analyse par diffraction X.

L'observation de particules mixtes en MET est alors effectuée et des clichés sont montrés sur la figure 3-10 suivante :



(a)



(b)

Figure 3-10.

Observation en MET de particules mixtes ($x_{Sn} = 0,26$)

Comme pour les synthèses de dioxydes de titane mais contrairement aux synthèses de dioxyde d'étain, l'observation en MET montre une forte agglomération des particules. De plus, en comparant les tailles de cristallites déduites de l'analyse RX avec les diamètres sphériques équivalents déduits de l'analyse BET, l'écart observé dans le cas des particules mixtes est plus important que celui vu dans le cas du dioxyde de titane ce qui suppose une agglomération plus forte des cristallites et donc une moins bonne adsorption du gaz lors de l'analyse BET d'où des valeurs de surface spécifique sous évaluées.

Une analyse EDX est effectuée sur ces particules mixtes, un exemple de pointés est montré sur la figure 3-11 suivante :

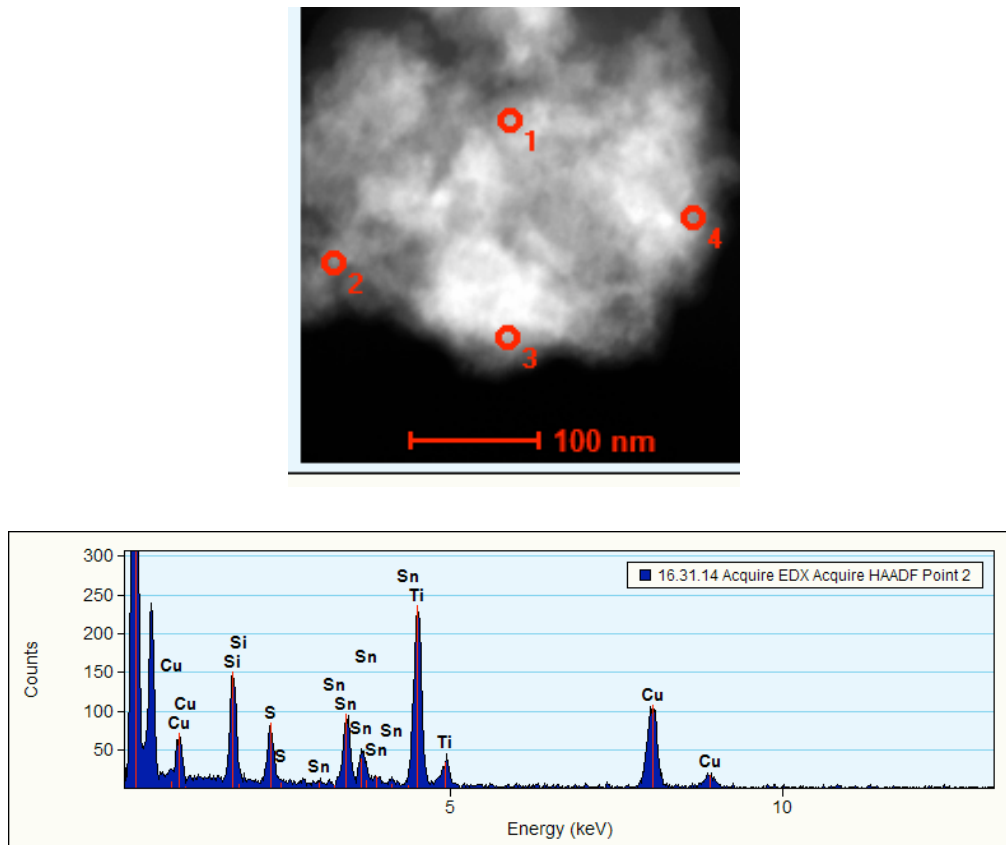


Figure 3-11.

Exemple de pointés EDX sur un échantillon de particules mixtes

Deux échantillons contenant des particules de compositions moyennes en étain différentes ont été analysées par EDX et les résultats sont présentés dans le tableau 3-28 suivant :

x_{Sn} moyen par dosage chimique	x_{Sn} évalué par EDX
0,15	0,16 (\pm 0,05)
0,26	0,23 (\pm 0,10)

Tableau 3-28.

Comparaison de la composition x_{Sn} mesurée par dosage chimique et par spectroscopie EDX

L'analyse EDX montre, en moyennant les proportions des différents pointés, une composition moyenne proche de celle déterminée par dosage chimique. Cependant les écarts obtenus d'un pointé à l'autre montrent des compositions différentes d'une particule à une autre pour un même échantillon d'où les barres d'erreur importantes dans le tableau 3-28. Bien que l'on retrouve la valeur moyenne mesurée, il y a toutefois une certaine variabilité dans la composition des particules produites.

En conclusion, l'observation des particules en microscopie électronique et l'analyse BET montrent que les particules mixtes sont très agglomérées avec un aspect semblable à celui observé pour la précipitation du dioxyde de titane pur. L'analyse DRX montre l'obtention d'une seule phase cristallographique avec un paramètre de maille intermédiaire à celui des phases rutile et cassitérite ce qui suggère que des solutions solides sont formées. Cette observation est confortée par l'analyse EDX qui révèle une variabilité des compositions autour d'une valeur moyenne plutôt que l'obtention de zones riches en titane ou en étain.

3.3.2 Modélisation thermodynamique de la coprécipitation

L'objet de ce paragraphe est d'essayer de prédire la composition finale des particules à partir des conditions opératoires des synthèses. Comme pour les purs, un calcul de sursaturation est effectué après un calcul de spéciation à l'aide de la relation (3.11) suivante [10,72] :

$$S(x) = \frac{[Ti(OH)_4]^{1-x} \times [Sn(OH)_4]^x}{(K_{TiO_2}(1-x))^{1-x} \times (K_{SnO_2}x)^x} \quad (3.11)$$

Comme pour l'étude des oxydes purs, le calcul de sursaturation fait intervenir la concentration des précurseurs de charge nulle. La différence dans l'expression présentée provient du dénominateur : celui-ci, pour évaluer la solubilité d'un oxyde mixte, fait intervenir une loi de mélange impliquant les équilibres de solubilité des oxydes purs. Cette loi de mélange permet de s'affranchir de la connaissance des produits de solubilité pour chaque composition en étain, notée x , possible.

Pour effectuer le calcul de la spéciation des solutions aqueuses utilisées pour la synthèse des oxydes mixtes, les constantes d'équilibres utilisées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Il est nécessaire dans ce paragraphe de tenir compte de la complexation du titane par les ions chlorure amenés par la poudre commerciale de chlorure d'étain. De même que, vu les résultats des diffractions X, la condition aux limites pour le dioxyde de titane est la précipitation de la phase rutile et sa constante à 120°C est précisée dans le tableau 3-29 suivant :

Equilibres en solution	Log₁₀ K (120°C)
$Ti^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)]^{3+} + H^+$	5,97
$[Ti(OH)]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+} + H^+$	3,73
$[Ti(OH)_2]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_3]^+ + H^+$	-0,85
$[Ti(OH)_3]^+ + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4]_{(aq)} + H^+$	-3,47
$[Ti(OH)_2]^{2+} + HSO_4^- \leftrightarrow [Ti(OH)_2(HSO_4)]^+$	0,19
$[Ti(OH)_2]^{2+} + 2 HSO_4^- \leftrightarrow [Ti(OH)_2(HSO_4)_2]$	0,29
$[Ti(OH)_2]^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Ti(OH)_2(SO_4)]$	2,34
$[Ti(OH)_2]^{2+} + 2 SO_4^{2-} \leftrightarrow [Ti(OH)_2(SO_4)_2]^{2-}$	4,70
$[Ti(OH)_2]^{2+} + 2 Cl^- \leftrightarrow [Ti(OH)_2(Cl)_2]$	1,81
$Sn^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Sn(OH)]^{3+} + H^+$	-1,35
$Sn^{4+} + 4 H_2O \leftrightarrow [Sn(OH)_4]_{(aq)} + 4 H^+$	-2,60
$[Sn(OH)]^{3+} + Cl^- \leftrightarrow [Sn(OH)Cl]^{2+}$	5,65
$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$	-3,28
$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	-11,93
Equilibres de solubilité	Log₁₀ K_s (120°C)
$TiO_2 (rutile) + 2 H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4]_{(aq)}$	-9,60
$SnO_2 (cr) + 2 H_2O \leftrightarrow [Sn(OH)_4]_{(aq)}$	-9,56

Tableau 3-29.

Listes des équilibres chimiques et de leurs constantes d'équilibre correspondantes utilisés pour la modélisation de la précipitation des mixtes. Les équilibres et leurs valeurs respectives surlignés en jaune sont ceux n'ayant pas été utilisés pour l'étude des oxydes purs.

Une fois la spéciation calculée, la démarche consiste, pour chaque solution utilisée, à calculer la sursaturation de celle-ci par rapport à chaque composition possible pour la solution solide. Les calculs sont effectués dans l'hypothèse des solutions liquides et solides idéales.

3.3.2.1 Calcul de la sursaturation en fin de synthèse

Le calcul de sursaturation est effectué dans un premier temps pour les solutions correspondant aux surnageants obtenus. La spéciation de ces surnageants peut être calculée à l'aide des concentrations apparentes en titane et en étain dosés à l'issue de la séparation des phases solides et liquides. Le tableau 3-30 suivant rappelle les concentrations mesurées et la concentration en précurseur de charge nulle issue du calcul de spéciation :

Surnageant n°	[Ti] mesurée	[Ti(OH) ₄] calculée	[Sn] mesurée	[Sn(OH) ₄] calculée
1	0,062	$7,48 \cdot 10^{-9}$	0,129	$1,21 \cdot 10^{-9}$
2	0,144	$2,46 \cdot 10^{-8}$	0,218	$2,95 \cdot 10^{-9}$
3	0,335	$5,67 \cdot 10^{-8}$	0,252	$2,70 \cdot 10^{-9}$
4	0,039	$1,49 \cdot 10^{-9}$	0,394	$2,21 \cdot 10^{-9}$
5	0,097	$3,40 \cdot 10^{-9}$	0,440	$2,59 \cdot 10^{-9}$
6	0,057	$9,28 \cdot 10^{-10}$	0,619	$1,73 \cdot 10^{-9}$
7	0,088	$3,01 \cdot 10^{-9}$	0,525	$2,41 \cdot 10^{-9}$
8	0,020	$4,58 \cdot 10^{-10}$	0,502	$2,10 \cdot 10^{-9}$
9	0,133	$3,15 \cdot 10^{-9}$	0,661	$2,26 \cdot 10^{-9}$

Tableau 3-30.

Concentrations apparentes en titane et en étain dans les surnageants, et concentrations théoriques en précurseurs de charge nulle correspondantes (mol.L^{-1})

Ces concentrations théoriques en précurseur de charge nulle sont injectées dans la relation (3.9) et une courbe de sursaturation par rapport à chaque composition x_{Sn} dans le solide est tracée.

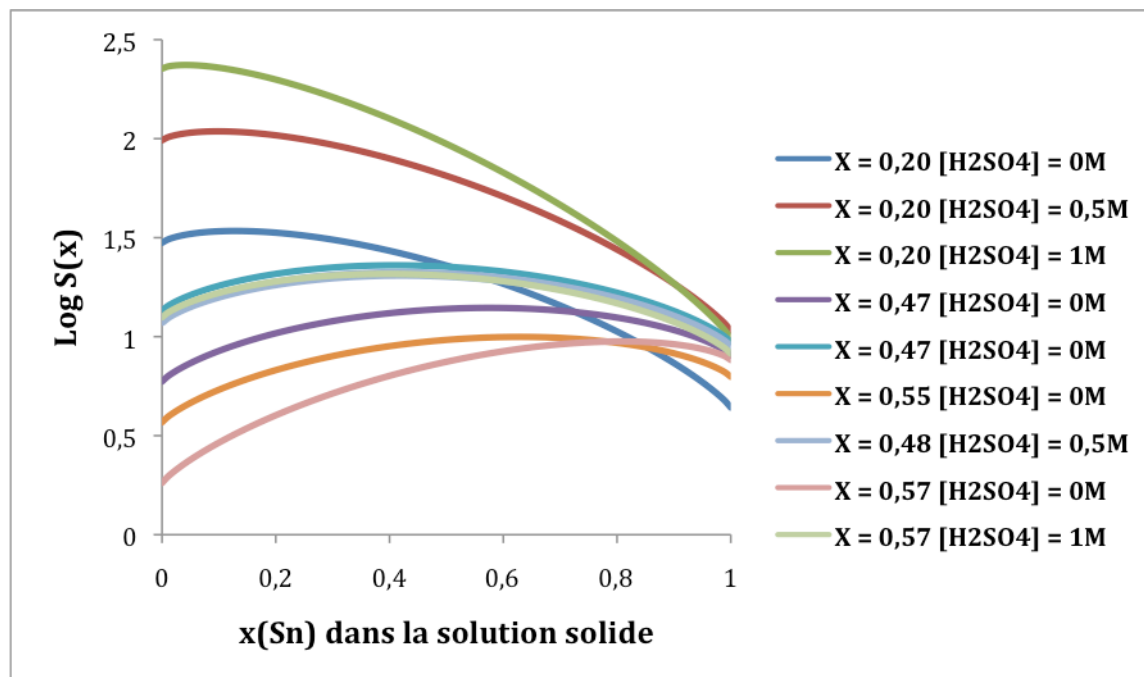


Figure 3-12.

Sursaturation calculée par rapport à chaque composition possible de solution solide dans les surnageants. La légende désigne les compositions des solutions de départ correspondantes.

La figure 3-12 montre, pour chaque surnageant, la variation de $\log S(x)$ en fonction de la composition d'une solution solide. On voit que, quel que soit le surnageant considéré, celui-ci est toujours sursaturé au moment où la synthèse est arrêtée. Néanmoins, la plupart des niveaux de sursaturation calculés sont faibles et, par comparaison avec les synthèses d'oxydes purs, correspondent à des rendements faibles voire nuls. Il apparaît alors, comme évoqué plus haut, que la synthèse a été arrêtée alors que le système était proche de l'équilibre thermodynamique. On estime alors que la condition d'équilibre entre le surnageant et la solution solide est vérifiée ce qui implique qu'en première approximation, les solutions solides obtenues sont en équilibre avec les surnageants dont les compositions sont connues.

3.3.2.2 Etude de l'équilibre entre la solution solide et la phase liquide

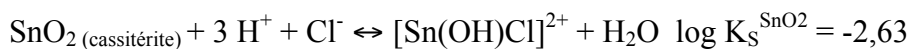
En considérant la condition d'équilibre vérifiée, la composition de la solution solide peut être reliée à celle du surnageant par la relation de Roozeboom [9,72] (3.13) :

$$X_{aq} = \frac{[Sn]}{[Ti] + [Sn]} \quad (3.12)$$

$$X_{aq} = \frac{x}{x + (1-x) \frac{K_S^{TiO_2}}{K_S^{SnO_2}}} \quad (3.13)$$

Le diagramme de Roozeboom est tracé sur la figure 3-13 suivante : un faisceau de courbes théoriques est tracée et les points expérimentaux sont placés sur ce diagramme.

Pour tracer ce diagramme, les équilibres de solubilité utilisés sont ceux faisant intervenir les espèces solubles de titane et d'étain ultramajoritaires dans la solution : $[Ti(OH)_2Cl_2]$ et $[Sn(OH)Cl]^{2+}$ puisque dans la relation de Roozeboom, c'est la fraction d'étain à l'équilibre dans la solution qui est mise en relation avec la composition du solide. Les équilibres et leurs constantes d'équilibres respectives sont les suivants :



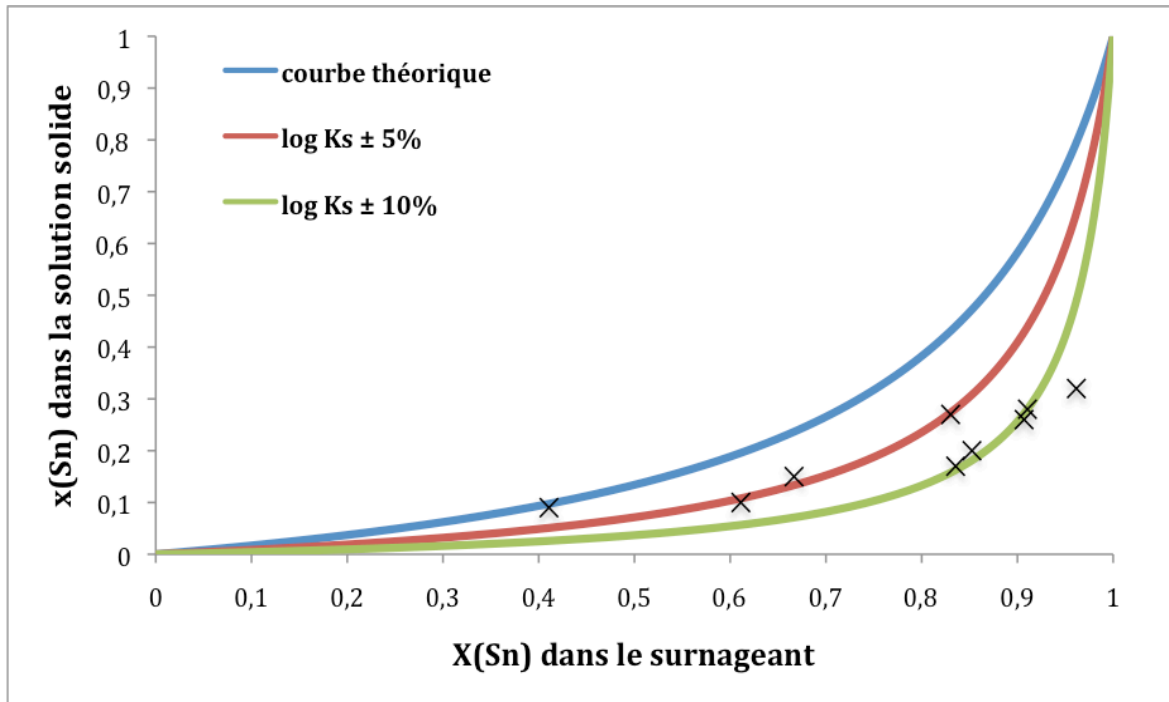


Figure 3-13.

Diagramme de Roozeboom pour le système $Ti(IV)-Sn(IV)-Cl^- -H_2SO_4-H_2O$ à $120^\circ C$

Sur la figure 3-13, la courbe bleue montre la courbe d'équilibre théorique sans appliquer de modification aux valeurs de K_s mentionnées juste au-dessus. Les courbes rouge et verte correspondent à des courbes d'équilibres pour lesquelles des barres d'erreurs sont appliquées à ces mêmes constantes de solubilité : le logarithme décimal de la constante de solubilité du TiO_2 rutile est majoré de 5 à 10% quand celui de la constante de solubilité du SnO_2 cassitérite est diminué de 5 à 10%. Avec les points expérimentaux matérialisés par des petites croix, on peut voir que ceux-ci se situent plutôt à proximité de l'une ou l'autre de ces deux courbes corrigées. Il apparaît donc que le diagramme de Roozeboom issu des données de spéciation donne une représentation beaucoup trop sensible à la valeur des constantes d'équilibre de solubilité globales pour servir d'appui à des interprétations fiables. Une variation de ces constantes peut néanmoins se justifier du fait d'une part des incertitudes cumulées dans leur détermination et dans leur extrapolation en température, et d'autre part, dans le fait que tous les calculs sont effectués dans l'hypothèse de solutions idéales, aussi bien pour la phase liquide que pour la solution solide.

Le diagramme de Roozeboom ne donne donc pas une représentation totalement satisfaisante, mais il indique néanmoins des tendances correctes.

3.3.2.3 Calcul des sursaturations des solutions de départ

L'étude menée jusqu'à présent n'a concerné que les conditions d'équilibre entre la solution solide et la composition de son surnageant, mais celle-ci n'a montré que des tendances et non une parfaite adéquation avec les résultats observés.

L'objet de ce paragraphe est de considérer les premiers instants de la précipitation : on considère que la nucléation est l'étape clef et que la croissance, vu les tailles de cristallites observées, est limitée et n'affecte pas ou peu la composition finale des solutions solides.

La sursaturation est calculée cette fois-ci dans les solutions de départ à la température de 120°C, et comme pour l'étude des surnageants et des oxydes purs, ce sont les concentrations théoriques en précurseurs de charge nulle qui sont utilisés dans la relation (3.9).

Les concentrations $[Ti(OH)_4]$ et $[Sn(OH)_4]$ sont obtenues par le calcul de spéciation des solutions de départ. Ces concentrations théoriques sont rassemblées dans le tableau 3-31 avec les concentrations apparentes en titane et étain des solutions de départ correspondantes.

<i>Solution n°</i>	$[Ti]_i$	$[Ti(OH)_4]$	$[Sn]_i$	$[Sn(OH)_4]$
1	1,081	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,303	$8,32 \cdot 10^{-5}$
2	0,979	$2,80 \cdot 10^{-5}$	0,315	$2,43 \cdot 10^{-6}$
3	1,129	$6,85 \cdot 10^{-6}$	0,307	$3,26 \cdot 10^{-7}$
4	0,701	$1,24 \cdot 10^{-5}$	0,606	$5,04 \cdot 10^{-6}$
5	0,740	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,653	$4,21 \cdot 10^{-6}$
6	0,697	$1,17 \cdot 10^{-6}$	0,857	$6,36 \cdot 10^{-7}$
7	0,712	$1,15 \cdot 10^{-6}$	0,653	$2,08 \cdot 10^{-7}$
8	0,559	$1,24 \cdot 10^{-6}$	0,753	$7,51 \cdot 10^{-7}$
9	0,557	$1,12 \cdot 10^{-7}$	0,752	$2,40 \cdot 10^{-8}$

Tableau 3-31.

Concentration mesurée des solutions de départ en titane et étain et concentrations théoriques en précurseurs de charge nulle $M(OH)_4$ dans chaque solution ($mol.l^{-1}$)

Comme il y a autant de valeurs de sursaturation à calculer pour une solution qu'il y a de compositions envisagées pour une solution solide, la variation de la sursaturation en fonction de la composition de x est déterminée pour chaque solution considérée. A chaque fois, une courbe parabolique est obtenue comme on peut l'observer sur les figures 3-14 à 3-16 et le maximum de cette courbe, correspondant à la valeur de sursaturation maximale, et doit donc correspondre à la composition cinétiquement favorisée.

Les valeurs de sursaturation calculées en fonction de x sont représentées, pour chaque solution liquide étudiée, sur les figures ci-après. Pour plus de lisibilité, les différentes solutions de départ ont été divisées en 3 groupes :

- X_{Sn} de l'ordre de 0,20 dans la solution de départ, la quantité d'acide sulfurique ajoutée est variable (solutions 1 à 3, figure 3-14).
- X_{Sn} compris entre 0,40 et 0,60 sans ajout d'acide sulfurique (solutions 4, 5, 6 et 8, figure 3-15).
- X_{Sn} compris entre 0,40 et 0,60 avec ajout d'acide sulfurique (solutions 7 et 9, figure 3-16).

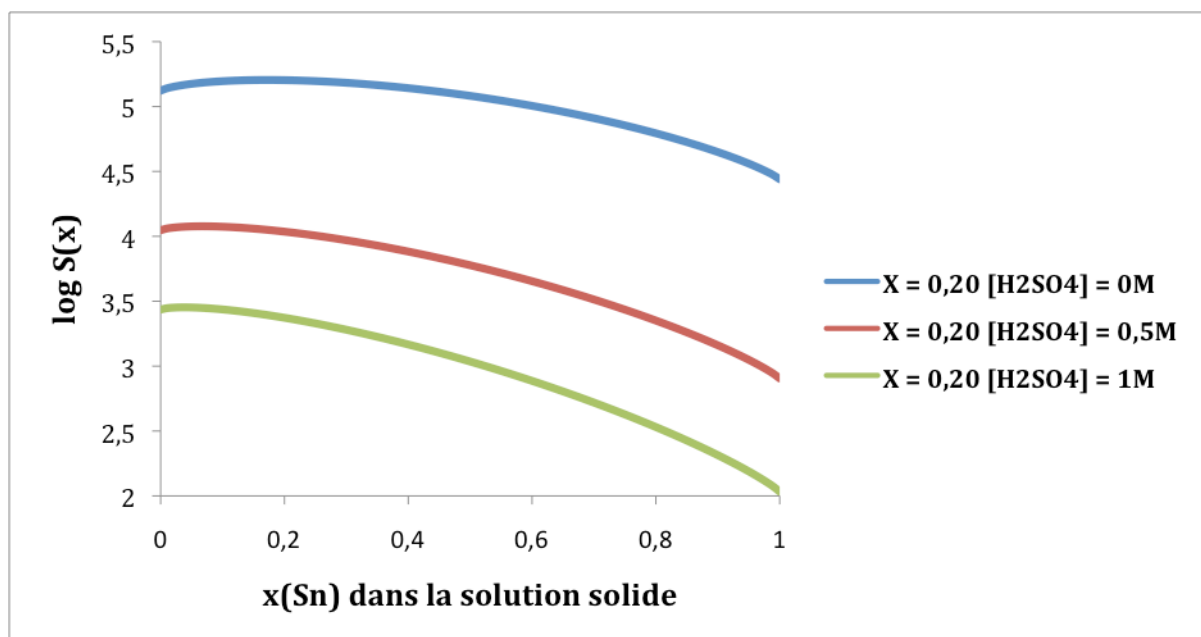


Figure 3-14.

Variation de $\log S(x)$ d'une solution de départ par rapport à une solution solide de composition x . Cas des solutions liquide contenant environ 20 mol% d'étain, $[H_2SO_4]_{ajouté} = 0 \text{ mol.l}^{-1}$ (1), $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ (2) et 1 mol.l^{-1} (3)

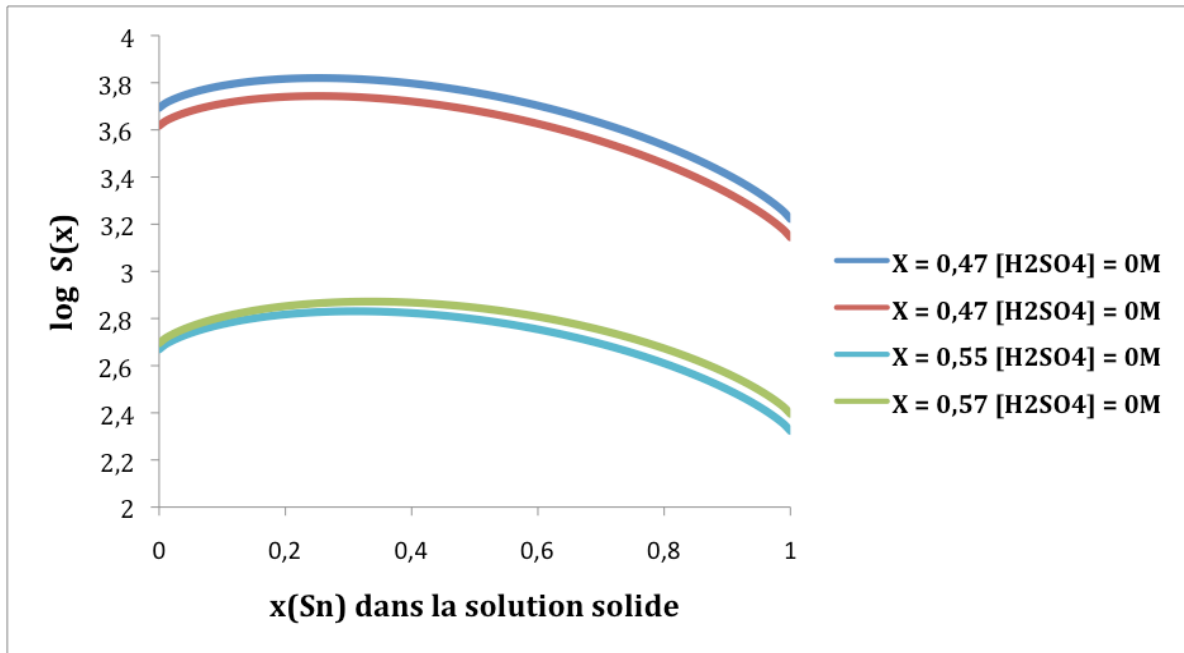


Figure 3-15.

Variation de $\log S(x)$ d'une solution de départ par rapport à une solution solide de composition x . Cas des solutions liquide contenant entre 40 et 60 mol% d'étain, sans acidification supplémentaire

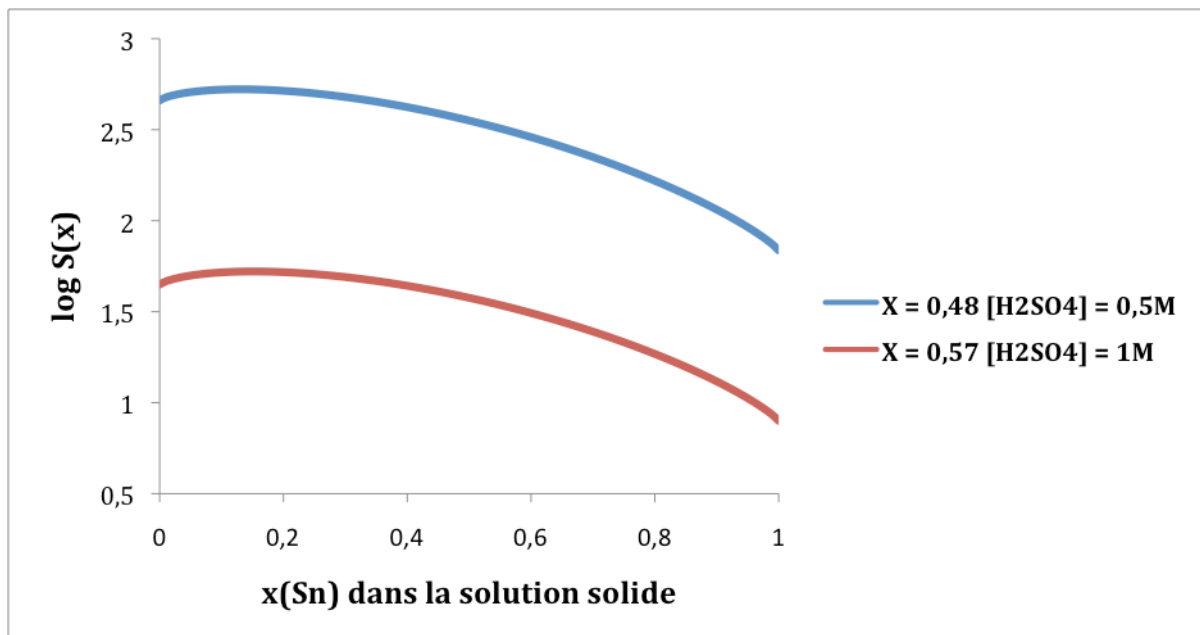


Figure 3-16.

Variation de $\log S(x)$ d'une solution de départ par rapport à une solution solide de composition x . Cas des solutions liquide contenant entre 40 et 60 mol% d'étain, $[H_2SO_4]_{ajouté} = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ (solution 7), 1 mol.l^{-1} (solution 9)

Les trois figures montrent bien des courbes avec un maximum mais la variation en x est faible pour une variation de X(Sn) sensible autour de ce maximum: la stratégie utilisée pour la prédiction de la composition de la solution solide n'aboutit donc pas à une valeur unique x mais à une fourchette de valeurs possibles pour cette composition.

Pour chaque solution liquide, le résultat de la modélisation est comparé à la composition mesurée expérimentalement et ces résultats sont regroupés dans le tableau 3-32 suivant.

<i>Solution n°</i>	X_{Sn}	$[H_2SO_4]$ <i>ajouté</i>	x_{Sn} <i>mesuré</i>	$\log S_{max}$	x_{Sn} <i>calculé</i>
1	0,22	0	0,15	6,21	0,18
2	0,24	0,5	0,10	5,08	0,07
3	0,21	1	0,09	4,45	0,04
4	0,47	0	0,26	4,82	0,27
5	0,47	0	0,27	4,75	0,28
6	0,55	0	0,28	3,84	0,33
7	0,48	0,5	0,20	3,72	0,15
8	0,57	0	0,32	3,88	0,35
9	0,57	1	0,17	2,72	0,16

Tableau 3-32.

Résultats de la modélisation de la coprécipitation : A partir de la valeur maximale à 2 chiffres significatifs de $\log S(x)$, une fourchette de valeurs pour la composition x du solide est définie, la valeur de x entre parenthèses est celle pour laquelle $\log S$ est maximal

Bien que les intervalles de sursaturation soient larges, les valeurs de x pour lesquelles la sursaturation calculée est maximale ne sont globalement pas très éloignées des valeurs de x mesurées expérimentalement. La déviation devient notable pour la solutions n° 3 (et dans une moindre mesure, la solution n°2) pour laquelle l'analyse par diffraction de rayons X a montré que pour ces teneurs en étain, il y a coexistence de l'anatase et du rutile qui ont des solubilités différentes. L'anatase étant plus soluble que le rutile, cela pourrait expliquer les teneurs en étain mesurées plus importantes que les teneurs théoriques. L'étude de nanocomposites anatase-rutile induits par l'incorporation de faibles quantités d'étain dans la structure cristalline fait toutefois l'objet d'une étude dans le chapitre suivant.

Pour la plupart des solutions préparées, les compositions théoriques pour la solution solide obtenue ne sont pas éloignées des compositions mesurées.

Le résultat du modèle donne une représentation de la précipitation plutôt cohérente avec les résultats des différentes caractérisations : les maxima de sursaturation sont proches des valeurs mesurées après la redissolution des particules et l'aplatissement des courbes pourraient refléter la variabilité des compositions constatée en analyse EDX. Toutefois, cet aplatissement des extrema est tel qu'il ne permet pas de prédire avec précision la valeur de la composition finale. Une fois de plus, l'étude thermodynamique menée donne les tendances principales de la coprécipitation mais avec trop peu de précision pour établir un modèle prédictif.

3.3.2.4 Etude des facteurs cinétiques

De façon analogue à l'étude des oxydes purs, l'effet de la tension de surface sur la loi cinétique, rappelée par la relation 3.14, est examiné.

$$J(x) = J_0 \exp\left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT)^3 (\ln S(x))^2}\right) \quad (3.14)$$

Faute de connaître J_0 , la fonction $J(x)$ donnant le taux de nucléation en fonction de la composition de la solution solide ne peut être évalué directement, c'est donc la variation du terme exponentiel en fonction de x et pour différentes valeurs de γ qui est évaluée. Pour chaque composition de solution solide, une valeur du volume moléculaire intermédiaire à celle du TiO_2 rutile ($18,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et à celle du SnO_2 cassitérite ($21,68 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est calculée.

La variation du terme exponentiel est calculée en prenant l'exemple de la solution n°4 pour laquelle $X_{Sn, aq} = 0,47$ au départ et $[H_2SO_4] = 0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La figure 3-17 représente ainsi la variation du terme exponentiel en fonction de x_{Sn} dans le solide, pour $\gamma = 0,4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, et la figure 3-18 représente la variation de ce même terme pour $\gamma = 1,0 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

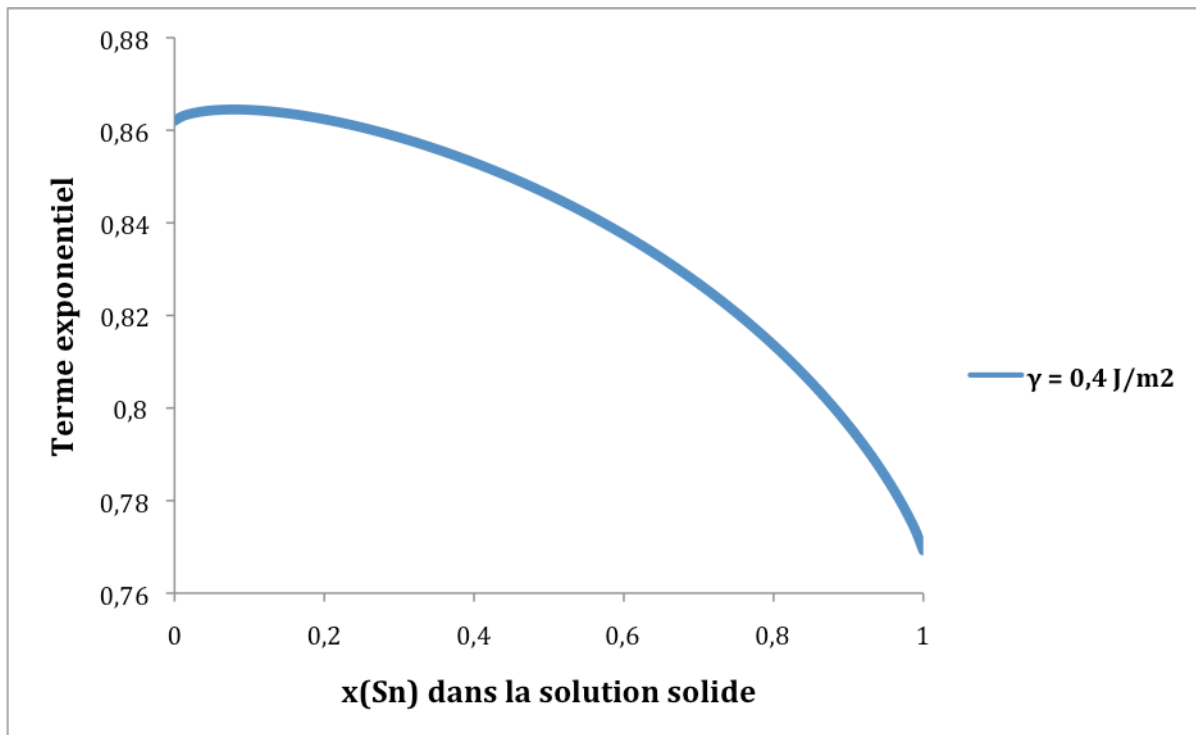


Figure 3-17.

Evolution du terme exponentiel en fonction de la composition du solide pour une tension de surface de $0,4 \text{ J.m}^{-2}$.

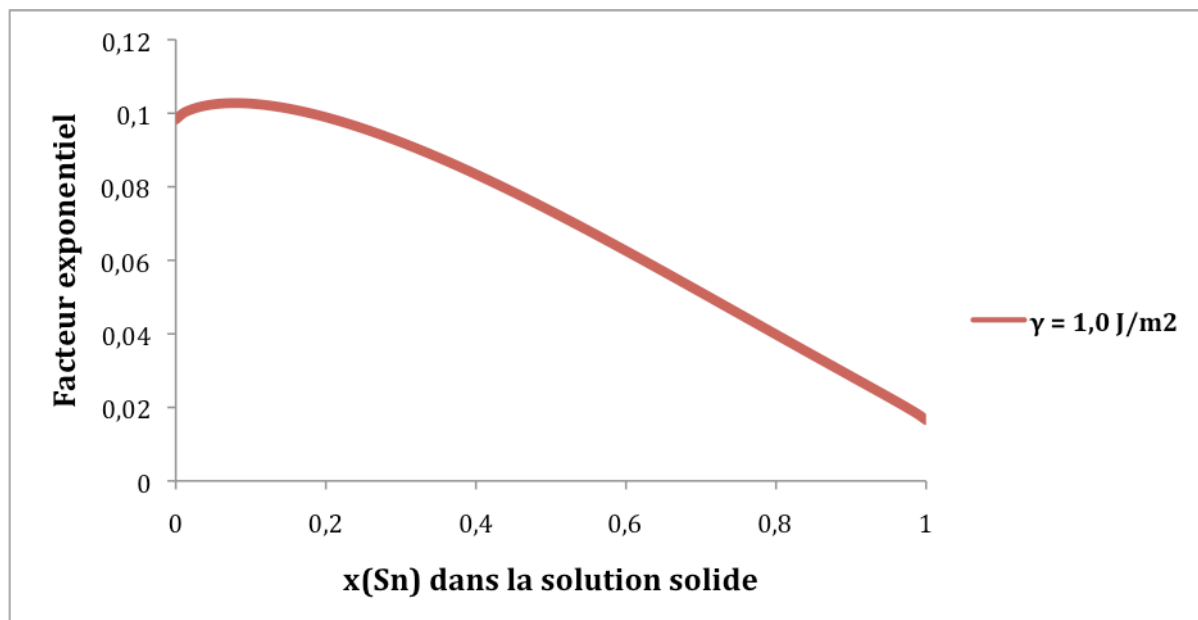


Figure 3-18.

Evolution du terme exponentiel en fonction de la composition du solide pour une tension de surface de $1,0 \text{ J.m}^{-2}$.

Sur ces deux figures, l'évolution du terme exponentiel en fonction de x_{Sn} montre des extrema mais, comme pour le calcul des sursaturations, les variations calculées concernent des fourchettes de valeurs assez étroites. Cela peut s'expliquer par la présence du terme $(\ln S)^2$ puisqu'il a été vu au précédent paragraphe que la variation de $S(x)$ conduit à un aplatissement des courbes au niveau de leur maximum.

L'extremum de la variation est plus marqué lorsque la valeur de tension de surface est augmentée, mais le facteur exponentiel diminue de façon importante. Ce calcul n'est donc pas suffisant pour mieux définir une composition moyenne et sa variabilité. Une étude cinétique plus poussée est certainement nécessaire pour définir l'évolution de J_0 et de γ en fonction de la composition du solide afin de pouvoir mieux déterminer le taux de nucléation $J(x)$.

3.4 Conclusion et perspectives

La modélisation thermodynamique présentée dans ce chapitre repose sur un calcul de sursaturation d'une solution de départ par rapport à toutes les compositions possibles pour le solide obtenu. Pour chaque solution, la variation de sa sursaturation en fonction de la composition finale du solide est donc tracée, la valeur maximale de S devant correspondre à la composition x obtenue. Les courbes obtenues apparaissent très aplaties au niveau de ce maximum ce qui implique une faible variation de S pour une gamme importante de compositions, ce qui implique un grand nombre de compositions possibles et donc que le modèle est, en l'état, trop peu prédictif. Ce modèle montre néanmoins des tendances cohérentes puisque la composition mesurée est proche de la composition théorique et les poudres obtenues sont constituées de solutions solides avec une variabilité des compositions autour d'une teneur moyenne en étain.

Ces calculs de sursaturation repose d'une part sur une loi de mélange permettant d'estimer la solubilité d'un oxyde mixte, et d'autre part, sur la spéciation des solutions de départ. Or, les calculs de spéciation ont été effectués avec l'hypothèse de solutions idéales. L'approche présentée dans ce chapitre pourrait être améliorée en utilisant, pour les calculs de spéciation, un modèle thermodynamique faisant intervenir des coefficients d'activité et donc des paramètres d'interaction. Cette démarche est néanmoins longue à mettre en œuvre vue le grand nombre d'électrolytes vraisemblablement présents dans les solutions préparées.

Une étude cinétique apparaît aussi nécessaire pour mieux décrire la coprécipitation. D'une part, l'étude des purs a montré une possible différence de réactivité à conditions opératoires équivalentes lors de la précipitation de TiO_2 et SnO_2 et donc l'intérêt d'évaluer le facteur J_0 et

la tension de surface γ dans nos conditions. D'autre part, une telle étude dans le cas des oxydes mixtes doit permettre non seulement d'évaluer ces grandeurs mais aussi de déterminer pour chaque solution une loi de type $J(x)$ dont la valeur maximale est atteinte pour les compositions les plus favorisées cinétiquement. Le couplage de cette démarche avec le calcul de sursaturation pourrait affiner le modèle et le rendre plus prédictif.

