

## Chapitre VI

### ETUDE DE LA DIMINUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE L'ANATASE PURE. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE.

Dans ce chapitre, nous allons approfondir ce phénomène qui se traduit, comme nous l'avons montré, par une chute de surface spécifique accompagnée d'un effet exothermique. Une première approche expérimentale nous permettra d'établir un modèle que nous vérifierons par l'intermédiaire de l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxygène sur la vitesse de ce phénomène.

#### VI-1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### VI-1.1. Evolution morphologique des grains d'anatase

Des échantillons ont été préparés par calcination à 575°C pendant des temps différents, afin d'étudier l'évolution de la poudre d'anatase au cours de la réduction de surface spécifique.

##### VI-1.1.1. Etude par microscopie électronique en transmission

Le manque de dispersion des grains élémentaires des échantillons d'anatase rend l'examen des clichés difficile. Néanmoins, on peut observer certaines modifications en fonction du temps de calcination à 575°C (Fig. 22) :

- le cliché de la poudre de surface spécifique  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  fait apparaître des polyèdres irréguliers présentant des angles arrondis (Fig. 22a). Le diamètre moyen des grains varie de 10

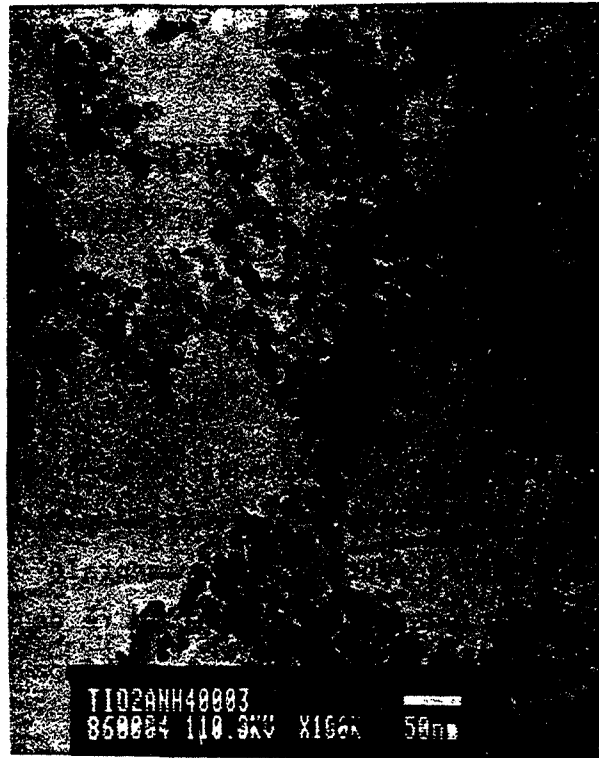


Fig. 22(a) :  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



Fig. 22(b) :  $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

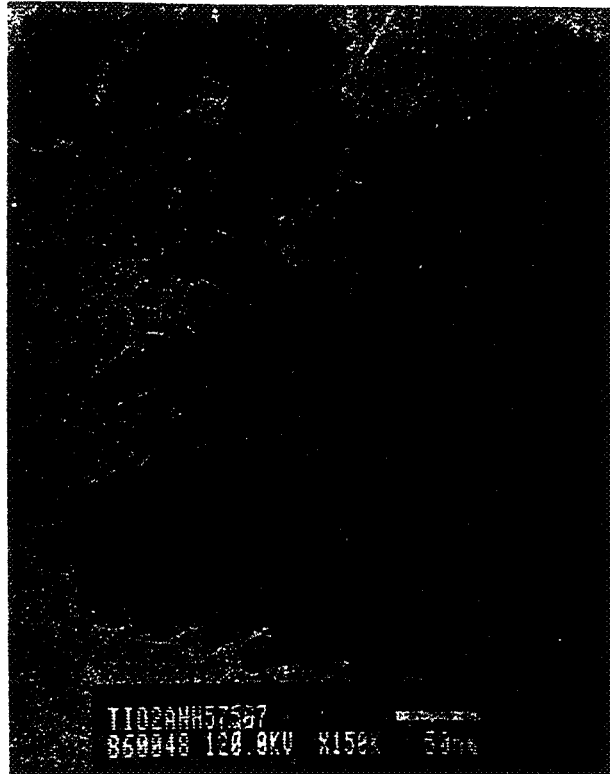


Fig. 22(c) : 17 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>



Fig. 22(d) : 10 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>

Fig. 22 Evolution de la morphologie de la poudre d'anatase

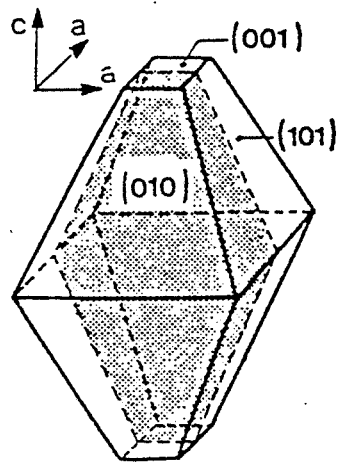


Fig. 23 Schéma d'une cristallite d'anatase d'après  
A. Vējux et P. Courtine

- à 35 nm, avec un maximum de population compris entre 15 et 20 nm,
- la figure 22b montre l'anatase après 2 heures de calcination à 575°C (la surface n'est plus que de  $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Les angles sont plus nets, et la taille des grains varie de 10 à 40 nm,
  - après 7 heures de calcination à 575°C (la surface est alors de  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), la plupart des grains ont un diamètre moyen de 35 à 40 nm environ, bien qu'il reste encore des grains de petite taille (10 nm) (Fig. 22c),
  - enfin la figure 22d montre l'anatase dont la surface spécifique est de  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à la suite d'une calcination de 16 heures à 575°C. Les tailles des grains sont alors comprises entre 10 et 85 nm environ.

On constate donc que la taille des grains élémentaires augmente globalement en fonction du temps de calcination à 575°C. De plus, nous avons montré dans le paragraphe III-1.2. que les grains de l'anatase non calcinée sont monocristallins. Or l'examen des clichés M.E.T. permet de penser que les grains élémentaires de plus grande taille obtenus par calcination sont toujours monocristallins. En effet, on peut observer sur tous ces clichés de nombreuses franges de Moiré montrant probablement l'existence de surfaces en forme de marches d'escalier créées par un phénomène de croissance cristallographique. Il semble par conséquent, que la calcination à 575°C provoque la croissance des monocristaux de l'échantillon, entraînant ainsi la chute de la surface spécifique de l'anatase.

Remarque : La forme générale des cristaux, qui se précise de plus en plus au fur et à mesure de la calcination à 575°C, a pu être représentée après un examen minutieux des clichés. Le dessin obtenu est tout à fait en accord avec les observations réalisées par A. Vejux et P. Courtine (48), dont le schéma d'une cristallite d'anatase est reproduit figure 23.

### VI-1.1.2. Etude par spectroscopie de diffraction des rayons X

Des clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés sur des échantillons calcinés à 575°C pendant des temps différents (Fig. 24). On constate que les pics de diffraction des rayons X sont assez larges pour l'échantillon non calciné, puis vont en s'affinant en fonction du temps de calcination à 575°C. Or on sait que si on dispose d'un appareillage parfait et d'un cristal également parfait aux dimensions infinies, la fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds du réseau de ce cristal est une fonction de Dirac. Dans la réalité, on obtient un pic élargi résultant :

- d'un effet d'appareillage,
- d'un effet de taille des cristallites et d'un effet de micro-distorsions réticulaires.

Il est alors nécessaire de réaliser une déconvolution des fonctions de distributions résultant de ces effets pour obtenir la contribution réelle du cristal dans l'élargissement du pic. Cette opération a été réalisée sur les spectres de diffraction des rayons X de la figure 24 grâce à un ordinateur PDP 11/23 muni d'un programme de calcul réalisé par D. Turpin (49). Le calcul permet alors de déduire la largeur à mi-hauteur du pic après déconvolution. Sachant que la taille des cristallites est très faible au départ (15 nm), on suppose que l'élargissement des pics est principalement dû à un effet de taille. Nous verrons plus tard que cette hypothèse n'est peut-être pas tout à fait exacte.

Remarque : L'affinement des pics n'est pas dû à un phénomène de recristallisation d'une fraction d'anatase amorphe car les surfaces de pics restent constantes en fonction du temps de calcination à 575°C.

La connaissance de la largeur à mi-hauteur  $L$  d'un pic d'angle  $\theta$  représentatif d'un plan cristallographique donné, permet donc de calculer le diamètre moyen des cristallites perpendiculairement à ce plan.

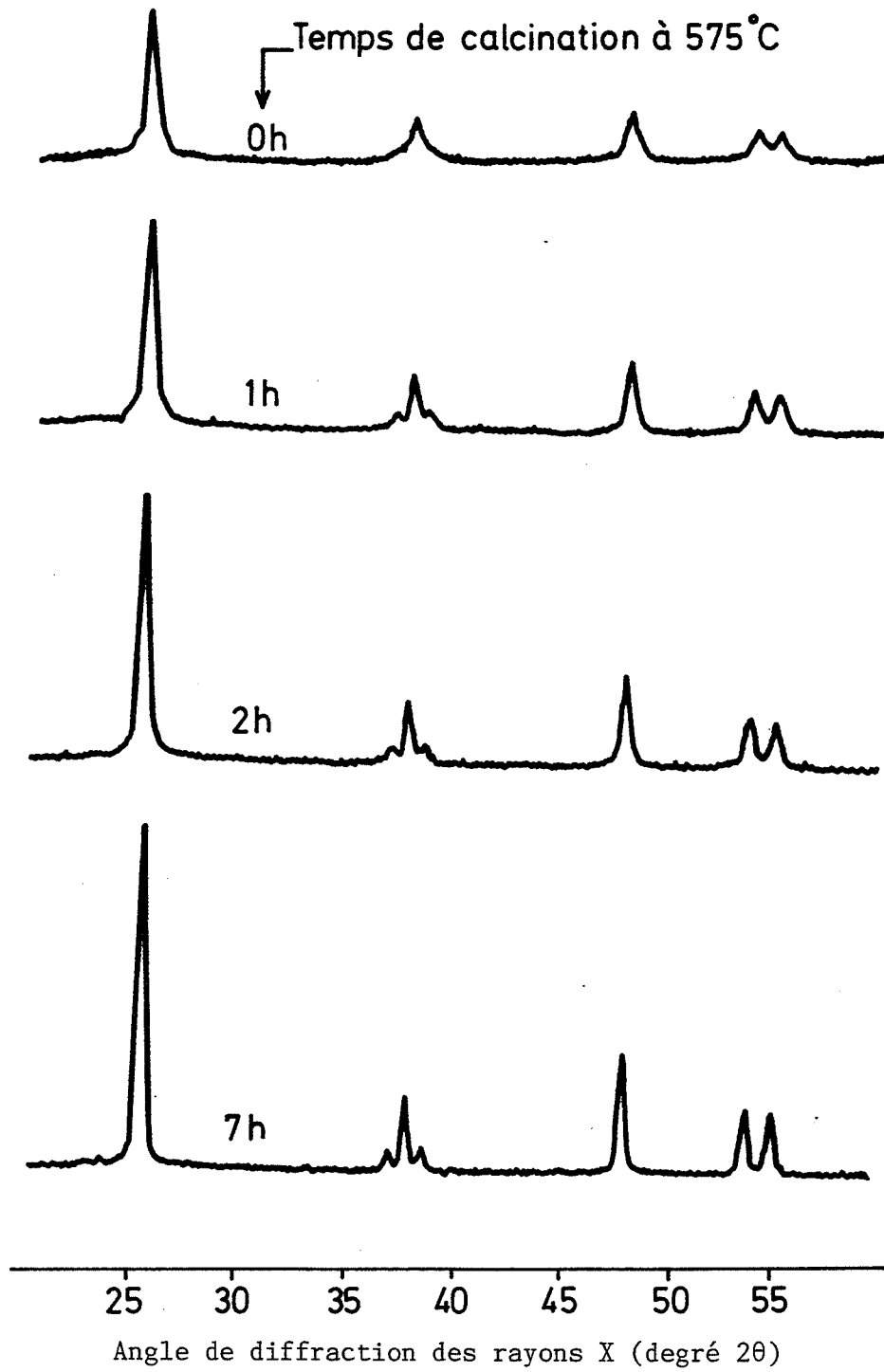


Fig. 24 Evolution des spectres de diffraction des rayons X d'anatase pure en fonction du temps de calcination à 575°C

En effet selon Warren et Averbach (50), le diamètre moyen D est tel que :

$$D = (B^2 - b^2)^{-\frac{1}{2}}$$

où  $B = L \frac{\cos \theta}{\lambda_{\text{source}}} \frac{\pi}{180}$  est calculé pour un échantillon donné et,

b est calculé par la même formule pour un produit standard (obtenu par calcination d'anatase à 575°C pendant 20 heures suivi d'un refroidissement très lent afin de minimiser la création de micro-contraintes) (tableau VI-1., colonne 2).

En faisant de plus l'hypothèse simplificatrice de sphéricité des cristallites (de diamètre moyen D), on déduit la surface spécifique calculée S de l'échantillon par la formule

$$S = \frac{6}{\rho D}$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'anatase. Pour le plan (101) ( $2\theta = 25,301$ ), on obtient les résultats contenus dans le tableau VI-1., colonne 3.

Temps de calcination à 575°C	Diamètre moyen calculé (nm)	Surface spécifique calculée ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surface spécifique mesurée par B.E.T. ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Non calciné	12,3	127	100
1 heure	18,0	87	58
2 heures	23,6	66	36
7 heures	68,8	23	17

Tableau VI-1. Evolution des dimensions de grains d'anatase à 575°C



Sur la figure 25a, nous avons reporté sur le même système d'axe la valeur des surfaces, en fonction du temps, mesurées par adsorption et calculées à partir de l'élargissement de la raie (101) en diffraction X. La figure 25b donne une information identique à partir de la raie (200). Dans les deux cas, on constate que les deux courbes se déduisent pratiquement l'une de l'autre par une translation. L'écart entre les deux courbes peut s'interpréter par les erreurs commises d'une part, et par les hypothèses simplificatrices adoptées d'autre part. En particulier, il semble que l'élargissement des pics soit également dû à un léger effet des contraintes du cristal, ce qui expliquerait la convergence des deux courbes après 7 heures de calcination à 575°C : les contraintes devenant alors moins importantes, on se rapproche du cas hypothétique où l'élargissement des pics n'est dû qu'à un effet de taille. Nous confirmons ainsi qu'il y a un phénomène de grossissement des grains monocristallins au cours de la calcination à 575°C, mais surtout que ce grossissement est directement responsable de la chute de la surface spécifique de l'anatase.

Remarques importantes : Des mesures effectuées par le service d'analyses du Centre de Recherches Rhône-Poulenc à Aubervilliers montrent :

- par mesures B.E.T. : l'absence d'ultramicroporosité à la surface des cristallites d'anatase (pas de pore dont le diamètre est inférieur à 1,3 nm). Il n'y a donc pas de phénomène de chute de surface spécifique due à une réduction de la microporosité,
- par picnométrie à hélium : l'absence de variation de la densité au cours de la chute de surface spécifique (mesures effectuées sur des échantillons de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et de  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Il n'y a donc pas de phénomène d'apparition ou de disparition de porosité interne. Etant donné, de plus, que la température de calcination est assez basse (575°C), on peut raisonnablement émettre l'hypothèse selon laquelle les mécanismes régissant la chute de surface spécifique ne font pas appel à des transferts de matière par le volume.

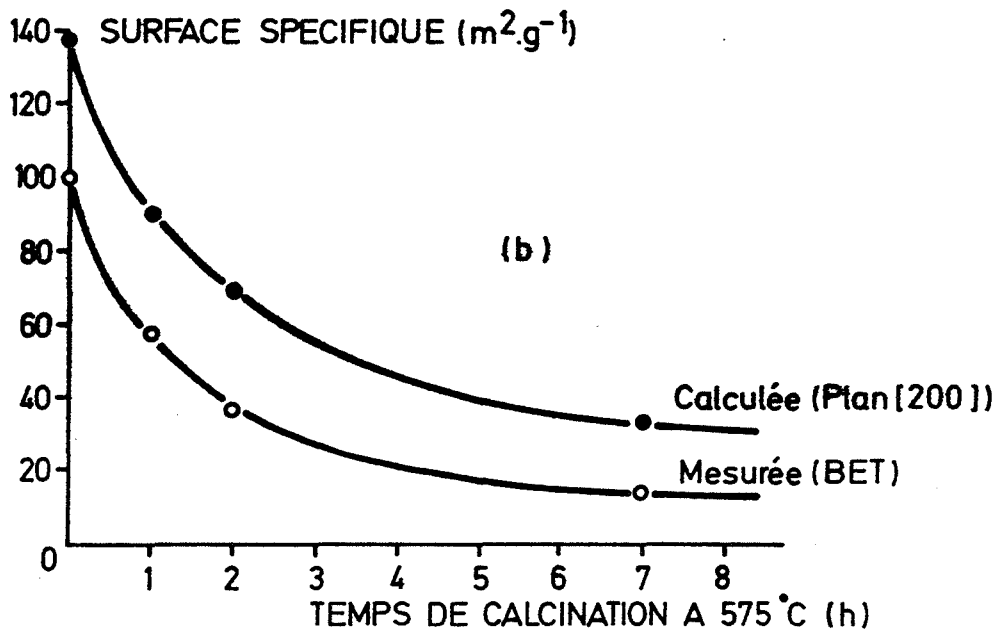
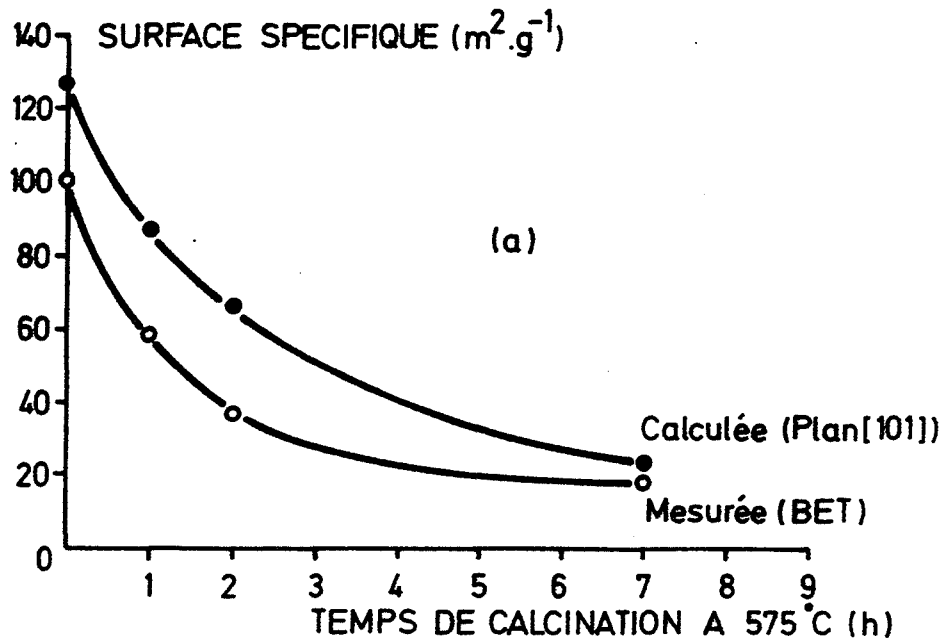


Fig. 25 Courbes cinétiques de chute de surface spécifique de l'anatase pure obtenues d'une part par B.E.T., et d'autre part par calculs à partir des clichés de diffraction des rayons X

VI-1.2. Etude du départ d'eau accompagnant la chute de surface spécifique

L'analyse thermogravimétrique de l'anatase en isotherme à 575°C sous air met en évidence une perte de masse de l'échantillon, fonction du temps de calcination (Fig. 26). Par thermodésorption de l'anatase (100 mg), il est possible d'attribuer cette perte de masse à un départ d'eau. En effet, après élimination de l'eau physisorbée par une calcination de 16 heures sous vide à 360°C, le spectromètre de masse ne détecte principalement que de l'eau au cours de la calcination isotherme de 3 heures à 575°C (la hauteur des pics représentatifs de l'eau diminuant lentement en fonction du temps de calcination). D'autres pics apparaissent sur les thermogrammes (dont les pics de masse 1 et 2 (hydrogène), et le pic de masse 28 (CO)), mais ceux-ci restent très faibles en intensité par rapport aux pics de masse 17 et 18 de l'eau.

De plus, l'élimination du temps entre la courbe de chute de surface spécifique (Fig. 10) et la courbe de perte de masse (Fig. 26) permet de constater qu'il y a proportionnalité entre ces deux grandeurs (Fig. 27), ce que nous pouvons traduire par :

$$\Delta m = \chi \Delta S$$

Nous pouvons en conclure que cette perte de masse est due à une désorption de l'eau présente à la surface des échantillons, la concentration superficielle de cette eau restant constante (la pression partielle de l'eau dans l'air demeurant constante).

A partir des valeurs expérimentales (Fig. 27) (après une heure de calcination à 575°C, un échantillon, de masse initiale égale à 600 mg, perd 0,28 mg et sa surface spécifique chute de 100 à 58 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup>), il est possible d'évaluer cette concentration superficielle C :

$$C = \frac{0,28 \cdot 10^{-3}}{(18) (0,6) (42)} \approx 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ mole/m}^2$$

Si on assimile la molécule d'eau à une sphère de rayon 0,3 nm, la surface qu'elle occupe est :  $\pi(0,3 \cdot 10^{-9})^2 \text{ m}^2$ . Par conséquent, la fraction de surface recouverte est :

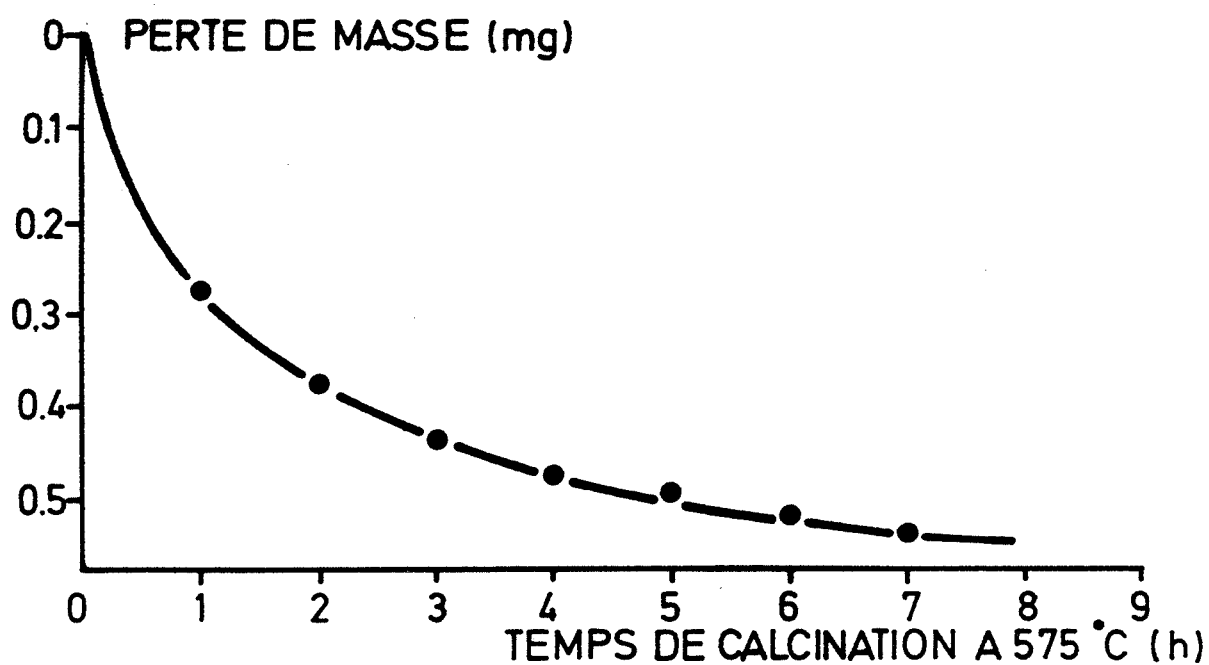


Fig. 26 Evolution de la masse d'un échantillon de 600 mg d'anatase pure en fonction du temps de calcination à 575°C

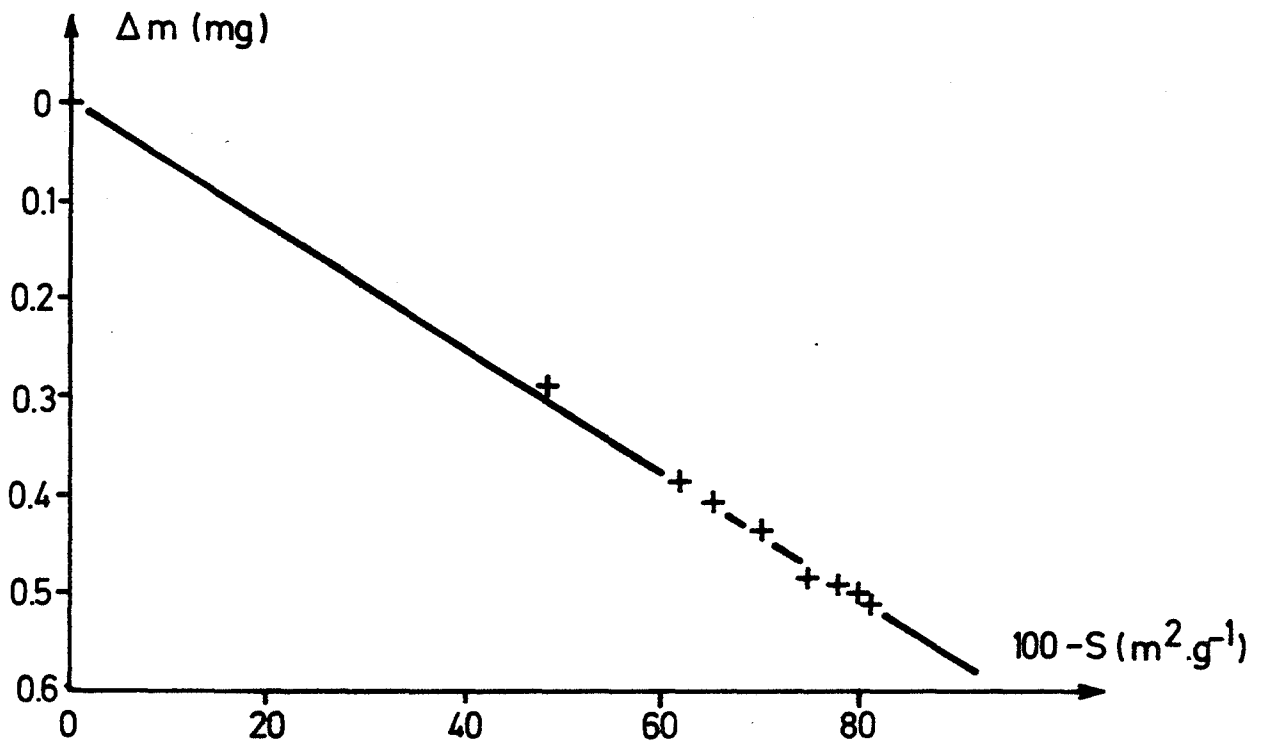


Fig. 27 Relation de proportionnalité entre la perte de masse  $\Delta m$  et la variation de surface spécifique ( $100-S$ ) de l'anatase pure au cours d'une calcination à  $575^\circ C$  (échantillon de 600 mg)

$$\frac{(6,2 \cdot 10^{-7})(6,02 \cdot 10^{23}) (\Pi(0,3 \cdot 10^{-9})^2)}{1} \approx 0,1$$

En admettant que tous les ions hydroxyles soient à la surface du solide, on peut en déduire qu'il y a 0,2 ions OH<sup>-</sup> par sites anioniques.

Remarque : L'effet exothermique décelé est la résultante de deux phénomènes :

- la désorption de l'eau soit, si H<sub>a</sub> est l'enthalpie de désorption d'une mole d'eau :

$$H_a \frac{\chi \Delta S}{M_{H_2O}} \quad (\text{où } M_{H_2O} \text{ est la masse molaire de l'eau})$$

- la réduction de surface spécifique soit, si  $\gamma$  désigne l'énergie interfaciale de l'anatase :

$$- \gamma \Delta S$$

Le bilan global est donc :

$$\Delta H = \left( \frac{H_a \chi}{M_{H_2O}} - \gamma \right) \Delta S$$

De plus on a : H<sub>a</sub> > 0 (la désorption étant endothermique)  
 et  $\gamma > 0$  ( la réduction de surface étant exothermique : -  $\gamma \Delta S < 0$ ).

Etant donné que l'on trouve expérimentalement  $\Delta H < 0$ , on en déduit :

$$\frac{H_a \chi}{M_{H_2O}} < \gamma$$

L'observation précédente montre que l'on peut mesurer l'avancement de la chute de surface par celui de la perte de masse due au départ d'eau, les vitesses des deux phénomènes étant proportionnelles :

$$\frac{dm}{dt} = \chi \frac{dS}{dt}$$

On peut en conclure une information importante qui nous sera utile ultérieurement lors de la modélisation du phénomène : nous pouvons admettre l'existence d'un état quasi-stationnaire, la concentration des différentes espèces intermédiaires ne sont pas des fonctions du temps. En effet, la relation précédente n'est valable pour une réaction en plusieurs étapes que dans la mesure où il n'y a pas accumulation d'espèces intermédiaires (51).

#### VI-1.3. Influence de la nature de l'atmosphère gazeuse sur la chute de surface spécifique

Le paragraphe précédent, et surtout le paragraphe V-3., montrent que la nature de l'atmosphère gazeuse est un facteur influençant la chute de surface spécifique. C'est pourquoi des essais d'analyse thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée ont été réalisés sur des échantillons d'anatase pure. Le mode opératoire commun à toutes ces expériences est le suivant :

- mise en place de l'échantillon à température ambiante,
- mise sous vide dynamique (0,53 Pa),
- montée à 360°C,
- palier à 360°C pendant une nuit (élimination d'eau sans modification de la surface spécifique),
- montée à 575°C,
- au moment où la température atteint 575°C (début du palier) l'enceinte contenant l'échantillon est remplie par l'atmosphère choisie,
- palier à 575°C sous atmosphère statique pendant 5 heures,
- arrêt du chauffage à la fin du palier, et mise à l'air libre de l'échantillon lorsque sa température est redescendue à la température ambiante.

- mesure de la surface spécifique de l'échantillon par adsorption d'azote.

Les résultats des différents essais sont résumés par la figure 28. On remarque tout d'abord qu'il y a une prise de masse instantanée lorsqu'on introduit la vapeur d'eau dans l'enceinte contenant l'échantillon. Il s'agit probablement d'un phénomène d'adsorption très rapide d'eau à la surface de l'anatase, due à l'augmentation de la pression partielle d'eau. Dans les autres cas, il n'y a pas de reprise de masse à l'introduction du gaz, exceptée une légère reprise de masse peu après l'introduction d'oxygène ou d'air (l'anatase ayant été réduite après une nuit sous vide à 360°C). Il n'est donc, à priori, pas possible d'exploiter quantitativement les résultats de thermogravimétrie, par manque de repères communs entre les différentes expériences, pour effectuer le calcul des pertes de masse. En revanche, la comparaison des valeurs des surfaces spécifiques des échantillons à la fin du palier (reportées sur chaque courbe de la figure 28), obtenues sous vide ( $34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et obtenues sous 2666 Pa d'eau ( $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), révèlent l'effet accélérateur de la vapeur d'eau (l'effet accélérateur de la vapeur d'eau a également été observé avec des échantillons dopés).

Remarque : Nous verrons ultérieurement que l'oxygène a un effet légèrement ralentisseur sur la chute de surface spécifique (ce phénomène n'apparaissant pas à l'examen des résultats présentés à la figure 28). Par conséquent, la valeur de la surface spécifique de l'échantillon, après calcination sous air, est délicate à interpréter par le fait qu'il s'agit d'une action conjointe de l'oxygène et de la vapeur d'eau (combinaison d'un effet fortement accélérateur de l'eau et d'un effet faiblement ralentisseur de l'oxygène).

#### VI-1.4. CONCLUSION

Lors de la calcination de l'anatase à 575°C, le grossissement des cristallites entraîne une chute de la surface spécifique de l'échantillon.



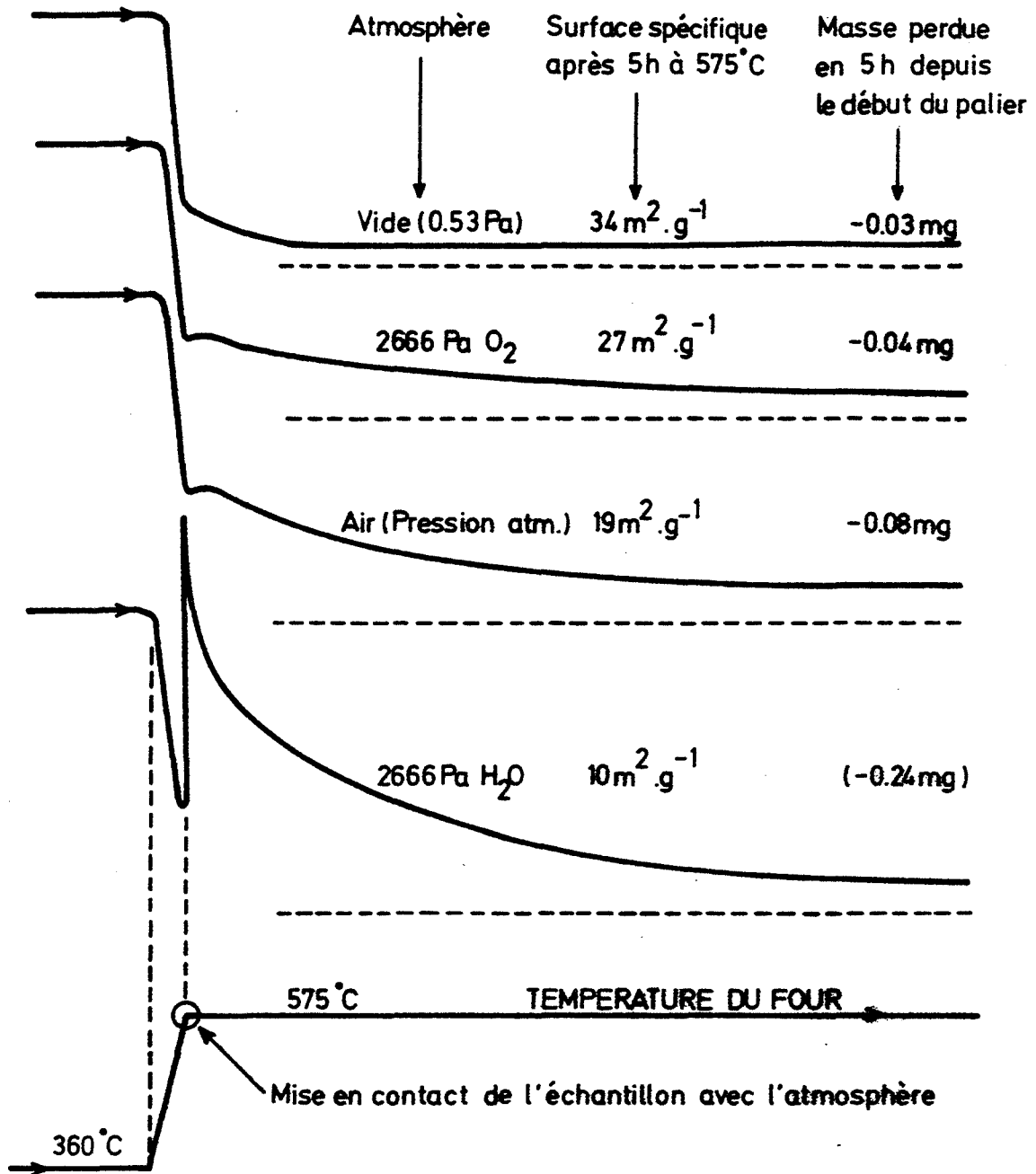


Fig. 28 Diagrammes A.T.G. de 200 mg d'anatase (100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) sous différentes natures d'atmosphère

Ce phénomène s'effectue non seulement sans changement de phase, mais aussi sans variation significative de densité. Par ailleurs, il est accompagné d'un départ d'eau dont la quantité dégagée est proportionnelle à la réduction de surface de l'anatase pure. On remarquera que cette chute de surface spécifique s'accompagne d'un effet exothermique alors que la désorption de l'eau est endothermique. Enfin, il apparaît que la pression d'oxygène et la pression de vapeur d'eau jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de la réduction de surface. Cette chute de surface s'apparente, par conséquent, à un phénomène de frittage dont nous allons proposer, dans la suite de cette étude, un mécanisme qui pourra rendre compte des effets observés.

## VI-2. MODELISATION DU MECANISME DE LA CHUTE DE SURFACE

### VI-2.1. Généralités sur le frittage

Le terme de frittage englobe les divers processus faisant évoluer, au cours d'un traitement thermique, un matériau initialement pulvérulent, sans qu'il y ait fusion totale de ce matériau. Généralement, l'opération de frittage est utilisée en métallurgie ou dans le domaine des céramiques afin de consolider des poudres, et obtenir ainsi des solides présentant une certaine résistance mécanique.

Remarque : Lors du traitement thermique, il y a souvent augmentation de la masse volumique du système par suite de l'élimination progressive de la porosité intergranulaire.

On peut distinguer plusieurs types de frittage :

- le frittage simple (collage en phase solide ou liquide),
- le frittage réactif (avec création d'un nouveau composé),

- frittage sous charge (pression exercée sur l'échantillon pendant le traitement thermique).

Dans notre cas, la chute de surface que nous obtenons constitue ce que l'on appelle l'étape initiale du frittage des poudres dans la mesure où :

- il y a effectivement grossissement des grains (après collage en phase solide entre grains de même nature),
- il n'y a pas, en revanche, d'augmentation de la masse volumique et de la résistance mécanique, du fait de la faible température de calcination lors du traitement thermique.

Nous allons donc nous intéresser à ce phénomène dont la compréhension des mécanismes est importante aussi bien pour l'élaboration des céramiques que pour l'optimisation de la stabilité thermique des oxydes utilisés comme catalyseurs ou supports de catalyseurs. Il convient, tout d'abord, de préciser la cause du phénomène du frittage.

Du fait qu'ils sont dans un environnement perturbé, les atomes situés à la surface d'un grain possèdent une énergie supplémentaire par rapport aux atomes présents dans le volume. Il existe donc une énergie globale de surface qui est fonction de la surface totale de tous les grains. Après activation thermique, le système va alors avoir tendance à évoluer vers l'état le plus stable, c'est-à-dire celui d'énergie ou de surface minimale. Par conséquent, au cours d'un traitement thermique, la force motrice du grossissement des grains d'un solide pulvérulent est due à l'excès d'énergie de surface par rapport au même solide massique. L'exothermicité de la réaction est due au dégagement de cet excès d'énergie vers le milieu extérieur au système.

Il reste maintenant à examiner le moyen par lequel le processus de grossissement des grains peut s'opérer : à partir d'un système de deux sphères isodimensionnelles initialement tangentes et constituées par l'assemblage d'une seule espèce d'atome, la littérature propose un certain nombre de mécanismes possibles pour expliquer le phénomène du frittage (52).

Les équations obtenues donnent en général, en fonction du temps, les lois de retrait ou les lois de croissance du rayon du col intergranulaire,

ceci pour les différents types de transferts de matière envisageables (évaporation-condensation, diffusion en surface, diffusion en volume, écoulement visqueux, diffusion intergranulaire). Bien que l'on puisse parfois trouver des lois théoriques concernant la réduction de la surface spécifique en fonction du temps (de la forme  $\Delta S/S_0 = k t^n$  (53)), les modèles sont généralement établis dans la perspective de l'étude du frittage des céramiques, et ne sont, par conséquent, pas adaptés à notre cas.

De plus, ces modèles présentent un grand nombre d'inconvénients :

- les hypothèses géométriques sont peu réalistes (sphères isodimensionnelles),
- les systèmes sont trop simplistes (assemblage d'atomes d'une seule espèce),
- les mécanismes ne tiennent pas compte de l'influence de l'atmosphère au contact de laquelle se trouve le matériau.

Il est donc indispensable de reconsidérer le problème, d'autant plus que l'atmosphère gazeuse, en particulier la vapeur d'eau, a parfois un rôle sur la cinétique de frittage d'oxydes métalliques. En effet, de nombreux travaux ont montré que la présence de vapeur d'eau pendant la calcination favorise la croissance des cristallites d'oxydes tels que la zircone (54) et les aluminés de transition (55), accélère le frittage de l'oxyde de magnésium (56) (57) (58) (59), ou augmente la vitesse de chute de surface spécifique de l'oxyde de zinc (60), de l'alumine  $\gamma$  (61) et des oxydes de fer  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  (issus de la décomposition de l'oxyhydroxyde de Fer (III)) (62).

Concernant l'interprétation de leurs résultats, les différents auteurs s'accordent sur le fait, d'une part, qu'étant donné la faible température de calcination, les mécanismes du frittage initial font appel à des transferts de matière par la surface (60) (63), et d'autre part, que la pression de vapeur d'eau accélère la vitesse de diffusion des espèces à la surface du solide (54) (56) (57). Cette augmentation de la vitesse de frittage sous pression de vapeur d'eau pourrait également être due au rôle et à la mobilité des groupements hydroxyles issus de l'adsorption dissociative de l'eau à la surface du solide (60). Toutes ces explications ne sont en réalité que des hypothèses et non des modélisations permettant de rendre compte des observations expérimentales.

C'est pourquoi, nous proposons maintenant de développer un modèle cinétique de la réduction de surface spécifique de l'anatase.

VI-2.2. Modélisation du phénomène de frittage de l'anatase

Les notations des éléments de structure utilisées dans ce texte sont celles définies par J. Besson (64), et ont été reportées dans le tableau VI-2.

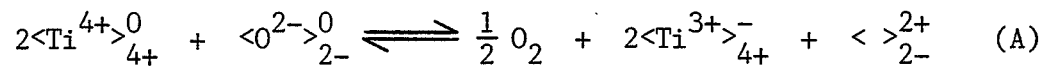
Nature du site ou du défaut	Notation	Charge effective
Ti <sup>4+</sup> en site Ti <sup>4+</sup>	$\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0$	0
O <sup>2-</sup> en site O <sup>2-</sup>	$\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$	0
lacune de titane	$\langle \rangle_{4+}^{4-}$	- 4
lacune d'oxygène	$\langle \rangle_{2-}^{2+}$	+ 2
Ti <sup>3+</sup> en site Ti <sup>4+</sup>	$\langle \text{Ti}^{3+} \rangle_{4+}^-$	- 1
OH <sup>-</sup> en site O <sup>2-</sup>	$\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+$	+ 1

Tableau VI-2. Eléments de structure de l'anatase

D'après le chapitre I, on sait que l'anatase présente des défauts de structure suivants :

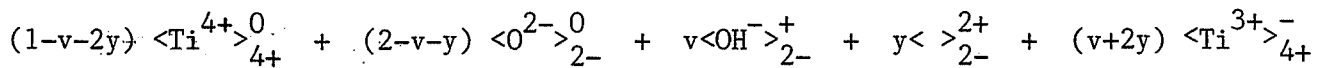
- des lacunes d'oxygène (associées à des ions Ti<sup>3+</sup> substitutionnels)

L'équilibre du solide avec l'oxygène gazeux peut s'écrire :



- des ions hydroxyles en site oxygène de surface.

On peut alors représenter l'anatase suivant la formule :



où  $v$  représente le nombre d'ions hydroxyles par mole d'oxyde de titane, et  $y$  le nombre de lacunes d'oxygène.

On a également vu précédemment que l'on pouvait faire l'hypothèse du transfert de la matière par diffusion superficielle. Nous allons donc tenir compte dans la modélisation du rôle des ions hydroxyles (présents exclusivement à la surface du solide), et expliquer ainsi l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de frittage de l'anatase. Nous considérons, par ailleurs, que les ions  $\text{Ti}^{3+}$  n'interviennent que dans le calcul de la neutralité électrique de l'anatase.

Afin de mieux comprendre le phénomène étudié, nous allons examiner le frittage de deux grains sphériques. Cette représentation n'est en fait qu'une schématisation simplificatrice pour l'esprit, et non une hypothèse de travail. Nous verrons même, par la suite, que cette modélisation cinétique ne fait appel à aucune considération d'ordre géométrique. La figure 29 montre l'évolution de deux grains au cours du frittage. Au stade initial, on peut distinguer deux types de surface :

- la surface de rayon de courbure positif (notée  $(R>0)$ ). Cette surface représente la quasi-totalité de la surface du système constitué par les deux grains au début du frittage,
- la surface de rayon courbure négatif (zone de raccordement) (notée  $(R<0)$ ).

Le phénomène de frittage se produit grâce à la diffusion superficielle de la matière de la surface  $(R>0)$  vers la surface  $(R<0)$ , de façon à

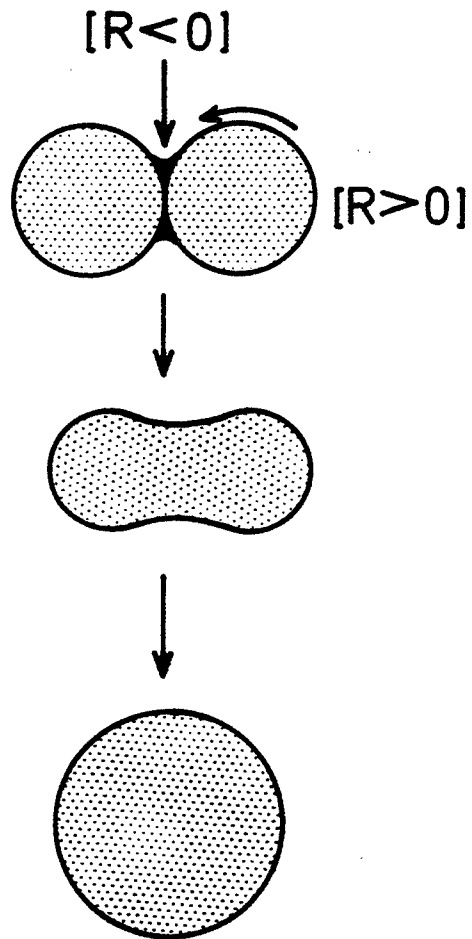
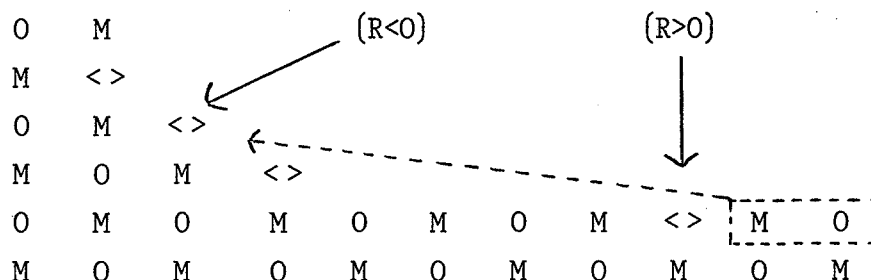


Fig. 29 Evolution de deux grains élémentaires  
au cours du processus de frittage

comblent l'espace existant entre les grains. Considérons donc maintenant cette zone de raccordement. Pour en donner une représentation plane, il est préférable de remplacer  $TiO_2$  par un oxyde métallique de formule  $MO$ , présentant également des lacunes d'oxygène (symbolisées par  $<>$ ). Nous transposerons ensuite la réaction quasi-chimique au cas du dioxyde de titane.

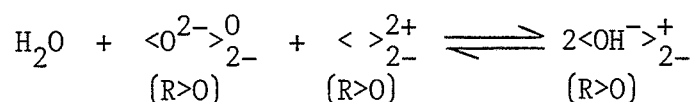


Remarque : Il y a plus de lacunes anioniques dans la zone de raccordement car la concentration en lacunes varie en raison inverse de la valeur absolue du rayon de courbure (52).

Pour réaliser le phénomène de frittage, il est donc nécessaire de déplacer des éléments de structure  $MO$  de la surface  $(R>O)$  vers la surface  $(R<O)$ .

En régime permanent, le transfert d'un élément de structure peut être décomposé en six étapes élémentaires distinctes (schématisées à la figure 30) :

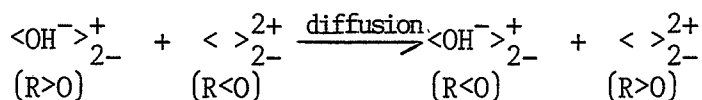
lère étape : Création de groupements hydroxyles par adsorption dissociative de l'eau au voisinage de lacunes anioniques, par suite du déplacement ultérieur des ions  $OH^-$  (l'équilibre d'adsorption est constamment déplacé).





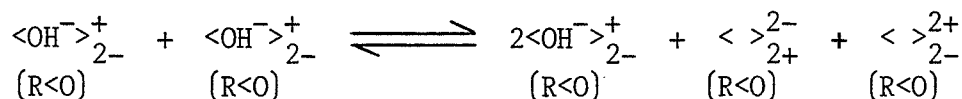
Cette étape se fait principalement sur la surface (R>O) du fait du rapport de grandeur entre les deux types de surface (d'où la notation  $\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0$  indiquant qu'il s'agit d'un ion oxygène présent à la surface (R>O)).  
(R>O)

2ème étape : Migration des ions  $OH^-$  par une série de sauts élémentaires identiques vers la zone de raccordement, accompagnée d'une diffusion en sens inverse des lacunes anioniques.



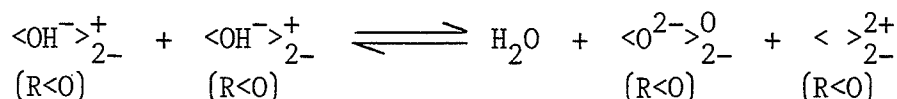
Cette diffusion est due au gradient d'ions hydroxyles créée par le départ d'eau de la quatrième étape.

3ème étape : Création d'une lacune cationique (symbole sur la figure 30 :  $\square$ ) par rapprochement d'ions  $OH^-$  situés sur une surface concave (R<O) (et création d'une lacune anionique pour conserver la neutralité électrique).

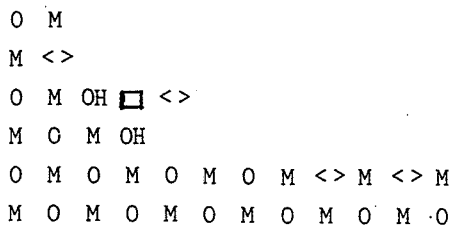
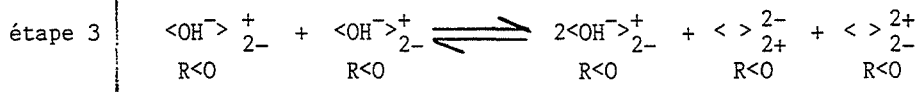
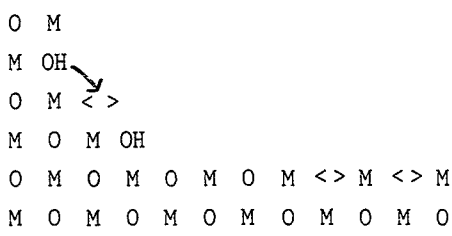
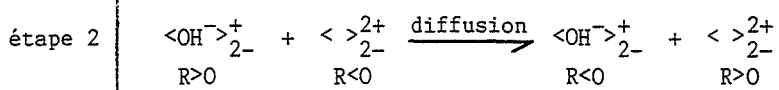
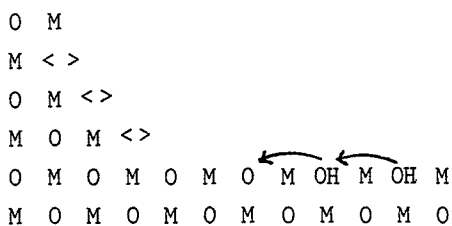
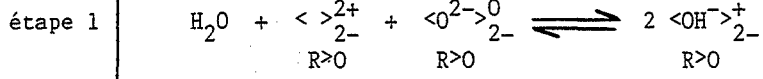
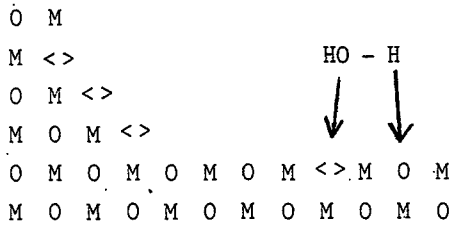


Cette étape est distincte de la précédente car l'énergie d'activation nécessaire n'est pas la même dans les deux cas. De plus, elle est bimoléculaire par rapport aux ions hydroxyles.

4ème étape : Désorption d'eau



Cette étape fait apparaître un nouvel ion oxygène dans la zone de raccordement (début de la construction du réseau). On peut se demander pourquoi la désorption de l'eau serait facilitée dans les



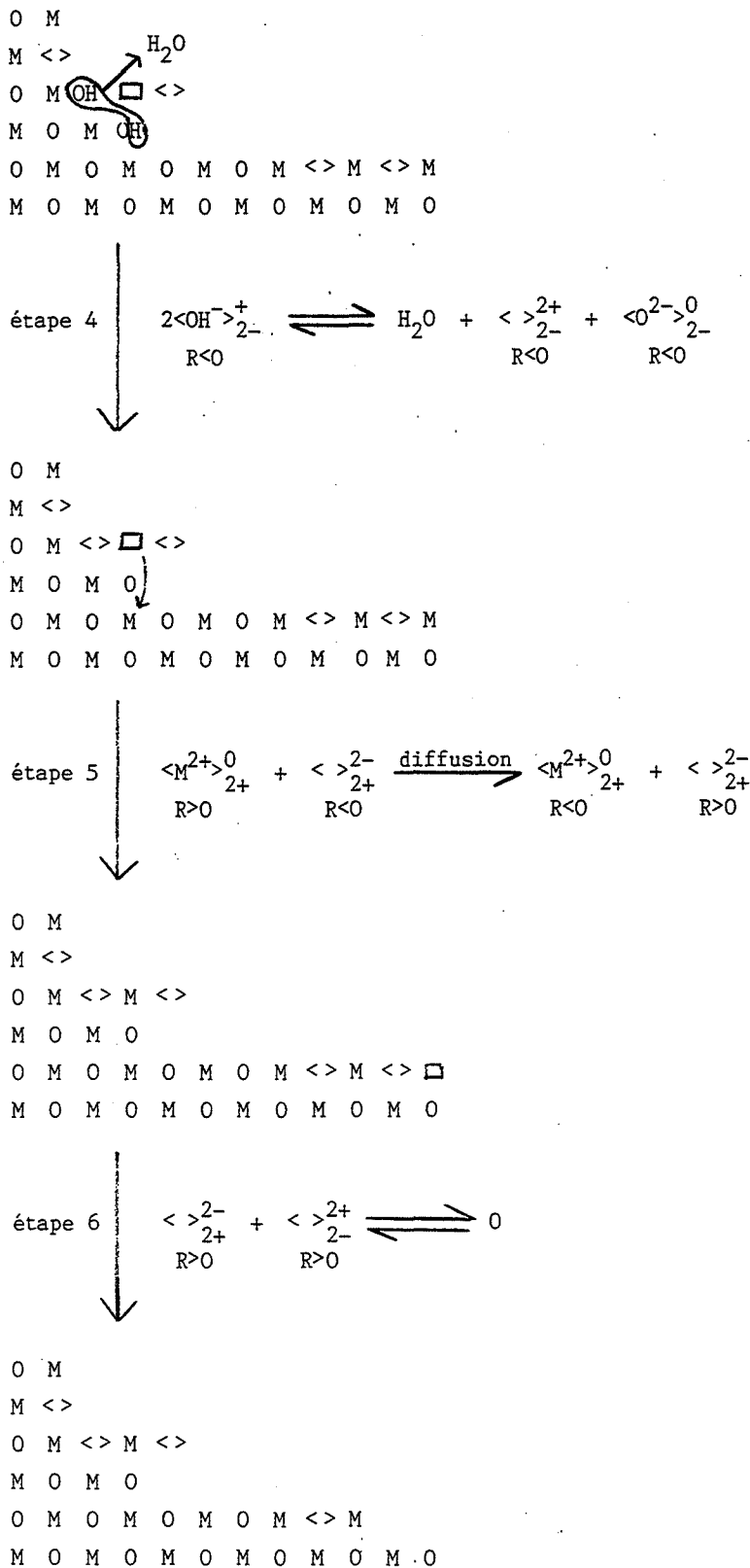
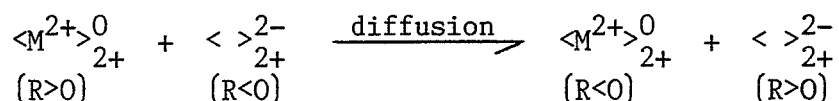


Fig. 30 Schéma du mécanisme de frittage

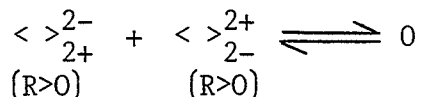
régions à rayon de courbure négatif par rapport aux régions à rayon de courbure positif. Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans une telle région ( $(R<0)$ ), la molécule d'eau est préformée à l'état adsorbé par liaison hydrogène. Ainsi la troisième étape se traduirait par la création de cette liaison hydrogène facilitant la quatrième étape de désorption.

5ème étape : Migration de la lacune cationique vers la surface ( $R>0$ ) accompagnée de la diffusion d'un cation  $M^{2+}$  en sens inverse (construction du réseau).



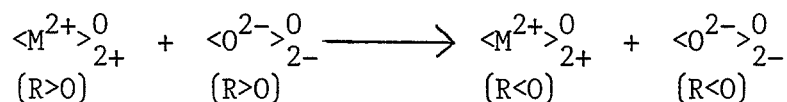
Cette migration est due à la création de lacunes en ( $R<0$ ) par la réaction 3 (gradient permanent).

6ème étape : Annihilation des lacunes à la surface ( $R>0$ )



C'est la réaction de Schottky.

La somme de ces six équations quasi-chimiques (en multipliant la seconde par deux) conduit à :



On a donc décrit le transfert d'une unité de structure du réseau, de la surface ( $R>0$ ) vers la surface ( $R<0$ ). La répétition de ce transfert élémentaire conduit au grossissement de la zone de raccordement, c'est-à-dire au frittage du solide.

Dans le cas du dioxyde de titane anatase, les six équations quasi-chimiques représentant les six étapes élémentaires sont :

- 1) 
$$\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2+}^0} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}} \rightleftharpoons \underset{(\text{R}>\text{O})}{2\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+}$$
- 2) 
$$\underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}} \xrightarrow{\text{diffusion}} \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}}$$
- 3) 
$$\underset{(\text{R}<\text{O})}{2\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{2\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} \rightleftharpoons \underset{(\text{R}<\text{O})}{4\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{2\langle \rangle_{2-}^{2+}}$$
- 4) 
$$\underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+} \rightleftharpoons \underset{\text{gaz}}{\text{H}_2\text{O}} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{2-}^{2+}}$$
- 5) 
$$\underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0} + \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}} \xrightarrow{\text{diffusion}} \underset{(\text{R}<\text{O})}{\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}}$$
- 6) 
$$\underset{(\text{R}>\text{O})}{\langle \rangle_{4+}^{4-}} + \underset{(\text{R}>\text{O})}{2\langle \rangle_{2-}^{2+}} \rightleftharpoons 0$$

A partir de ces équations, nous allons maintenant développer des calculs cinétiques afin de trouver les expressions des vitesses de frittage en fonction des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène.

### VI-2.3 Détermination des expressions des vitesses de frittage

Les notations utilisées dans ce paragraphe, pour les concentrations superficielles, sont les suivantes :

$$|\langle \text{OH}^- \rangle_{2+}^+| = v$$

$$|\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+| = v^+ \\ (\text{R} > \text{O})$$

$$|\langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+| = v^- \\ (\text{R} < \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{4+}^{4-}| = x$$

$$|\langle \rangle_{4+}^{4-}| = x^+ \\ (\text{R} > \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{4+}^{4-}| = x^- \\ (\text{R} < \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{2-}^{2+}| = y$$

$$|\langle \rangle_{2-}^{2+}| = y^+ \\ (\text{R} > \text{O})$$

$$|\langle \rangle_{2-}^{2+}| = y^- \\ (\text{R} < \text{O})$$

$$|\langle \text{Ti}^{3+} \rangle_{4+}^-| = d$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  : pression de  
vapeur d'eau

$P_{\text{O}_2}$  : pression d'oxygène

En considérant comme égale à l'unité les activités des éléments  $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$  et  $\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0$ , les constantes d'équilibres des réactions chimiques sont :

$$\text{Réaction (1)} \quad K_1 = \frac{(v^+)_e^2}{y_e^+ P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Réaction (3)} \quad K_3 = (x^-)_e (y^-)_e^2$$

$$\text{Réaction (4)} \quad K_4 = \frac{y_e^- P_{\text{H}_2\text{O}}}{(v^-)_e^2}$$

$$\text{Réaction (6)} \quad K_6 = \frac{1}{(x^+)_e (y^+)_e^2}$$

L'indice "e" précise que les concentrations sont à l'équilibre pour la réaction considérée.

Pour la réaction (A) (équilibre de l'anatase avec l'oxygène gazeux) la constante d'équilibre est :

$$K = y_e d_e^2 P_{O_2}^{1/2}$$

Or on peut écrire :

$$y = \frac{y^+ S^+ + y^- S^-}{S}$$

où  $S^+$ ,  $S^-$  et  $S$  sont respectivement les aires de la surface ( $R>0$ ), de la surface ( $R<0$ ) et de la surface totale (avec  $S = S^+ + S^-$  et  $S^- \ll S^+$ ).

Par conséquent  $y \approx y^+$

d'où 
$$K = y_e^+ d_e P_{O_2}^{1/2}$$

Par ailleurs, si on fait l'hypothèse, confirmée indirectement a posteriori, que les espèces présentes à la surface du solide forment un système globalement électriquement neutre, alors les défauts de structure doivent satisfaire la relation :

$$v + 2y = d + 4x$$

En tenant le même raisonnement que précédemment, on peut écrire :

$$v^+ + 2y^+ = d + 4x$$

De plus  $x \ll d$  car les lacunes cationiques ne sont pas des défauts ponctuels majoritaires dans l'anatase à l'équilibre. Par conséquent, l'expression de la neutralité électrique devient :

$$v^+ + 2y^+ = d$$

Exprimons maintenant les vitesses des six réactions en faisant apparaître dans chaque cas l'écart à l'équilibre. En ce qui concerne les réactions chimiques (1), (3), (4) et (6), nous les supposons élémentaires, et par conséquent les ordres se confondent avec les molécularités. On a alors :

$$v_1 = k_1 P_{H_2O} (y^+) - k_1' (v^+)^2 - k_1' P_{H_2O} (y^+) \left[ K_1 - \frac{(v^+)^2}{P_{H_2O} (y^+)} \right]$$

$k_1$  et  $k_1'$  sont respectivement les constantes de vitesse des réactions directes et inverses ( $K_1 = k_1/k_1'$ ). De même :

$$v_3 = k_3 (v^-)^4 - k_3' (v^-)^4 (y^-)^2 (x^-) = k_3' (v^-)^4 (K_3 - (y^-)^2 (x^-))$$

$$v_4 = k_4 (v^-)^2 - k_4' P_{H_2O} (y^-) = k_4' (v^-)^2 \left[ K_4 - \frac{P_{H_2O} (y^-)}{(v^-)^2} \right]$$

$$\text{et } v_6 = k_6 (y^+)^2 (x^+) - k_6' = k_6' (y^+)^2 (x^+) \left[ K_6 - \frac{1}{(x^+) (y^+)^2} \right]$$

Pour les étapes de diffusion (2) et (5), la vitesse est donnée par le flux de diffusion. Par exemple, pour la réaction (2) le flux de diffusion des espèces  $\langle OH^- \rangle_{2+}^+$  est  $j_2$ . Pour le déterminer, nous appliquons la première loi de Fick dans l'approximation de Wagner (gradient constant). On a donc :

$$j_2 = \frac{(v^+) - (v^-)}{l(r)}$$

où  $l(r)$  représente la longueur moyenne de parcours de diffusion des espèces. ( $l(r)$  est une fonction du temps par l'intermédiaire des rayons des cristallites). Or si nous étudions la vitesse à un degré d'avancement donné (pour une surface spécifique donnée), la fonction  $l(r)$  est constante et on peut alors écrire :

$$v_2 = k_2 [(v^+) - (v^-)]$$



On écrirait de la même manière pour l'étape (5) :

$$v_5 = k_5 (x^-) - (x^+)$$

Exprimons maintenant le bilan de toutes les espèces qui sont créés par certaines réactions et consommées par d'autres :

$$\frac{d(v^+)}{dt} = 2 v_1 - v_2$$

$$\frac{d(y^+)}{dt} = v_2 - v_1 - 2v_6$$

$$\frac{d(x^+)}{dt} = v_5 - v_6$$

$$\frac{d(v^-)}{dt} = v_2 - 2v_4$$

$$\frac{d(y^-)}{dt} = v_4 + 2v_3 - v_2$$

$$\frac{d(x^-)}{dt} = v_3 - v_5$$

La vitesse globale du transport d'une unité de construction ( $\langle \text{Ti}^{4+} \rangle_{4+}^0$ ,  $2\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$ ) sera confondue avec  $v_6$ . La résolution de ce système d'équations différentielles, associée à la neutralité électrique et à l'équilibre avec l'oxygène, permettrait théoriquement de calculer les concentrations des différentes espèces en fonction du temps, concentrations qui, reportées dans l'expression de  $v_6$ , donnent à chaque instant la vitesse de transfert des unités de construction.

Le calcul est très complexe, mais nous pouvons le simplifier dans la mesure où nous avons montré expérimentalement, dans le paragraphe VI-1.2., que l'approximation de l'état quasi-stationnaire pouvait être retenue. Dans

Le cadre de cette approximation, nous nous contenterons d'exprimer la vitesse dans le cas des régimes purs, c'est-à-dire limités par une étape infiniment lente par rapport aux autres. Ces dernières sont donc constamment à l'équilibre, ce qui permet de calculer les concentrations de chacune des espèces qui sont aussi stationnaires. Le système précédent devient alors :

$$\frac{v_1}{2} = \frac{v_2}{4} = v_3 = \frac{v_4}{2} = v_5 = v_6$$

En fait, toutes les vitesses  $v_i$ , sauf celle de l'étape limitante, prennent une forme indéterminée (produit d'une constante de vitesse  $k_i'$  infinie par un écart à l'équilibre nul). La vitesse globale du phénomène de transport peut alors s'exprimer par la vitesse du processus le plus lent. De plus, pour simplifier les calculs, on utilise l'approximation de Brouwer (65) qui consiste à ne considérer, dans l'expression de la neutralité électrique, que les termes majoritaires. Nous aurons donc deux cas possibles :

- Cas A :  $(v^+) = d$  (soit  $(v^+) \gg 2(y^+)$ )
- Cas B :  $2(y^+) = d$  (soit  $(v^+) \ll 2(y^+)$ )

Le processus limitant peut être considéré comme loin de l'équilibre dans la mesure où le phénomène global est lui-même loin de l'équilibre, ce qui est notre cas. On peut alors négliger, dans cette étape limitante, la réaction inverse devant la réaction directe.

Traitons par exemple en détail le régime limité par l'étape de diffusion (2) dans le cas B de Brouwer défini ci-dessus.  $k_1$  et  $k_1'$  sont infinies, mais du même ordre d'infinité car la constante d'équilibre  $K_1 = k_1/k_1'$  est finie. Il en sera de même pour  $k_3$ ,  $k_3'$ ,  $k_4$ ,  $k_4'$ ,  $k_5$ ,  $k_5'$ ,  $k_6$  et  $k_6'$ . La vitesse globale sera alors :

$$v_6 = \frac{v_2}{4}$$

Négligeons la réaction inverse de l'étape (2). On a donc :

$$(v^+) \gg (v^-) \quad \text{et} \quad v_6 \neq \frac{k_2}{4} (v^+)$$

En écrivant que toutes les autres étapes sont à l'équilibre, on déduit également :

$$(x^+) = (x^-) = \frac{4^{2/3} P_{O_2}^{1/3}}{K^{2/3} K_6}$$

$$(y^+) = \frac{K^{1/3}}{4^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$$

$$(y^-) = \frac{K_3^{1/2} K^{1/3} K_6^{1/2}}{4^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$$

$$(v^-) = \frac{K_3^{1/4} K^{1/6} K_6^{1/4} P_{H_2O}^{1/2}}{4^{1/6} K_4^{1/2} P_{O_2}^{1/12}}$$

$$(v^+) = \frac{K_1^{1/2} K^{1/6} P_{H_2O}^{1/2}}{4^{1/6} P_{O_2}^{1/12}}$$

d'où 
$$v_6 = \frac{k_2}{4^{7/6}} K^{1/6} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$$

Les expressions des différentes concentrations permettent d'expliquer les conditions d'approximation :

$$v^+ \ll 2y^+ \quad \text{donne} \quad K_1 \ll 4^{2/3} K^{1/3} P_{H_2O}^{-1} P_{O_2}^{-1/6}$$

et 
$$v^+ \gg v^- \quad \text{donne} \quad K_1 \gg K_3^{1/2} K_6^{1/2} K_4^{-1}$$

De la même manière, on peut effectuer ce type de calcul pour tous les autres régimes limitants dans chacun des deux cas de Brouwer A et B. Le tableau VI-3 rassemble les résultats obtenus pour l'expression de la vitesse de transport  $v_6$ . On voit que, dans tous les cas, cette vitesse prend la forme

$$v_6 = A_i P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta$$

où  $A_i$  est une constante (fonction que de la température) reliée à la constante de vitesse ( $k_i$ ) et à des constantes d'équilibres.

Cas de Brouwer Etape limitante	A : ( $v^+$ ) = d	B : $2(y^+) = d$
(1)	$v_6 = \frac{1}{2} k_1 K^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$v_6 = 4^{-5/6} k_1 K^{1/3} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$
(2)	$v_6 = \frac{1}{4} k_2 (KK_1)^{1/4} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$	$v_6 = 4^{-7/6} k_2 K^{1/6} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$
(3)	$v_6 = k_3 K K_1 P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$	$v_6 = 4^{-2/3} k_3 K^{2/3} K_1^2 P_{H_2O}^2 P_{O_2}^{-1/6}$
(4)	$v_6 = \frac{1}{2} k_4 (KK_1)^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$v_6 = 4^{-5/6} k_4 K^{1/3} K_1 P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$
(5)	$v_6 = k_5 K_3 (KK_1)^{-1} K_4^{-2} P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2}$	$v_6 = 4^{2/3} k_5 K_3 (KK_1)^{-2} K_4^{-2/3} P_{O_2}^{1/3}$
(6)	$v_6 = k_6 K_3 (K_1 K_4)^{-2}$	$v_6 = k_6 K_3 (K_1 K_4)^{-2}$

Tableau VI-3. Lois de vitesse de transport des unités de construction de l'apatase

#### VI-2.4. Conclusion de l'étude de modélisation

Le modèle de grossissement des grains d'anatase que nous venons de proposer est non restrictif, et peut être développé de façon analogue pour d'autres oxydes métalliques. Il est valable à condition que l'oxyde possède des sites de surface pouvant dissocier la molécule d'eau à la température de frittage utilisée. On peut souligner le rôle catalytique joué par la vapeur d'eau au cours du mécanisme dont le bilan réactionnel ne fait apparaître aucune consommation ou création de molécule d'eau.

Les calculs de vitesse ont été développés à partir des équations quasi-chimiques selon l'hypothèse des régimes purs. Aucune considération d'ordre géométrique n'a été nécessaire pour réaliser ce modèle cinétique : il suffit pour cela d'étudier le système pour un degré d'avancement fixé.

Par ailleurs, les expressions des vitesses des réactions élémentaires obtenues se différencient entre elles par les puissances qui affectent les valeurs des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène. Il faut donc maintenant comparer ces données théoriques avec les résultats expérimentaux issus de calcinations d'anatase sous atmosphères contrôlées (pressions de vapeur d'eau et d'oxygène fixées).

#### VI-3. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES PRESSIONS DE VAPEUR D'EAU ET D'OXYGENE SUR LA VITESSE DE REDUCTION DE SURFACE

Les lois obtenues précédemment donnent le nombre d'unités de construction transportées de la surface ( $R>0$ ) vers la surface ( $R<0$ ) par unité de temps (noté  $dn/dt$ ). Or la vitesse de réaction de surface spécifique  $dS/dt$  est telle que :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dn} \frac{dn}{dt}$$

où  $\frac{dS}{dV}$  est une quantité constante, quelles que soient les pressions, pour un degré d'avancement fixé, et  $dV/dn$  représente le volume molaire d'une unité

de construction, c'est-à-dire de l'anatase. La vitesse de chute de surface spécifique est donc proportionnelle à la vitesse de la réaction  $dn/dt$ . Par conséquent, il suffit de mesurer (pour un degré d'avancement constant, c'est-à-dire une surface spécifique donnée) les valeurs  $dS/dt$  pour différentes pressions afin de déterminer les lois cinétiques expérimentales. Des calcinations isothermes d'anatase ont donc été effectuées à 550°C sous atmosphère contrôlée selon le mode opératoire suivant :

- introduction de l'échantillon d'anatase dans le four qui est à la température de calcination,
- mise sous vide pendant 90 secondes (pression résiduelle : 13 Pa),
- introduction successive de la vapeur d'eau et de l'oxygène suivant un ordre prédéterminé (selon la même technique que lors des mesures thermogravimétriques),
- mise en contact de l'échantillon avec l'atmosphère ambiante après 4 heures de calcination isotherme,
- mesure de la surface spécifique de l'anatase par adsorption d'azote.

Des essais préliminaires ont montré que, pour des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène fixées, l'ordre d'introduction des gaz influe sur la cinétique de chute de surface spécifique. L'examen des résultats semble montrer qu'il y a, en particulier un phénomène de diffusion lente de la vapeur d'eau dans l'oxygène entre le saturateur et l'échantillon. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les expériences avec essais d'introduction simultanée des deux gaz (par pré-mélangeage dans une enceinte annexe contenant le cristallisateur d'eau régulateur de la pression de vapeur d'eau) conduisent aux mêmes résultats que celles effectuées avec introduction de l'oxygène puis de la vapeur d'eau. Il a donc fallu faire un choix pour l'ordre d'introduction des gaz. Nous verrons par la suite que ce choix, bien qu'il modifie les vitesses de chute de surface spécifique, ne semble pas influencer sur le résultat final, c'est-à-dire sur la détermination des lois cinétiques expérimentales.

Les résultats des différentes expériences effectuées sont présentés par les figures 31, 32 et 33. Les courbes révèlent l'effet accélérateur de la vapeur d'eau, et l'effet très légèrement ralentisseur de l'oxygène. Les tracés ont été réalisés, à partir des données fournies par la mesure des surfaces spécifiques, grâce à un programme de calcul dans lequel les courbes cinétiques

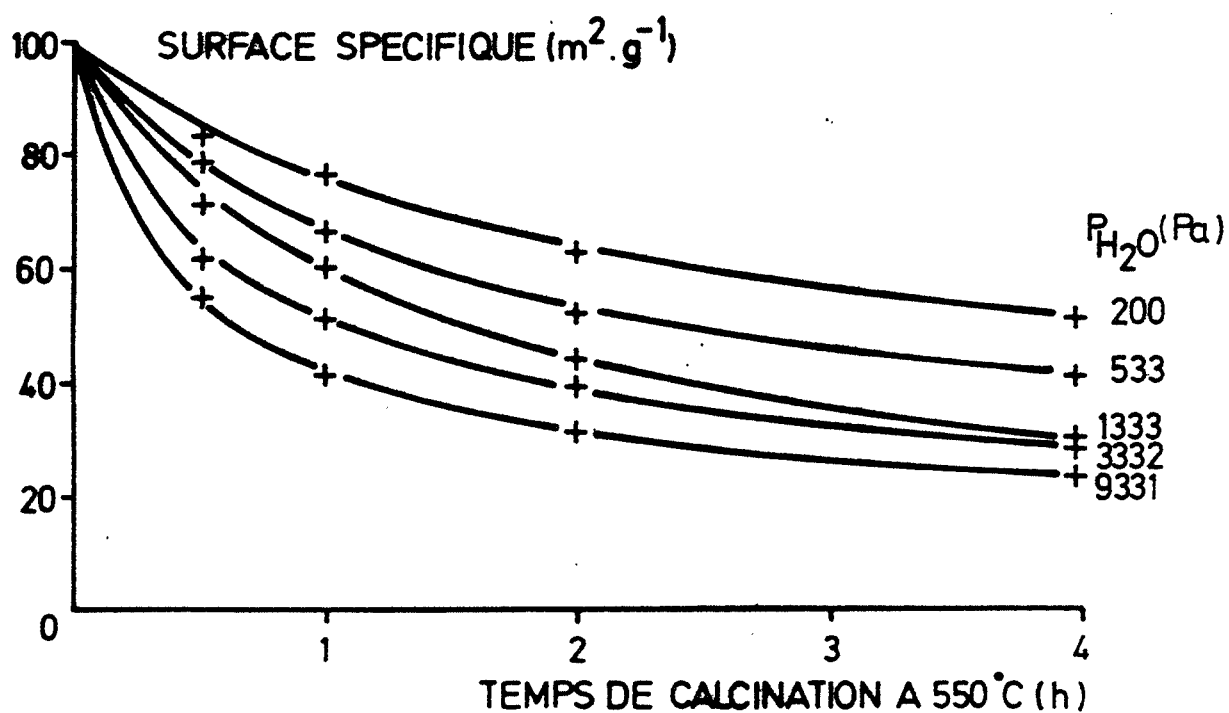


Fig. 31 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous différentes pressions de vapeur d'eau et sous une pression d'oxygène constante (133 Pa)

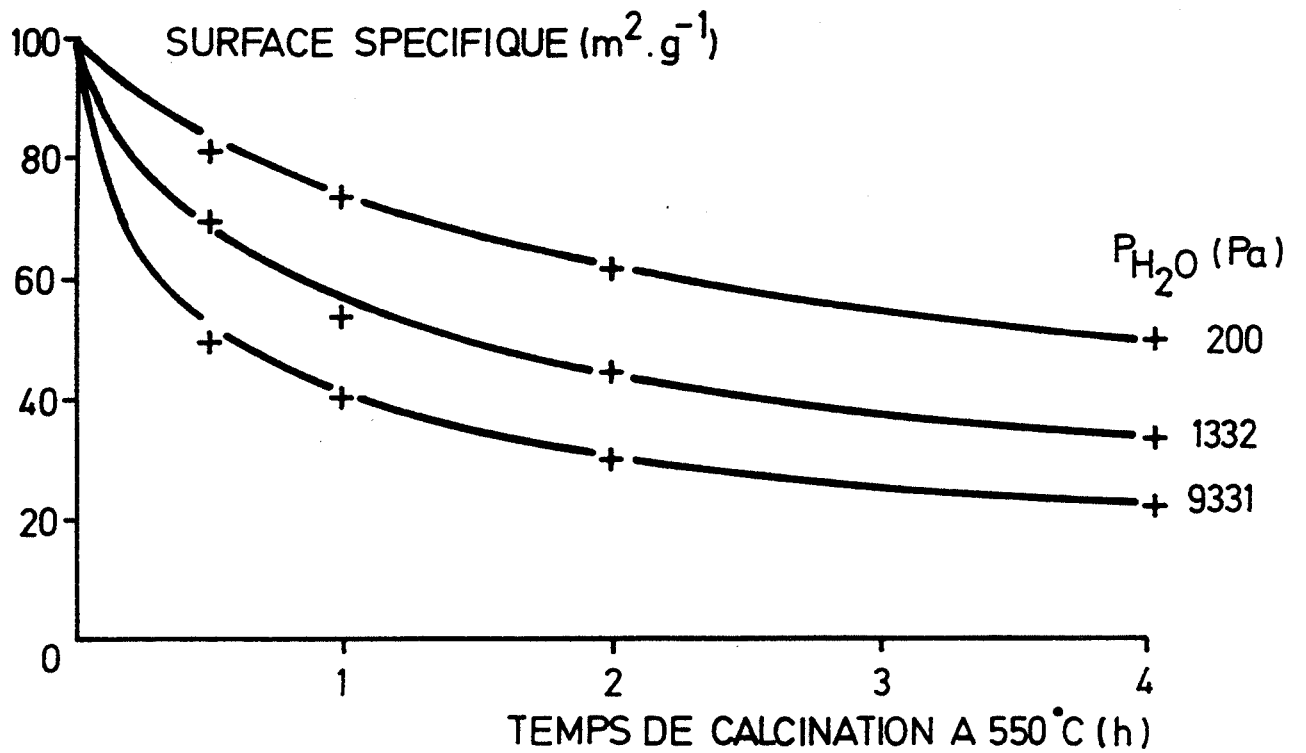


Fig. 32 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous différentes pressions de vapeur d'eau et sous pression d'oxygène constante (13 330 Pa)



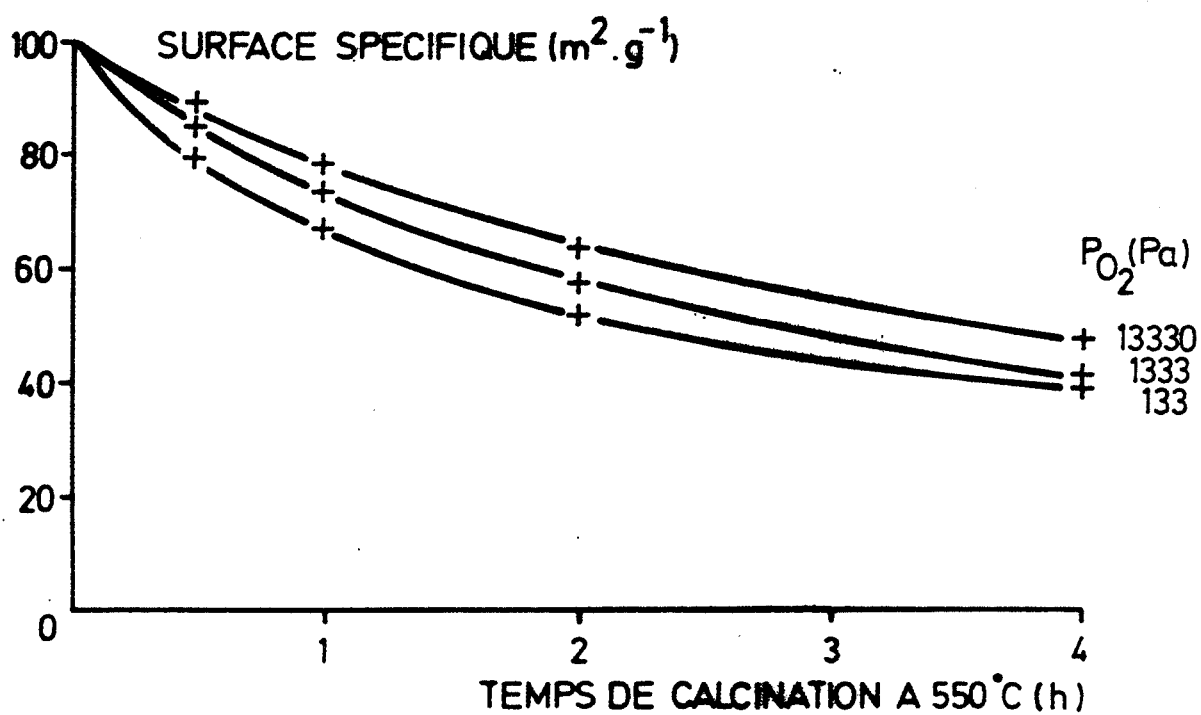


Fig. 33 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous différentes pressions d'oxygène et sous pression de vapeur d'eau constante (1333 Pa)

sont déterminées mathématiquement par regression polynomiale sous la forme :

$$S = S_0 (1 + At)^n$$

où  $S_0$  est la surface spécifique initiale et A et n sont les coefficients correspondants à la meilleure corrélation possible (voir le listing du programme utilisé en annexe III). Cette formulation mathématique permet alors de calculer facilement les vitesses  $dS/dt$  en fonction de la surface spécifique S (Fig. 34). Connaissant les valeurs des pressions appliquées, nous allons donc maintenant pouvoir déterminer les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  tels que :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{S_0} = K_V P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta$$

#### VI-3.1. Détermination du coefficient $\alpha$

Pour une pression d'oxygène fixée, on a

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{P_{O_2}} = K'_V P_{H_2O}^\alpha$$

Le coefficient  $\alpha$  est obtenu par regression linéaire à partir des valeurs de  $dS/dt$  calculées pour une surface spécifique donnée (voir le listing du programme utilisé en annexe IV). Plusieurs séries de calculs sont réalisées pour différentes surfaces spécifiques afin d'étudier l'évolution du coefficient  $\alpha$  en fonction du degré d'avancement. Les résultats déduits des courbes de la figure 31 sont regroupées dans le tableau (VI-4).

Il ressort, de l'examen du tableau VI-4., que nous pouvons raisonnablement retenir :

$$\alpha = \frac{1}{2}$$

De plus, ce coefficient ne semble pas, dans ce cas, varier de façon significative en fonction du degré d'avancement du système. L'outil informatique permet

Pressions (Pa)		Equation de la courbe $S = S_0 (1 + At)^n$		Vitesse $dS/dt$ ( $m^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$ ) en fonction de la surface spécifique				
H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	A	n	100 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	90 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	80 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	70 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	60 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
200	133	0,5	- 0,44	38	27	18	12	7
533	133	1,32	- 0,48	63	45	31	21	13
1333	133	0,94	- 0,77	72	57	43	32	22
3332	133	3,08	- 0,48	146	106	73	48	30
9331	133	5,54	- 0,46	252	180	123	80	49

$\alpha$	1/2,01	1/2,02	1/2,03	1/2,04	1/2,05
coefficient de corrélation	0,9937	0,9988	0,9979	0,9927	0,9847

Tableau VI-4. : Détermination du coefficient  $\alpha$

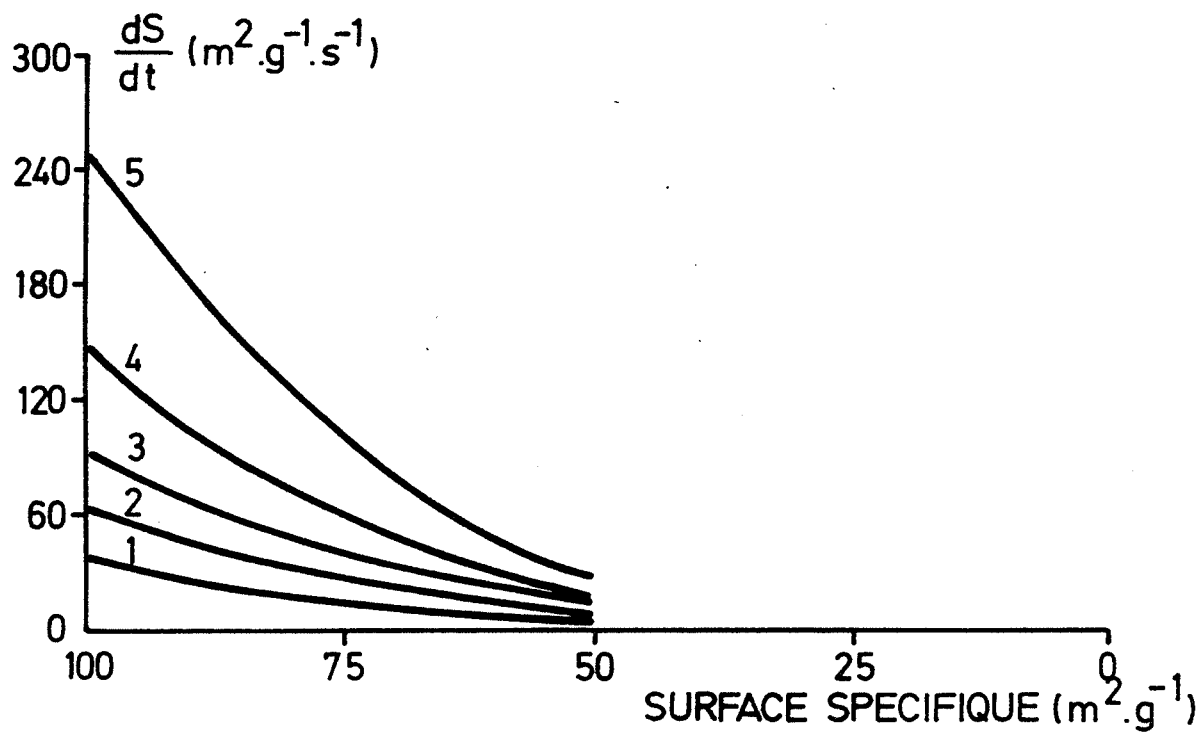


Fig. 34 Courbes décrivant la vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la surface spécifique

Ces courbes ont été établies à partir des courbes de la figure 31 ( $P_{\text{O}_2}$  fixée à 133 Pa)

Courbe 1 :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ Pa}$

Courbe 2 :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 533 \text{ Pa}$

Courbe 3 :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1333 \text{ Pa}$

Courbe 4 :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3332 \text{ Pa}$

Courbe 5 :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9331 \text{ Pa}$

de constater que ces résultats sont assez sensibles aux variations des valeurs des surfaces spécifiques des échantillons mesurées après calcination. Cela explique peut-être la moins bonne qualité des résultats issus des expérimentations présentées à la figure 32 :

Surface spécifique considérée	100 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	90 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	80 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	70 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	60 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
$\alpha$	1/2,13	1/2,07	1/2,00	1/1,94	1/1,86
coefficient de corrélation (sur trois points)	0,9989	0,9988	0,9987	0,9986	0,9985

Ces résultats (non contradictoires avec les précédents) sont également moins précis dans la mesure où ils sont obtenus à partir de seulement trois valeurs de vitesse  $dS/dt$ . Ils sont toutefois en accord avec la valeur  $\alpha = \frac{1}{2}$  (Fig. 35).

Enfin, on peut noter que le même résultat ( $\alpha = \frac{1}{2}$ ) est obtenu lorsqu'on introduit l'oxygène avant la vapeur d'eau dans l'enceinte où se trouve l'échantillon, et ce, malgré le fait que les valeurs des surfaces spécifiques soient différentes, pour des mêmes pressions, que celle issues des expériences présentées figures 31 et 32.

### VI-3.2. Détermination du coefficient $\beta$

Pour une pression de vapeur d'eau fixée on a

$$\frac{dS}{dt} = K_V'' P_{O_2}^\beta$$

Le coefficient  $\beta$  est déterminé par la même méthode que celle utilisée pour le calcul de  $\alpha$ . Les résultats concernant les expériences présentées à la

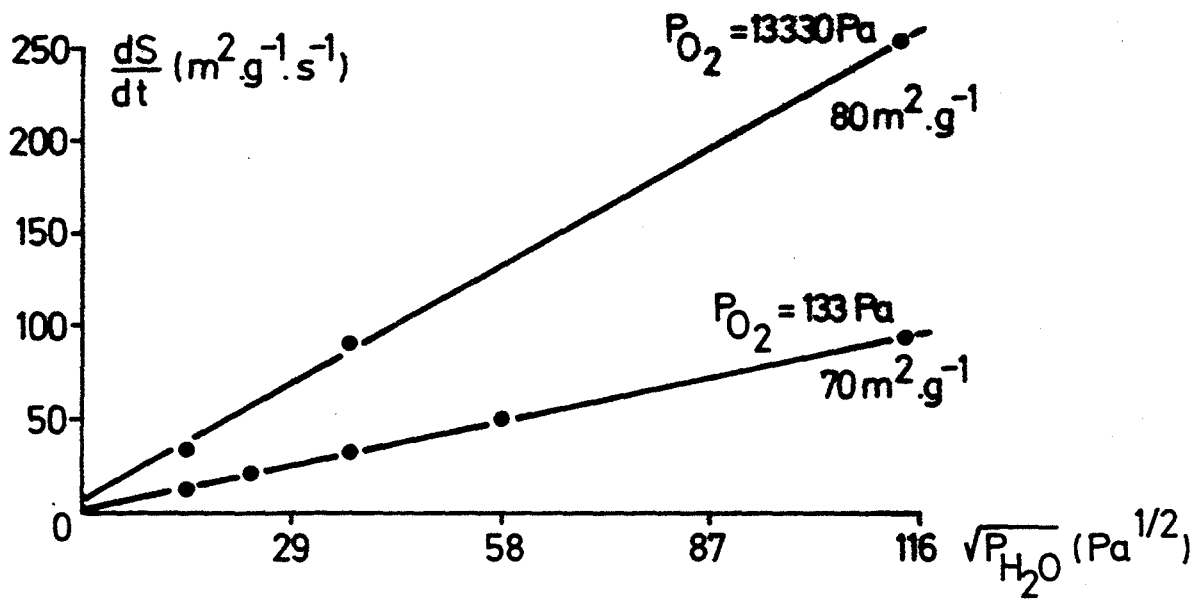


Fig. 35 Relation entre la vitesse de chute de surface spécifique de l'anatase et  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$  (pour une pression d'oxygène fixée)

figure 33 sont regroupés dans le tableau VI-5.

On constate que le coefficient  $\beta$  varie beaucoup en fonction de la surface spécifique considérée.

Il faut être prudent sur les interprétations que l'on pourrait donner quant à cette variation, car la méthode utilisée n'est peut être pas assez précise dans ce cas. En effet, les courbes cinétiques expérimentales sont peu distinctes entre elles, et les résultats sont très sensibles aux petites variations de la surface spécifique de l'anatase. Toutefois, les valeurs du coefficient  $\beta$  restent toujours assez faibles, et toujours inférieures à  $1/6$  en valeur absolue. Pour déterminer avec plus de précision ce coefficient, il serait nécessaire de multiplier les mesures afin de tracer très précisément les courbes de chutes de surface spécifique de l'anatase en fonction du temps. Cela n'ayant pas été réalisé, il n'est pas possible de conclure quant à la valeur exacte du coefficient  $\beta$ . Malgré cela, nous pouvons étudier si les coefficients expérimentaux  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent à l'un des couples théoriques  $(\alpha, \beta)$  calculés précédemment (tableau VI-3.). Ayant trouvé expérimentalement  $\alpha = 1/2$ , on doit alors obtenir, dans le cadre de l'hypothèse des régimes purs,  $\beta = -1/4$  (cas (A)1 ou cas A(4)) ou  $\beta = -1/12$  (cas B(2)). Or il est assez facile de trancher entre ces deux valeurs pour  $\beta = -1/12$  car :

- les expériences, malgré les imprécisions signalées plus haut, aboutissent à des valeurs comprises entre  $-1/6$  et  $-1/15$  environ,
- on peut graphiquement s'apercevoir que le cas  $\beta = -1/4$  est très peu probable : en prenant comme référence la courbe expérimentale obtenue sous  $P_{O_2} = 133$  Pa, on peut simuler les courbes obtenues sous  $P_{O_2} = 13330$  Pa pour  $\beta = -1/4$  et  $\beta = -1/12$ , et les comparer avec la courbe expérimentale obtenue sous cette même pression d'oxygène (Fig. 36).

Ceci ne démontre pas que l'on ait exactement  $\beta = -1/12$ . Il s'agit simplement de remarquer que les résultats expérimentaux coïncident assez bien avec l'un des cas théoriques présentés au paragraphe précédent (Régime II, cas de Brouwer B : régime pur de la diffusion des ions hydroxyles avec prédominance des lacunes anioniques par rapport aux ions hydroxyles). Nous retiendrons donc comme expression de la vitesse de chute de surface pour une surface

Pressions (Pa)		Equation de la courbe $S = S_0 (1 + At)^n$		Vitesse $dS/dt$ ( $m^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$ ) en fonction de la surface spécifique					
$O_2$	$H_2O$	A	n	$90 m^2 \cdot g^{-1}$	$80 m^2 \cdot g^{-1}$	$70 m^2 \cdot g^{-1}$	$60 m^2 \cdot g^{-1}$	$50 m^2 \cdot g^{-1}$	
133	1333	1,12	- 0,56	46	33	23	15	9	
1333	1333	0,42	- 0,91	30	24	18	13	8	
13330	1333	0,36	- 0,84	23	18	13	10	6	
				$\beta$	- 1/6,8	- 1/7,6	- 1/8,8	- 1/10,7	- 1/14,3
				coefficient de corrélation	0,9913	0,9983	0,9987	0,9752	0,8720

Tableau VI-5 : Détermination du coefficient  $\beta$



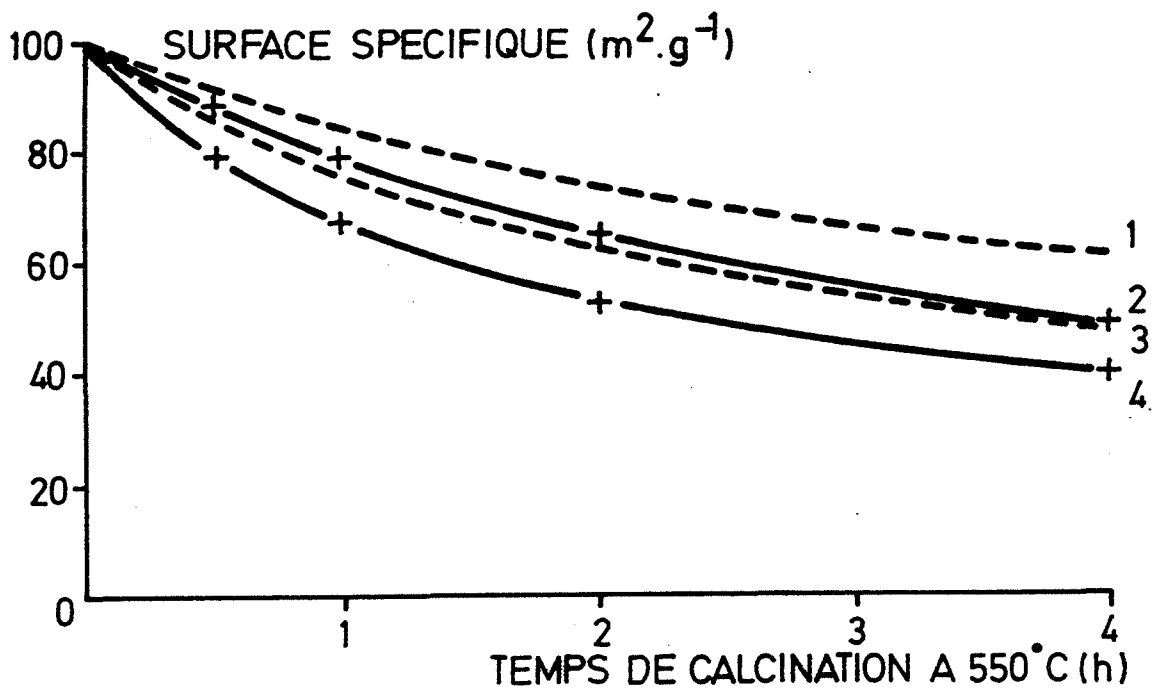


Fig. 36 Chute de la surface spécifique de l'anatase en fonction du temps sous 1333 Pa de pression de vapeur d'eau :

Courbe 4 : tracé obtenu à partir de l'expérience  
sous  $P_{O_2} = 133 \text{ Pa}$  (courbe de référence)

Courbe 2 : tracé obtenu à partir de l'expérience  
sous  $P_{O_2} = 13\,330 \text{ Pa}$

Courbe 3 : tracé obtenu par calcul avec  $\beta = -1/12$   
et  $P_{O_2} = 13\,330 \text{ Pa}$  (la courbe 4 servant de référence)

Courbe 1 : tracé obtenu par calcul avec  $\beta = -1/4$   
et  $P_{O_2} = 13\,330 \text{ Pa}$  (la courbe 4 servant de référence)

donnée  $S_0$  (66) (67) :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{S_0} = \left(\frac{dS}{dV}\right)_{S_0} \frac{dV}{dn} \frac{k_2}{4} \left(\frac{K}{4}\right)^{1/6} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$$

#### VI-4. CONCLUSION : MECANISME DE LA REDUCTION DE SURFACE

A partir des différents résultats expérimentaux, nous avons proposé un mécanisme permettant de rendre compte des effets observés (chute de la surface spécifique due au grossissement des grains ; influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de la réduction de surface). Ce mécanisme, qui ne fait appel à aucune hypothèse sur la géométrie des grains, se décompose en six étapes élémentaires :

- création d'ions  $OH^-$  par adsorption dissociative d'eau à la surface de l'anatase,
- diffusion des ions  $OH^-$  vers les zones de raccordement des grains,
- création d'une lacune cationique par rapprochement des ions  $OH^-$  situés sur une surface concave (zone de raccordement),
- désorption d'eau,
- diffusion des ions  $Ti^{4+}$  vers les zones de raccordement des grains,
- annihilation des lacunes anioniques et cationiques à la surface des grains.

En faisant l'hypothèse des régimes purs, nous avons alors déterminé, dans chacun des cas, l'expression de la vitesse de la chute de surface spécifique. Or les expériences sous pressions contrôlées de vapeur d'eau et d'oxygène montrent que la vitesse de frittage  $V$  est proportionnelle à la racine carrée de la pression de vapeur d'eau et à la pression d'oxygène à la puissance  $-1/12$ . Ces valeurs correspondant au résultat théorique du régime II (pour  $2y^+ = d$ ), nous en déduisons que l'étape limitante du phénomène de frittage de l'anatase pure est probablement l'étape élémentaire de diffusion des ions  $OH^-$  à la surface du solide (avec prédominance des lacunes anioniques sur les ions  $OH^-$ ).