



HAL
open science

Préfréttage de TiO₂ anatase dans une atmosphère gaseuse contenant HCl, H₂O, O₂

Frédéric Gruy, Michèle Pijolat, Michel Soustelle

► **To cite this version:**

Frédéric Gruy, Michèle Pijolat, Michel Soustelle. Préfréttage de TiO₂ anatase dans une atmosphère gaseuse contenant HCl, H₂O, O₂. Journées Françaises d'Analyse Thermique et de Calorimétrie, May 1990, Clermont-Ferrand, France. emse-00610454

HAL Id: emse-00610454

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00610454>

Submitted on 15 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Préfréttage de TiO_2 anatase dans une atmosphère gazeuse contenant HCl , H_2O , O_2

F. GRUY, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE
C.P.P.I., Ecole Nationale Supérieure des Mines,
158 Cours Fauriel,
42023 Saint-Etienne Cédex, France

I. Introduction

Les poudres d'oxydes, servant de catalyseurs ou de support de catalyseur voient leur surface spécifique chuter en fonction du temps à une température relativement basse. Ce phénomène entraîne une perte d'activité catalytique dont les conséquences industrielles sont importantes. Cette chute de surface spécifique dépend de nombreux paramètres : la température, la nature des gaz environnants (donc leurs pressions partielles), les impuretés ou dopants.

Nous nous proposons dans cette étude d'étudier l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la chute isotherme de surface spécifique du dioxyde de titane anatase. Différents auteurs ont étudié l'influence de la vapeur d'eau. Hashimoto [1] a montré que la vapeur d'eau, s'adsorbant sur une particule de SiO_2 , participait à la formation d'une espèce volatile $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui peut diffuser à la surface du SiO_2 ou passer dans la phase gazeuse avant de se déposer sur une autre particule. Dauzat [2] pour Al_2O_3 et Hébrard [3] pour TiO_2 ont montré que l'étape limitante dans un mécanisme expliquant ce phénomène était la diffusion en surface d'ions hydroxyles allant d'une région convexe à une région concave du système granulaire.

L'adsorption dissociative de la vapeur d'eau conduit à la formation d'ions hydroxyles dont la concentration surfacique est difficilement mesurable in situ. Lors de la préparation ou du dopage des oxydes de grande surface spécifique, une certaine quantité d'ions chlorures peut rester fixée sur le solide et avoir une influence non négligeable sur son évolution dimensionnelle [4]. La présence dans la phase gazeuse de chlorure d'hydrogène, à une pression partielle donnée, doit permettre de fixer la concentration en ions chlorures (dopants anioniques dans ce cas) à la surface du solide, et ainsi de pouvoir étudier plus facilement son influence sur la vitesse de chute de surface spécifique. D'autre part, enfin, le contenu d'une poudre en ions Cl^- est assez facilement mesurable. Le dioxyde de titane présentant une sous-stoechiométrie en oxygène, ainsi que des ions hydroxyles en surface, l'étude sera effectuée en utilisant un mélange gazeux constitué de HCl , H_2O et O_2 .

II. Méthodes expérimentales

1) Préparation du produit

La poudre de départ est un dioxyde de titane anatase préparé par hydrolyse d'oxychlorure de titane TiOCl_2 . Le gel obtenu est soigneusement lavé, séché et calciné pendant 3 heures à une température de 720 K.

2) Calcination sous atmosphère contrôlée

La poudre (250 mg) est ensuite calcinée pendant une durée allant de cinq minutes à quatre heures dans un réacteur en quartz à une température de 690 K dans une atmosphère contenant HCl, H₂O et O₂. La pression partielle en O₂ est la plupart du temps fixée à 16 000 Pa. Les pressions partielles en H₂O et HCl seront comprises respectivement entre 0 et 15 000 Pa et entre 0 et 40 000 Pa. La pression totale est égale à la pression atmosphérique. Le gaz vecteur est l'hélium. Le débit total est 14,8 l h⁻¹. En fin de calcination le réacteur est rapidement refroidi sous un courant d'hélium.

3) Caractérisation

La surface spécifique, notée S dans la suite, est déterminée par adsorption d'azote à 77 K en utilisant l'équation BET au moyen d'un appareil Carlo-Erba Sorptomatic 1800. La surface spécifique initiale de la poudre est 107,8 m².g⁻¹.

Le contenu en chlore x (en mole de Cl⁻ par mole de TiO₂) restant sur TiO₂ après calcination est déterminé par chromatographie ionique (Dionex Qic). La poudre (100 mg) est agitée dans 250 ml d'eau à pH 4 pendant 15 minutes à la température de 333 K avant analyse. Pour plusieurs échantillons le résultat était confronté au contenu déterminé par fluorescence X. La concordance des deux montre que tous les ions Cl⁻ sont en surface.

4) Traitement des données

A l'issue d'une série de calcinations nous obtenons des courbes S = f (t) et x = g (t) en fonction du temps pour des pressions partielles fixées en chacun des gaz.

L'expression mathématique approchant au mieux les courbes S = f (t) (Fig. 1a) est de la forme :

$$1 - \xi = \frac{S - S_a}{S_0 - S_a} = (1 + At)^{-1/2} \quad (\text{Eq. 1})$$

où S₀ est la surface spécifique initiale, S_a est la surface spécifique vers laquelle tend le produit calciné (S_a = 50,1 m².g⁻¹), A est seulement fonction des pressions partielles et ξ est l'avancement.

La vitesse de chute de surface spécifique est donc :

$$\frac{dS}{dt} = - (S_0 - S_a) \frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{2} A (1 - \xi)^3 (S_0 - S_a) \quad (\text{Eq. 2})$$

En conséquence étudier la vitesse à avancement constant (ou à surface constante) en fonction des pressions partielles P_{HCl}, P_{H₂O} et P_{O₂} revient à étudier A en fonction de celles-ci. L'étude à divers avancements ne devrait pas changer nos conclusions.

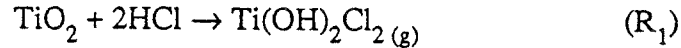
Les ions chlorures étant fixés à la surface des grains de TiO₂, il semble naturel de s'intéresser non pas à x, mais à z, concentration surfacique qui est le rapport de x à S. Les figures 1a, 1b et 1c représentent S, x et z en fonction du temps. On constate qu'à pressions partielles fixées z est indépendant du temps (Fig. 1c).

En conclusion, les courbes S = f (t) et x = g (t) à pressions partielles constantes peuvent être réduites à la connaissance de 2 paramètres : la concentration surfacique z et le terme A de la fonction (dS/dt)_ξ qui contient les pressions partielles.

III. Résultats

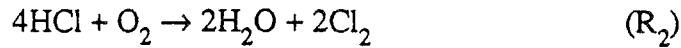
1) Résultats qualitatifs

Pendant la calcination on observe le dépôt d'un léger anneau de substance en aval du réacteur qui provient probablement du transport chimique d'une espèce de type $Ti(OH)_n Cl_{4-n}$. En effet, Hagenmüller [5] a montré qu'à la température de 770 K la réaction (R₁) suivante se produisait de façon quantitative :



Dans ce cas l'hydroxychlorure de titane formé était très instable. Nous supposons dans la suite que le composé volatil qui apparait est $Ti(OH)_2Cl_2$.

De plus, nous avons vérifié qu'il ne se forme pas de molécules de chlore par la réaction du procédé Deacon (R₂) suivante :



Enfin, il n'y a pas de formation de nouvelles phases observables par diffraction de rayons X.

2) Résultats quantitatifs

Nous avons déterminé l'influence des différents paramètres en maintenant les autres constants, ce qui a conduit aux courbes des figures 2 à 5 qui représentent respectivement l'influence de P_{HCl} sur $(dS/dt)_\xi$ (Fig. 2), celle de P_{HCl} sur z (Fig. 3), celle de P_{H_2O} sur $(dS/dt)_\xi$ (Fig. 4) et celle de P_{H_2O} sur z (Fig. 5).

L'influence de la pression partielle en oxygène est trop faible pour être décelée.

Nous pouvons en conclure que :

- l'adsorption d'HCl (Fig. 3) suit un isotherme de type Langmuir, caractéristique d'une chimisorption
- de la comparaison des figures 2 et 3 d'une part, 4 et 5 d'autre part, il existe une corrélation entre $(dS/dt)_\xi$ et z
- la coadsorption d'HCl et H_2O sur TiO_2 anatase est un phénomène complexe qui ne sera pas abordé ici
- l'influence de P_{H_2O} sur $(dS/dt)_\xi$ n'est sensible que quand P_{HCl} ou z sont faibles.

3) Traitement global des données

Les incertitudes sur nos mesures étant relativement importantes, nous avons été contraints d'effectuer un grand nombre de calcinations ; toutes n'apparaissent pas sur les figures 1 à 5. Aussi au vu des résultats ci-dessus, il nous a semblé judicieux de rechercher une relation entre $(dS/dt)_\xi$, z et P_{H_2O} par des méthodes statistiques, afin de tenir compte de toutes les données.

Le critère d'appréciation, qui doit être le plus petit possible, est :

$$\sigma_s = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N (S_{cal} - S_{exp})^2 \right]^{1/2} \quad (Eq. 3)$$

A pression partielle en oxygène constante la relation possédant la valeur de σ_s la plus petite est :

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_\xi = a P_{H_2O}^{1/2} + bz^2 P_{H_2O}^{1/2} + cz^4 \quad (Eq. 4)$$

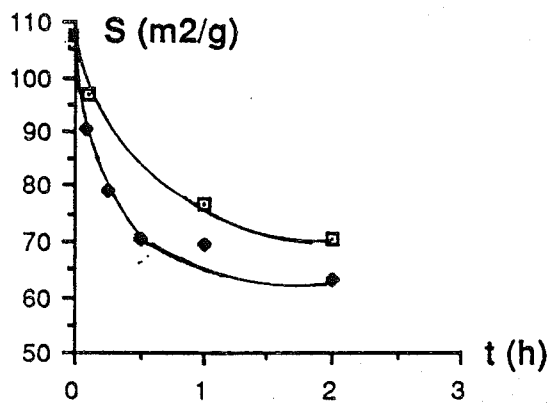


Fig. 1a

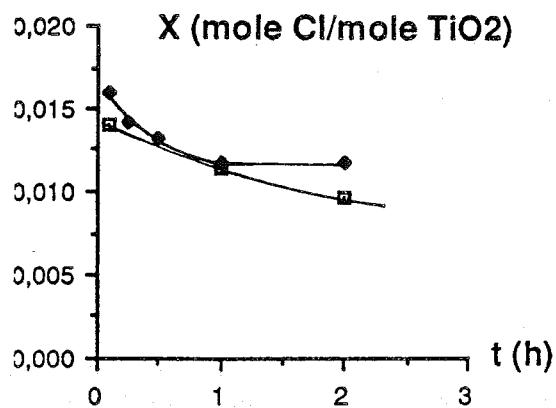


Fig 1b

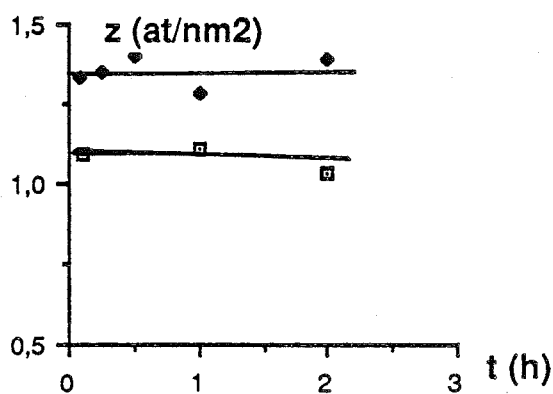


Fig. 1c

- | | | | |
|---|----------------|-----------------------------|----------------------------|
| ◆ | PHCl = 2120 Pa | PH ₂ O = 850 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |
| ◻ | PHCl = 370 Pa | PH ₂ O = 1600 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |

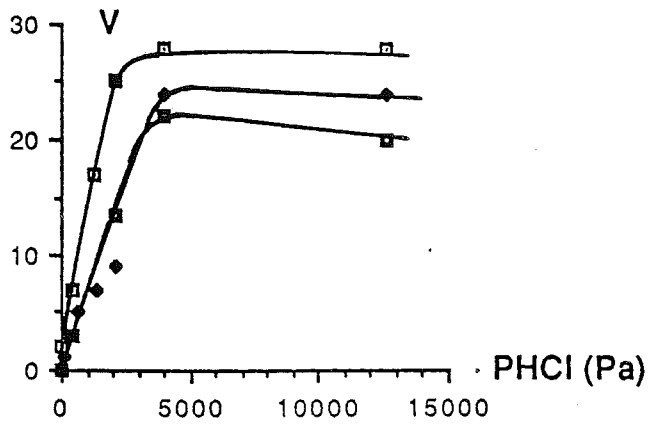


Fig. 2

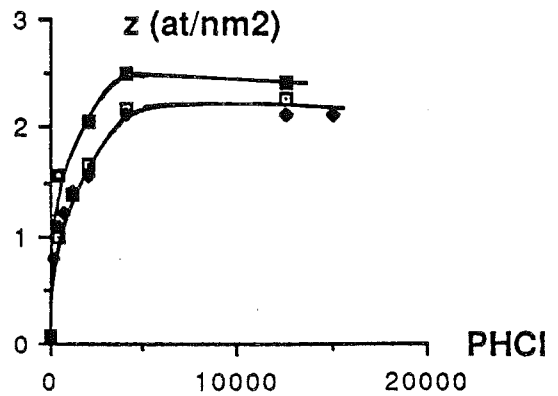


Fig. 3

- | | | |
|---|-----------------------------|----------------------------|
| □ | PH ₂ O = 0 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |
| ◆ | PH ₂ O = 700 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |
| □ | PH ₂ O = 9000 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |

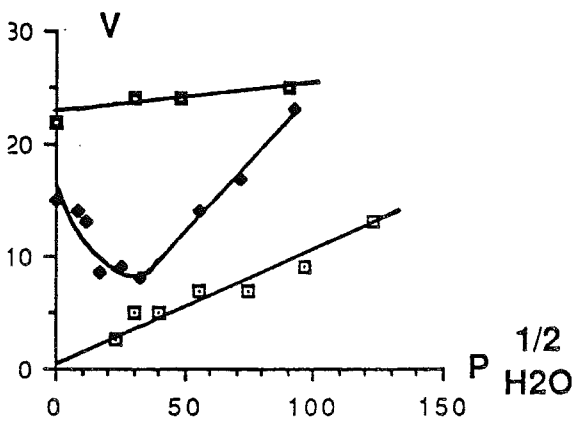


Fig. 4

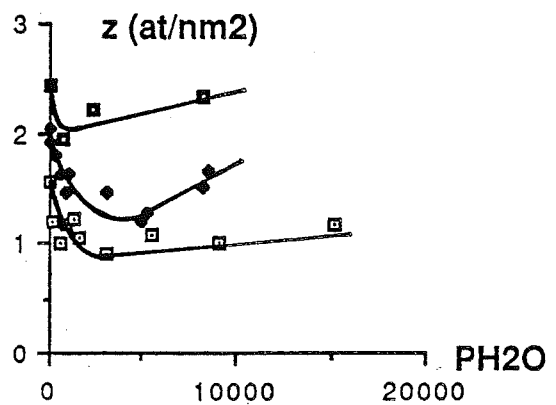


Fig. 5

- | | | |
|---|-----------------|----------------------------|
| □ | PHCl = 370 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |
| ◆ | PHCl = 2120 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |
| □ | PHCl = 12600 Pa | PO ₂ = 16000 Pa |

En fait, $a P_{H_2O}^{1/2}$ est le terme que nous trouvons en l'absence d'HCl, $bz^2 P_{H_2O}^{1/2}$ est le terme prépondérant quand P_{HCl} ou z sont faibles et cz^4 est le terme prépondérant quand P_{HCl} ou z sont grands.

Enfin, la remarque précédente nous incite à découpler les deux derniers termes dans l'expression (Eq. 4) de la vitesse pour les deux domaines de pression :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_\xi = a P_{H_2O}^{1/2} + bz^2 P_{H_2O}^{1/2} \quad \text{pour } P_{HCl} \text{ faible (inférieure à 3 000 Pa)} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{et } \left(\frac{dS}{dt}\right)_\xi = a P_{H_2O}^{1/2} + cz^4 \quad \text{pour } P_{HCl} \text{ forte (supérieure à 3 000 Pa)} \quad (\text{Eq. 6})$$

IV. Interprétation

Nous pouvons interpréter les résultats expérimentaux dans le formalisme de Kröger [6] relatif aux défauts ponctuels dans les solides.

Hébrard [3] a montré que la vitesse de chute de surface spécifique était telle que :

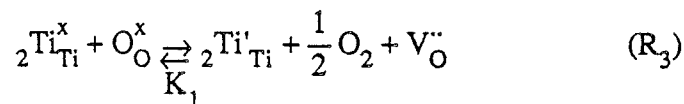
$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_\xi = a P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/2} \quad (\text{Eq. 7})$$

à partir d'un mécanisme dont l'étape limitante est la diffusion en surface des ions hydroxyles. Les résultats présentés ci-dessus indiquent que ce mécanisme a lieu aussi en présence d'HCl, du fait du premier terme de l'équation (Eq. 3) $a P_{H_2O}^{1/2}$. Nous ne pouvons pas déceler l'influence faible de l'oxygène en $P_{O_2}^{-1/2}$ du fait de la complexité du système en présence d'HCl.

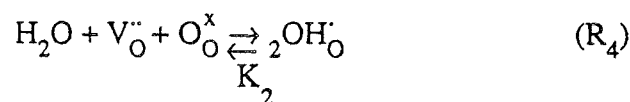
Ce mécanisme qui fait intervenir les ions hydroxyles a été observé d'ailleurs par Massoth [7] sur de l'alumine en présence d'HCl. Cependant un autre mécanisme mettant en jeu une espèce volatile $Ti(OH)_2Cl_2$, entre en compétition avec le premier, du fait des deuxième et troisième termes de l'équation (Eq. 4).

Nous proposons les étapes élémentaires suivantes :

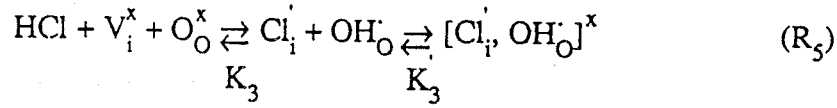
1. équilibre de sous-stoechiométrie :



2. équilibre d'adsorption dissociative de H_2O :

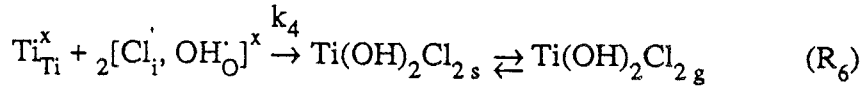


3. équilibre d'adsorption dissociative de HCl sur d'autres sites que ceux de H₂O :



$[\text{Cl}_i^{\cdot}, \text{OH}_o^{\cdot}]^x$ est une espèce associée résultant d'une interaction forte entre les défauts Cl_i^{\cdot} et OH_o^{\cdot} de charge opposée.

4. réaction de formation d'une espèce volatile $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$:



5. participation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ à la chute de surface spécifique par mûrissement d'Ostwald [8].

On suppose tout d'abord que l'étape limitante est la formation de $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ de vitesse v_r . Il vient :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = \left(\frac{dS}{dV}\right)_{\xi} \left(\frac{dV}{dt}\right)_{\xi} = K v_r \quad (\text{Eq. 8})$$

où V est le volume d'anatase déplacé occasionnant la chute de surface spécifique et $(dS/dV)_{\xi}$ est un facteur uniquement géométrique.

On peut donc écrire :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = K k_4 [\text{Cl}_i^{\cdot}, \text{OH}_o^{\cdot}]^2 = K k_4 K_3 [\text{Cl}_i^{\cdot}]^2 [\text{OH}_o^{\cdot}]^2 \quad (\text{Eq. 9})$$

Nous mesurons la concentration surfacique en chlore qui est donnée par la relation suivante :

$$z = [\text{Cl}_i^{\cdot}, \text{OH}_o^{\cdot}]^x + [\text{Cl}_i^{\cdot}] \quad (\text{Eq. 10})$$

Afin de simplifier les calculs, il est possible de faire les deux approximations ci-dessous :

$$1) \quad \text{si } [\text{Cl}_i^{\cdot}] \ll [\text{Cl}_i^{\cdot}, \text{OH}_o^{\cdot}]^x, \text{ alors } \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = K k_4 z^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$2) \quad \text{si } [\text{Cl}_i^{\cdot}] \gg [\text{Cl}_i^{\cdot}, \text{OH}_o^{\cdot}]^x, \text{ alors } \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\xi} = K k_4 K_3 z^2 [\text{OH}_o^{\cdot}]^2 \quad (\text{Eq. 12})$$

Le premier cas (Eq. 11) peut être éliminé puisqu'il ne rend pas compte de l'expression de la vitesse expérimentale (Eq. 5 et 6).

En tenant compte de l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\cdot}] + [\text{Cl}_i^{\cdot}] = 2[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}] + [\text{OH}_\text{O}^{\cdot}] \quad (\text{Eq. 13})$$

et en supposant que la concentration en ions hydroxyles est grande devant celle en lacunes (P_{O_2} et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ayant des valeurs élevées) nous obtenons deux cas limites de l'expression de la vitesse correspondant à l'approximation 2) ci-dessus (Eq. 12) :

$$\text{pour } z \text{ petit, } [\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\cdot}] = [\text{OH}_\text{O}^{\cdot}] \text{ et } \left(\frac{dS}{dt}\right)_\xi = K k_4 K_3 (K_1 K_2)^{1/2} z^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\text{pour } z \text{ grand, } [\text{Cl}_i^{\cdot}] = [\text{OH}_\text{O}^{\cdot}] \text{ et } \left(\frac{dS}{dt}\right)_\xi = K k_4 K_3 z^4 \quad (\text{Eq. 15})$$

Ces expressions expliquent les résultats expérimentaux avec les deux hypothèses suivantes : espèces associées minoritaires devant les espèces isolées, lacunes anioniques minoritaires devant les groupements hydroxyles.

V. Conclusion

La chute de surface spécifique des oxydes métalliques est un phénomène fortement dépendant de l'atmosphère gazeuse. Il est connu que la vapeur d'eau catalyse celle-ci à travers un mécanisme dont la vitesse est donnée par celle de la diffusion superficielle des ions hydroxyles. Nous avons voulu examiner l'influence d'un réactif, tel le chlorure d'hydrogène, générant facilement à la surface d'un oxyde des ions hydroxyles et des ions chlorures.

L'étude expérimentale a montré que la vitesse de préfrittage du dioxyde de titane anatase à la température de 690 K en présence des gaz HCl, H₂O et O₂ était directement corrélée à la concentration surfacique en ions chlorures et à la pression partielle en vapeur d'eau. Sa modélisation nous a permis de déduire que la chute de surface spécifique de l'anatase pouvait se faire par deux mécanismes parallèles, dont la vitesse est donnée par celle de la diffusion superficielle des ions hydroxyles d'une part et par la réaction de formation d'une espèce volatile l'hydroxychlorure de titane Ti(OH)₂Cl₂ d'autre part, les concentrations des différentes espèces étant fixées par les autres étapes considérées à l'équilibre. Ces résultats pourraient être transposables à d'autres oxydes capables de former des composés volatiles, tels que ZrO₂.

Références

- [1] D. Hashimoto et T. Masuda, J. of Chem. Eng. of Japan, 18 (1985) 71.
- [2] M. Dautat, Thèse, Saint-Etienne, 1989.
- [3] J.L. Hébrard, P. Nortier, M. Pijolat et M. Soustelle, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 79.
- [4] J.L. Hébrard, Thèse, Saint-Etienne, 1987.
- [5] P. Hagenmüller, A. Lecerf et M. Tournoux, C. R. Acad. Sci. Paris, 248 (1959) 2009.
- [6] G. Brouwer, Philips Res. Rept., 9 (1954) 366.

[7] F.E. Massoth et F.E. Kiviat, Proceedings of the fifth international congress on catalysis, 1972, Vol. 1, Ed. Jow Hightower.

[8] D.W. Readey et T. Quadir, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 297.

