

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris
présentée et soutenue publiquement par

Alexandre PICHAVANT

le 17 décembre 2015

Coprécipitation d'oxydes mixtes de titane et d'étain en solution aqueuse

Directeur de thèse : **Jean-François HOICHEPIED**

Co-encadrement de la thèse : **Walter FÜRST**

Jury

Mme Corinne CHANÉAC, Professeur, UMR 7574, UPMC, Paris

Mme Laurence MOTTE, Professeur, UFR SMBH, Université Paris-XIII

M. Didier STUERGA, Professeur, UMR 6303, Université de Bourgogne Franche-Comté

M. Grégory LEFEBVRE, Chargé de recherche, UMR 8247, Chimie ParisTech

M. Walter FÜRST, Professeur, Unité Chimie et Procédés, ENSTA ParisTech

Mme Elise PROVOST, Enseignant-Chercheur, Unité Chimie et Procédés, ENSTA ParisTech

M. Jean-François HOICHEPIED, Chargé de Recherche, MAT, Ecole des Mines de Paris

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

T
H
È
S
E

MINES ParisTech
Centre des Matériaux

10 rue Henri-Auguste Desbruères, 9110 Corbeil-Essonnes

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre 1 Introduction bibliographique	9
1.1 Considérations générales sur la précipitation	9
1.1.1 Mécanismes moléculaires de la précipitation en milieu aqueux	9
1.1.2 Force motrice de la précipitation.....	13
1.1.3 Cas de la copréciptation	17
1.2 La (co)précipitation par thermohydrolyse micro-ondes	20
1.3 Synthèses des oxydes de titane et d'étain	23
1.3.1 Propriétés structurales des oxydes TiO_2 et SnO_2	23
1.3.2 Etat de l'art sur la synthèse de particules de TiO_2 par thermohydrolyse acide	26
1.3.3 Etat de l'art sur la synthèse des particules de SnO_2 par thermohydrolyse	32
1.3.4 Cas des particules mixtes $Sn_xTi_{1-x}O_2$	32
1.4 Conclusion.....	36
Chapitre 2 Etude de la spéciation des ions Ti(IV) et Sn(IV) en milieu aqueux.....	39
2.1 Données concernant la spéciation du titane.....	39
2.1.1 Solubilité de TiO_2 et étude du système $Ti(IV)-H_2O$	39
2.1.2 Complexation du titane	57
2.2 Données concernant la spéciation de l'étain	67
2.2.1 Solubilité de SnO_2 et étude du système $Sn(IV)-H_2O$	67
2.2.2 Complexation de l'étain	72
2.3 Conclusion.....	81
Chapitre 3 Etude thermodynamique de la précipitation des oxydes purs TiO_2, SnO_2 et mixtes $Sn_xTi_{1-x}O_2$.....	84
3.1 Précipitation de particules de TiO_2.....	85
3.1.1 Etude expérimentale	85
3.1.2 Modélisation de la précipitation du TiO_2	92
3.2 Précipitation de particules de SnO_2.....	94
3.2.1 Etude expérimentale	94
3.2.2 Modélisation de la précipitation de SnO_2	101
3.3 Précipitation de particules d'oxydes mixtes $Sn_xTi_{1-x}O_2$	106
3.3.1 Etude expérimentale	106
3.3.2 Modélisation thermodynamique de la copréciptation	118

3.4 Conclusion et perspectives.....	130
Chapitre 4 Synthèse d'oxydes mixtes à faibles teneurs en étain : application à la photocatalyse	133
4.1 Synthèse et caractérisation des particules.....	133
4.1.1 Mode opératoire	133
4.1.2 Résultats des synthèses	134
4.2 Introduction bibliographique à la photocatalyse	142
4.2.1 Principe de la photocatalyse.....	142
4.2.2 Optimisation de l'activité photocatalytique d'un matériau	144
4.2.3 Méthodes de synthèses existantes des interfaces anatase/rutile.....	146
4.3 Activité photocatalytique des composites.....	147
4.3.1 Tests en phase liquide	147
4.3.2 Tests en phase gazeuse.....	152
4.4 Conclusions et perspectives	158
Conclusion générale.....	161
Annexe A. Dosage du titane par spectroscopie UV-Visible	165
Annexe B. Dosage de l'étain par spectroscopie d'absorption atomique.....	171
Bibliographie.....	176

Introduction générale

La coprécipitation d'oxydes mixtes sous forme de solution solide est un domaine nettement moins exploré que la précipitation d'oxydes simples. Même la simple prédiction de la composition chimique du coprécipité à partir de la connaissance des espèces en solution ne fait guère l'objet d'attention dans la littérature. Cela peut s'expliquer par les stratégies de "contournement" habituellement employées pour produire des particules d'oxydes mixtes, en faisant en sorte que les deux précurseurs métalliques aient des réactivités proches, ce qui est rarement le cas à partir de sels dissous dans l'eau, les cations métalliques à coprécipiter ayant souvent des solubilités sensiblement différentes. Pour cette raison les solutions aqueuses sont délaissées au profit de systèmes non aqueux, ou alors en restant en système aqueux une forte sursaturation créée brutalement (sous forme d'ajout rapide de base dans une solution de sels dissous par exemple) génère un coprécipité amorphe ou nanocristallin qu'il s'agit alors de faire cristalliser ou mûrir dans une seconde étape. L'approche non aqueuse, très prisée dans le monde académique, rencontre un écho modéré chez les industriels tandis que la seconde demande de développer des procédés appropriés contrôlant parfaitement le mélange, comme l'a montré au laboratoire la thèse récente de Nicolas di Patrizio sur la coprécipitation d'oxydes de cérium et de zirconium.

Il est pourtant possible, en général, de coprécipiter des sels métalliques en solution tout en évitant les complications du mélange au moyen de précipitation dite homogène, en générant en tout point du réacteur le même niveau de sursaturation par chauffage. L'élévation de température peut déclencher la décomposition d'une molécule générant la base in-situ, le cas typique étant l'urée, ou alors déstabiliser des complexes, par exemple des complexes aminés, ou encore aboutir directement à la thermohydrolyse des solutions. Nous allons plus particulièrement nous intéresser à ce dernier cas dans cette thèse. Pour cela il nous fallait un système "modèle" à deux cations métalliques devant suivre le cahier des charges suivant:

- Existence d'une solution solide sous forme de phase cristallisée unique sur une large plage de composition relative en cations métalliques, si possible sur toute la gamme.
- Deux cations métalliques pouvant donner chacun leur oxyde respectif pur par thermohydrolyse, à des températures modérées de préférence.
- Deux cations métalliques de réactivités (solubilités) proches pour qu'il y ait bien coprécipitation dans des proportions relativement équilibrées, mais suffisamment différentes pour que la composition du coprécipité soit différente de celle de la solution.

- Existence d'un minimum de données bibliographiques, quitte à les compléter dans le cadre de l'étude, permettant de déterminer la spéciation des solutions jusqu'à la température de thermohydrolyse, afin de pouvoir extraire un modèle liant la composition du solide à celle de la solution réactive.
- Le matériau peut présenter un intérêt applicatif.

En prenant en considération l'ensemble de ces points, les oxydes mixtes de titane et d'étain nous ont semblé être un très bon système modèle.

Les oxydes de titane et d'étain présentent de nombreux intérêts applicatifs et beaucoup d'auteurs ont étudié les différentes stratégies d'élaboration contrôlée de nanoparticules de TiO_2 et SnO_2 . Les particules mixtes $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, de même que les particules d'oxydes dopés, présentent aussi des intérêts applicatifs variés mais les exemples de synthèse sont moins nombreux et aucune étude ne fournit suffisamment de données thermodynamiques et cinétiques permettant de piloter l'obtention de tels matériaux par coprécipitation.

La stratégie menée dans notre étude consiste à réaliser la synthèse des nanoparticules par thermohydrolyse de solution acides, l'avantage de cette stratégie est l'obtention directe de particules cristallisées sans nécessiter d'étape de recuit contrairement à d'autres méthodes de précipitation. Le choix du chauffage micro-ondes doit permettre de limiter les temps de réaction, de disposer d'un chauffage plus homogène et contrôler les rampes de température plus précisément qu'un chauffage par parois.

Les résultats expérimentaux sont ensuite confrontés aux résultats théoriques issus d'une modélisation thermodynamique qui repose sur un calcul de sursaturation à la température de thermohydrolyse.

Le premier chapitre détaille les notions thermodynamiques décrivant la précipitation et la coprécipitation et sur la base desquelles est réalisée la modélisation. Dans ce même chapitre, les principales propriétés structurales des oxydes étudiés sont présentées, de même qu'un état de l'art sur la thermohydrolyse des systèmes qui nous intéressent, notamment par chauffage micro-ondes, ainsi que les liens entre les conditions opératoires et les propriétés des phases cristallines obtenues.

L'étude thermodynamique nécessitant la connaissance de la spéciation des solutions préparées, le deuxième chapitre présente d'une part les données utiles issues de la bibliographie et d'autre part les méthodes pour extrapoler les valeurs des constantes d'équilibre à la température de thermohydrolyse.

Le troisième chapitre présente les synthèses de nanoparticules d'oxydes purs et mixtes : la caractérisation des solides et les résultats des dosages sont confrontés aux résultats de modélisation, cette démarche montre les apports et les limites de la modélisation pour prédire la composition du solide en fonction de la composition des solutions.

Enfin, le quatrième chapitre concerne la synthèse et la caractérisation des oxydes à petites teneurs en étain. Les nanocomposites obtenus montrent, en microscopie électronique, une nanostructure où deux phases cristallographiques du TiO_2 , l'anatase et le rutile, sont en relation d'épitaxie.

L'efficacité photocatalytique de ces particules est testée en phase liquide et en phase gazeuse, par observation de la dégradation d'un polluant organique, ou bien de sa minéralisation en CO_2 .

Chapitre 1 Introduction bibliographique

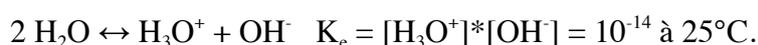
Ce premier chapitre introduit le sujet et explique la façon de choisir nos conditions de thermohydrolyse des solutions de titane et d'étain. Il donne succinctement les concepts, éléments et formules-clés qui seront utilisés dans les travaux.

1.1 Considérations générales sur la précipitation

1.1.1 Mécanismes moléculaires de la précipitation en milieu aqueux[1–4]

1.1.1.1 L'eau et les cations en solution

L'eau est un solvant très utilisé aussi bien au laboratoire que dans l'industrie. Cette large utilisation s'explique non seulement par son abondance naturelle mais aussi par ses propriétés liées à sa structure. En effet, la présence de nombreuses liaisons hydrogènes entre les molécules induisent une température de fusion et d'ébullition élevées ainsi qu'une diffusion des espèces H^+ et OH^- plus rapide par rapport aux autres ions. En outre, la présence de doublets non liants sur l'atome d'oxygène lui donne des propriétés d'acide de Lewis et de base de Brønsted, et elle possède un moment dipolaire élevé (1,86 Debye). Ces particularités de la molécule d'eau lui confèrent ainsi un pouvoir ionisant et dissociant permettant l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :



La possibilité de cet équilibre donne un caractère amphotère à l'eau et lui permet de jouer un rôle de solvant protique ayant un comportement acide ou basique selon que l'échange de proton se fasse avec un donneur ou un accepteur de protons.

Par ailleurs, la forte polarité de l'eau liquide permet la formation d'une paire d'ions lorsqu'une molécule polaire se trouve en milieu aqueux, et la forte constante diélectrique de l'eau va permettre la séparation de cette paire d'ions.

La mise en solution d'un ion aboutit à sa solvatation qui est influencée par le pouvoir polarisant de cet ion à savoir son rapport z/r^2 , z étant la charge de l'ion, et r son rayon. Plus ce rapport est élevé, plus il y aura de molécules d'eau impliquées dans sa sphère d'hydratation. Celle-ci se divise en plusieurs couches dont la première, dite première sphère d'hydratation, est constituée des molécules d'eau qui sont au contact du cation.

Lors de l'hydratation d'un cation métallique, il se crée une liaison M-O d'autant plus forte que le cation est polarisant. Un tel transfert conduit à l'affaiblissement de la liaison O-H ce qui entraîne un comportement acide des molécules d'eau coordonnées au cation métallique. Le cation peut être coordonné à trois types de ligands : aquo (H_2O), hydroxo (OH^-) et oxo (O^{2-}). Le type de ligand coordonné va dépendre de la charge du cation et du pH du milieu :

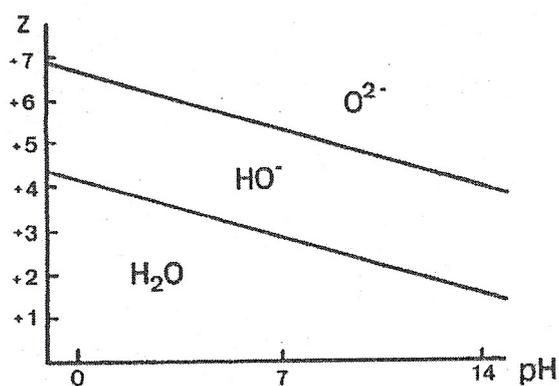


Figure 1-01.

Diagramme indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle (z) et le pH de la solution. Figure d'après Jolivet[1]

Le titane et l'étain sont au degré d'oxydation +IV et sont étudiés en milieu acide. Ils sont donc, selon cette figure, essentiellement coordonnés à des ligands aquo et hydroxo. La formation de complexe aquo-hydroxo est schématisée par l'équilibre suivant :



Lorsque le pH est inférieur ou égal à 7, ces deux éléments sont censés former des complexes aquo-hydroxo. Tandis que lorsque le pH est supérieur à 7, ces éléments sont censés former des complexes de type $[\text{M}(\text{OH})_n]^{(n-4)-}$.

Dans les conditions de la thermohydrolyse, l'eau devient, avec l'augmentation de la température, un réactif d'hydrolyse. L'augmentation de la température a notamment pour conséquences d'augmenter la cinétique de certaines réactions, de diminuer la constante diélectrique de l'eau entraînant une moindre dissociation des paires d'ions et des complexes de faible charge électrostatique, de diminuer la viscosité de l'eau entraînant une plus grande mobilité des espèces dissoutes, et enfin d'augmenter la constante d'autoprotolyse de l'eau ce qui induit une plus forte acidité de la molécule d'eau.

1.1.1.2 Mécanisme moléculaire de la précipitation

La condensation de cations en solution se fait suivant un mécanisme en trois étapes principales :

- L'initiation :

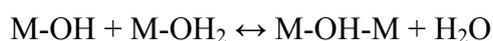
Cette étape consiste à hydroxyler le cation métallique suivant la réaction suivante :



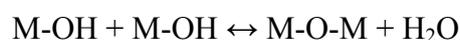
Le complexe hydroxylé constitue donc le précurseur des produits de condensation.

- La propagation :

Cette étape de la condensation consiste à former des ponts oxygénés entre les cations hydroxylés par des réactions dites d'olation et d'oxolation. Le cation étant sous forme $[M(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{(4-n)+}$, la formation de ces ponts oxygénés va s'effectuer par des réactions de substitution nucléophiles où les ligands OH^- vont jouer un rôle de nucléophile du fait de leur charge partielle négative, et les ligands H_2O celui de groupes partants. Cette réaction aboutit à la formation d'un pont "ol" et est appelé olation :



Lorsqu'il n'y a pas ou plus de ligand aquo dans la sphère de coordination du cation, la propagation se poursuit par élimination des ponts ol par la réaction d'oxolation suivante :



- La terminaison :

Elle peut avoir lieu par la formation d'oligomères ou se produire à la précipitation d'une phase solide. En effet, dans le second cas, la condensation de complexes électriquement neutres peut se poursuivre jusqu'à précipitation de l'oxyde puisque la libération de molécules d'eau n'induit aucune modification de réactivité des groupes fonctionnels.

1.1.1.3 Les étapes de formation d'un solide

La première étape de la formation d'un solide est la génération du précurseur de charge nulle (zone I sur la figure 1-02). Celle-ci s'effectue par réaction d'hydroxylation rapide, tandis que la vitesse de formation du précurseur est variable.

La deuxième étape est l'étape de nucléation (zone II) : pendant cette étape, la formation des nuclei s'effectue par condensation des précurseurs de charge nulle. La vitesse de cette étape dépend de la concentration en précurseur : à partir d'une concentration C_{min} , la vitesse de nucléation augmente brutalement tant qu'une concentration maximale en précurseur n'est pas

atteinte. Comme cette étape consomme des précurseurs, leur concentration chute jusqu'à atteindre de nouveau C_{\min} , c'est à ce moment que l'étape de nucléation prend fin.

Plusieurs types de nucléations sont distingués :

- La nucléation primaire : elle se produit quand la solution ne contient pas de solide de même nature. Celle-ci peut être homogène si elle s'effectue spontanément au sein de la solution, ou hétérogène si elle est catalysée par la paroi ou un corps étranger.
- La nucléation secondaire : elle se produit lorsque la solution contient déjà des cristaux de la phase solide qui doit précipiter. Elle est dite « vraie » si elle se produit à la surface des particules, et dite « apparente » si elle se produit par cassure et détachement de fractions du solide.

La troisième étape est celle de croissance des germes (zone III), elle se fait par un apport de matière jusqu'à l'obtention de particules primaires suivant un processus analogue à la condensation, à savoir par réaction d'olation/oxolation. Au voisinage de C_{\min} , la vitesse de nucléation devient très faible voire nulle et les précurseurs vont alors se condenser sur les germes existants. Cette croissance a lieu jusqu'à ce que la concentration en précurseur atteigne la saturation de la solution, c'est-à-dire la solubilité du solide. L'étape de nucléation et celle de croissance peuvent être concomitantes ou bien se chevaucher, ce qui a des conséquences sur le nombre et la taille des particules primaires puisque ceux-ci sont liés aux vitesses relatives de ces deux étapes. Lorsque la nucléation et la croissance sont bien séparées, il n'y a ainsi qu'une seule étape de formation des germes et leur croissance est régulière. Il n'y a donc qu'une population de particules de taille homogène qui est obtenue. Pour avoir une telle séparation de ces deux étapes, l'étape de nucléation doit être très brève et sa vitesse très supérieure à celle de la génération du précurseur de charge nulle.

En revanche, si la concentration en précurseurs reste supérieure à la concentration critique C_{\min} d'apparition des nuclei, alors les étapes de nucléation et de croissance se chevauchent et une large distribution en taille de particules est obtenue.

Enfin, la dernière étape est celle du mûrissement d'Ostwald qui induit une augmentation de la taille moyenne des particules par dissolution des plus petites qui nourrit la croissance des plus grosses particules, particules qui peuvent ensuite s'agréger. Durant le vieillissement, il peut y avoir un changement de morphologie et de structure cristalline des particules, ou encore une cristallisation de particules amorphes. C'est cette étape qui va finalement déterminer les caractéristiques des particules obtenues au terme de la précipitation.

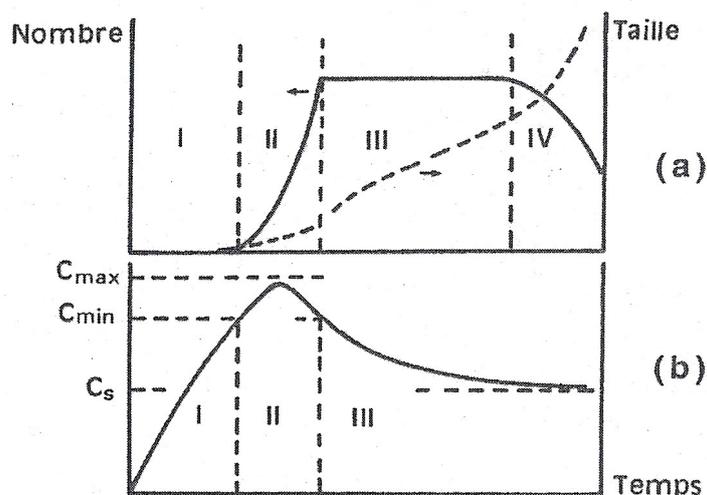


Figure 1-02.

Evolution (a) de la taille et du nombre de particules en solution (b) de la concentration C du précurseur soluble de la phase solide. D'après Jolivet[1]

1.1.2 Force motrice de la précipitation

1.1.2.1 Sursaturation[3–5]

La précipitation en solution ne peut se produire que si la solution est dite sursaturée par rapport à un composé, c'est-à-dire que la concentration en solution de ce composé doit être au-delà de sa solubilité. La solubilité est la quantité maximale d'un soluté que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant à température et pression fixées, en dessous de cette concentration, la solution est dite sous-saturée et la réaction va dans le sens de la dissolution.

La précipitation d'un composé se produit en pratique lorsque sa sursaturation est très élevée. En effet, il existe une zone « métastable » correspondant à des sursaturations modérées pour laquelle la nucléation est très lente.

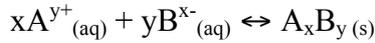
Du point de vue de la thermodynamique, la force motrice de la réaction de précipitation peut s'écrire de la façon suivante, en définissant une affinité chimique A telle que :

$$A = \mu_{liq} - \mu^{eq} = (\mu^0 + RT \ln a) - (\mu^0 + RT \ln a^{eq}) = RT \ln \ln \left(\frac{a}{a^{eq}} \right) \quad (1.1)$$

Cette affinité est une différence de potentiel chimique entre une solution de départ (μ_{liq}) et une suspension à l'équilibre (μ^{eq}), a étant l'activité du soluté dans la solution de départ et a^{eq} son activité dans la suspension.

La sursaturation peut également être définie par le rapport $S = \left(\frac{a}{a^{eq}} \right)$ et par la sursaturation relative $\sigma = S - 1$.

En d'autres termes, si l'on considère l'équilibre suivant :



Son produit de solubilité est donné par :

$$K_s = (a_A)^x (a_B)^y \quad (1.2)$$

Et la sursaturation est donnée par la relation :

$$S = \frac{a_A^x a_B^y}{K_s} \quad (1.3)$$

a_A et a_B étant les activités des composés solubles A et B respectivement, le calcul de la sursaturation dans l'hypothèse des solutions idéales est ainsi donné par :

$$S = \frac{[A]^x [B]^y}{K_s} \quad (1.4)$$

Il en résulte que lorsque $S < 1$, la solution est sous-saturée et la réaction va dans le sens de la dissolution du solide.

Lorsque $S = 1$, le solide est en équilibre avec la phase liquide, la solution est dite saturée.

Lorsque $S > 1$, la solution est sursaturée et le processus de nucléation peut avoir lieu.

En général, une faible sursaturation S inférieure à 10 entraîne la formation de cristaux micrométriques à millimétriques générés par une faible nucléation, il s'agit de la zone « métastable » évoquée précédemment.

1.1.2.2 Nucléation[1,4,5]

Nous présentons ici une approche simplifiée qui ne considère pas le système chimique dans son ensemble avec une distribution de population de clusters, mais comme les expressions obtenues sont finalement les mêmes dans les deux approches nous nous en contentons. Pour plus de détails le lecteur pourra se référer à la partie bibliographique de la thèse de Corinne Coudun[3] et aux références qu'elle cite.

En nucléation primaire homogène, la formation des germes se fait à partir d'un certain nombre (noté n) de précurseurs qui s'associent pour former des clusters. L'enthalpie libre de formation des germes est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = n(\mu_S - \mu_L) + A\gamma \quad (1.5)$$

A étant l'aire de la surface du solide (m^2), et γ étant la tension interfaciale ($J.m^{-2}$).

Il ressort de cette expression que la nucléation se fait d'autant plus facilement que cette barrière énergétique est faible. En effet, deux tendances s'opposent lors de l'étape de nucléation : d'une part, le terme $(\mu_S - \mu_L)$ montre qu'elle est d'autant plus favorisée que la sursaturation de la solution est élevée, ce terme est donc a priori négatif. D'autre part, le terme $A\gamma$ représente l'énergie à fournir pour créer un volume et une surface. Comme le nucleus oppose une résistance en tendant à diminuer son énergie de surface, ce terme est alors a priori positif et la nucléation sera d'autant plus permise que la tension interfaciale γ sera faible.

Si l'on fait l'approximation que des particules sphériques sont obtenues avec n précurseurs de volume moléculaire v , l'expression de leur rayon r et de leur surface A sont données par les relations suivantes :

$$r = \left(\frac{3nv}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.6)$$

$$A = n^{\frac{2}{3}} (36\pi v^2)^{\frac{1}{3}} \quad (1.7)$$

L'expression de la variation d'enthalpie libre de formation de germes devient alors :

$$\Delta G = -nkT \ln S + n^{\frac{2}{3}} (36\pi v^2)^{\frac{1}{3}} \gamma \quad (1.8)$$

Le maximum de cette fonction correspond à la formation du nucleus le plus lent à former, il s'agit de l'étape cinétiquement déterminante. Ce maximum est obtenu pour une valeur critique, notée n^* , de précurseurs dans le germe, et pour une valeur critique, notée r^* , du rayon du nucleus appelée aussi taille critique.

Les expressions de ces grandeurs critiques sont les suivantes :

$$n^* = \frac{32\pi v^2 \gamma^3}{3(kT \ln S)^3} \quad (1.9)$$

$$r^* = \frac{2\gamma v}{kT \ln S} \quad (1.10)$$

Il en résulte le maximum ΔG^* :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \cdot v^2 \gamma^3}{3(kT \ln S)^2} \quad (1.11)$$

La cinétique de l'étape de nucléation s'exprime par le nombre de germes formés par unité de temps et de volume. Elle est donnée par la relation :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_N}{kT}\right) \quad (1.12)$$

J_0 correspond à la fréquence de collision entre les précurseurs et sa valeur est comprise entre 10^{10} et $10^{35} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, et ΔG_N est l'énergie de Gibbs correspondant à la formation de germes de taille N. Cette énergie possède deux composantes : celle correspondant à l'énergie nécessaire à l'obtention d'un germe suffisamment gros (ΔG^*), et l'autre qui est relative au type de réaction de condensation mis en jeu, olation ou oxolation (ΔG_R). L'expression de la cinétique est alors donné par :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\Delta G^* + \Delta G_R}{kT}\right) = J_0' \exp\left(-\frac{16\pi \gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2}\right) \quad (1.13)$$

1.1.2.3 Croissance[1,5]

Nous considérerons dans cette thèse essentiellement les aspects relatifs à la nucléation, ce qui explique la brièveté de ce paragraphe.

Tant qu'une solution est sursaturée, chaque nucleus continue de croître par incorporation de précurseurs. Cette étape détermine la distribution de taille des particules obtenues, et peut être limité par la diffusion ou par une réaction de surface. Dans la plupart des cas, le processus de croissance est limité par la diffusion : cette limitation se produit quand la réaction chimique d'incorporation est très rapide. Les gradients de température et de concentration deviennent les facteurs déterminant la vitesse de croissance puisque celle-ci est alimentée par des transferts de matière longue distance. La variation de taille au cours du temps pour une particule sphérique est donnée par :

$$\frac{dr}{dt} = Dv \left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r} \right) (C_b - C_i) \quad (1.14)$$

Avec r le rayon cristallin, t le temps, D le coefficient de diffusion du soluté de volume molaire v. δ est l'épaisseur de la couche de diffusion à travers laquelle la concentration en

précurseurs solubles passe de C_b qui est la concentration du soluté dans la solution, à C_i qui est la concentration du soluté aux abords de la surface du cristal.

La relation de Gibbs-Thomson relie la concentration à l'équilibre du précurseur à la taille du cristal suivant :

$$C_e(r) \cong C_\infty \left(\frac{1 + 2\gamma v}{RT * r} \right) \quad (1.15)$$

C_∞ étant un terme constant. Cette relation permet de quantifier le phénomène du mûrissement d'Ostwald: la concentration du précurseur en solution à l'équilibre avec une petite particule est plus grande que celle d'une grosse, donc en cas de distribution de taille de particules la concentration moyenne en solution à l'équilibre global est en fait sursaturée par rapport aux grosses et sous-saturée par rapport aux petites, ce qui conduit à la dissolution des petites pour alimenter la croissance des grosses.

Enfin, la vitesse de croissance peut être liée à la sursaturation par la relation générale suivante :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G S^g \quad (1.16)$$

Avec k_G étant la constante de vitesse de croissance, et g l'ordre de croissance.

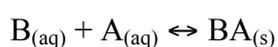
1.1.3 Cas de la coprécipitation[6,7]

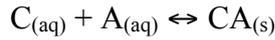
Dans le cas d'une coprécipitation aboutissant à une solution solide, le calcul de la sursaturation s'effectue par rapport à une composition donnée de cette solution solide.

La démarche la plus souvent citée dans la littérature est celle de Lippmann qui consiste à effectuer une analogie avec les équilibres de phase des corps purs : l'égalité des potentiels chimiques aboutit ainsi à l'établissement d'un diagramme représentant les états d'équilibre entre une phase liquide et une solution solide, ces états d'équilibre étant définis par les compositions des deux phases.

L'établissement de ce type de diagramme repose sur l'écriture de produits de solubilité partiels dont la somme est exprimée en fonction des fractions molaires dans le solide d'une part et dans le liquide d'autre part. Cette somme a été baptisée "produit de solubilité total" par Lippmann[6].

Dans un cas général, les équations de précipitation des solides purs sont les suivantes :





Les produits de solubilité correspondant aux équilibres précédents s'écrivent de façon suivante :

$$K_{BA} = \frac{(a_B)_{aq} \cdot (a_A)_{aq}}{(a_{BA})_s} \quad (1.17)$$

$$K_{CA} = \frac{(a_C)_{aq} \cdot (a_A)_{aq}}{(a_{CA})_s} \quad (1.18)$$

Dans ces expressions, $(a_A)_{aq}$, $(a_B)_{aq}$ et $(a_C)_{aq}$ représentent l'activité, dans la phase aqueuse, des espèces impliquées dans la précipitation, $(a_{BA})_s$ et $(a_{CA})_s$ représentent l'activité des deux éléments étudiés dans la phase solide.

En faisant l'hypothèse de l'idéalité de la phase liquide, les activités en phase aqueuse des différentes espèces impliquées deviennent égales à leurs concentrations. De même, l'hypothèse d'une solution solide idéale implique que l'activité des constituants de la phase solide devient égale à leur fraction molaire x_B et x_C . Il en résulte que les produits de solubilité exprimés ci-dessus peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$[B] \cdot [A] = K_{BA} \cdot x_{BA} = K_{BA} \cdot (1 - x_{CA})$$

$$[C] \cdot [A] = K_{CA} \cdot x_{CA}$$

Le produit de solubilité total à l'équilibre $\Sigma\Pi_{eq}$ a pour expression :

$$\Sigma\Pi_{eq} = ([B] + [C]) \cdot [A] = K_{BA} + (K_{CA} - K_{BA}) \cdot x_{CA} \quad (1.19)$$

Cette relation est appelée relation du solidus puisqu'elle exprime la solubilité totale en fonction de la composition du solide. $\Sigma\Pi_{eq}$ peut également s'exprimer en fonction des fractions molaires des éléments dans la phase liquide, les fractions molaires des espèces B et C en solution étant définies par les relations suivantes :

$$X_B^{aq} = \frac{[B]}{[B] + [C]}$$

$$X_C^{aq} = \frac{[C]}{[B] + [C]}$$

En utilisant ces relations et celles des produits de solubilité partiels, il est possible d'écrire le produit de solubilité total de la façon suivante :

$$\Sigma\Pi_{eq} = \frac{1}{\frac{X_B^{aq}}{K_{BA}} + \frac{X_C^{aq}}{K_{CA}}} \quad (1.20)$$

Cette relation est appelée relation du solutus. Le diagramme de Lippmann peut alors être tracé en traçant les courbes du solidus et du solutus : l'abscisse correspond à la fraction molaire de l'élément C dans la phase liquide (solutus) et à la fraction molaire de C dans la solution solide (solidus).

La figure suivante donne un exemple d'un diagramme de Lippmann obtenu dans le cas de la coprécipitation de $Ba_xSr_{1-x}SO_4$

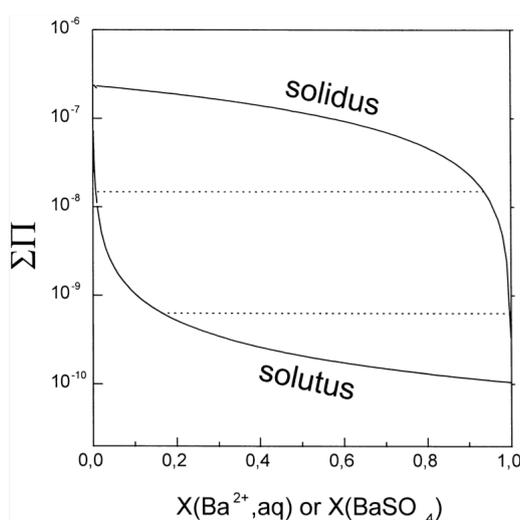


Figure 1-03.

Diagramme de Lippmann à 25°C correspondant au système $(Ba,Sr)SO_4$ dans l'hypothèse d'une solution solide idéale. D'après Pina et al.[7]

Considérons à présent une solution de composition connue et calculons $\Sigma\Pi$ (hors équilibre) en l'absence de solide. Si le point $(x,\Sigma\Pi)$ se situe en dessous de la courbe du solutus, la solution est sous-saturée et il ne peut y avoir formation d'un solide. Si le point se trouve au dessus de la courbe du solidus, la solution est fortement sursaturée sur toute une plage de composition du solide (voire pour toute composition du solide possible) et il y a précipitation quantitative. Lorsque ce point se situe dans la zone entre les deux courbes, le système est peu sursaturé (des considérations cinétiques peuvent alors prendre le pas sur

cette approche thermodynamique) et va tendre vers un équilibre où la composition des phases liquide et solide est déterminée selon les lignes horizontales de la figure.

Plus précisément, la sursaturation d'une solution par rapport à un solide de composition x peut être calculée à partir de la relation générale suivante :

$$S = \frac{\Pi a_i^{v_i}}{K_s} \quad (1.21)$$

$\Pi a_i^{v_i}$ étant le produit des activités en solution et K_s le produit de solubilité.

Par combinaison des produits de solubilité définis plus haut, il est possible de définir le produit de solubilité d'un solide mixte suivant l'expression suivante :

$$K_s = (K_{CA} a_{CA})^x (K_{BA} a_{BA})^{1-x} = (K_{CA} x_{CA} \gamma_{CA})^x (K_{BA} x_{BA} \gamma_{BA})^{1-x} \quad (1.22)$$

γ étant le coefficient d'activité d'un des éléments dans la phase solide.

L'expression générale de la sursaturation est donc définie par la relation suivante :

$$S = \frac{a_B^{1-x} a_C^x a_A}{(K_{BA} x_{BA} \gamma_{BA})^{1-x} (K_{CA} x_{CA} \gamma_{CA})^x} \quad (1.23)$$

En faisant l'hypothèse de l'idéalité de la phase liquide ainsi que de la solution solide, l'expression de la sursaturation devient :

$$S = \frac{[B]^{1-x} [C]^x [A]}{(K_{BA} x_{BA})^{1-x} (K_{CA} x_{CA})^x} \quad (1.24)$$

C'est cette expression que l'on va utiliser dans nos travaux pour tenter de relier la composition des phases liquides à celle des solutions solides obtenues.

1.2 La (co)précipitation par thermohydrolyse micro-ondes[8–11]

Nous ne nous intéressons dans cette thèse qu'à la thermohydrolyse comme indiqué dans l'introduction générale. La sursaturation est générée par la variation thermique des constantes d'équilibre, faisant passer les solutions d'un état sous-saturé à un état sursaturé. En pratique nous cherchons chauffer les solutions de la façon la plus contrôlée possible

(homogénéité de la température dans le réacteur, rampe ajustable et si possible rapide jusqu'au point de consigne) jusqu'à des conditions hydrothermales. Nous avons considéré les options disponibles au laboratoire (autoclave batch chauffées par ceinture, système tubulaire continu chauffé par paroi, four micro-ondes) et avons opté pour le chauffage par irradiation micro-ondes avec un appareil commercial de type Synthos qui représentait le meilleur compromis dans les conditions que nous avons choisies comme standard pour l'étude.

Les particules produites dans cette thèse ont été obtenues par voie hydrothermale, et plus précisément par thermohydrolyse de solutions acides. Le chauffage micro-ondes a été préféré au chauffage « conventionnel », ce type de chauffage présentant l'avantage d'induire des temps de réaction sensiblement plus courts que le chauffage traditionnel selon nos essais, de mieux contrôler la température à notre consigne standard que le système ceinture chauffante et autoclave Hastelloy/teflon, dont l'inertie induisait souvent ou bien des dépassements significatifs du point de consigne, ou bien des rampes trop lentes. Le principe consiste à appliquer des ondes électromagnétiques sur la solution à chauffer, celles-ci comportant un champ magnétique et un champ électrique. Ces deux composantes permettent le chauffage si le milieu à chauffer contient des porteurs de charge électriques : dans une solution contenant des ions, l'alternance du champ électrique va induire la rotation de ces ions induisant ainsi leur rotation, leur friction voire leur collision. Ces mouvements aléatoires génèrent de la chaleur et entraînent ainsi un chauffage local de la solution.

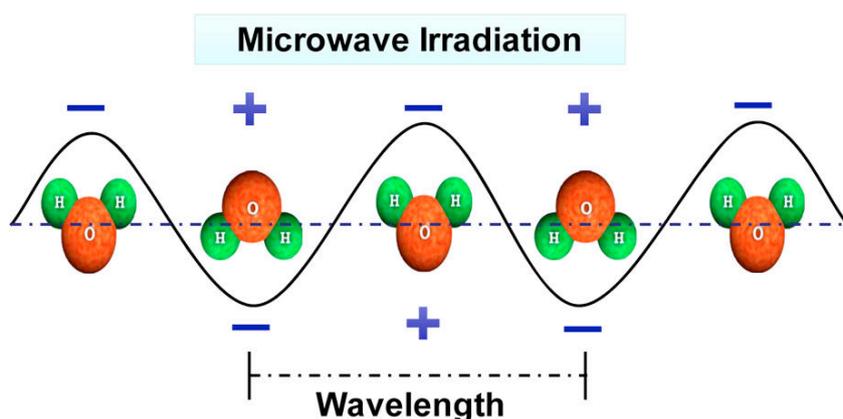


Figure 1-04.

Molécules d'eau dans un champ électrique alternatif, sous irradiation micro-ondes

Lors du chauffage d'une solution par un four électrique ou un bain d'huile, les parois du réacteur vont être chauffées en premier et ensuite les réactifs par convection ou conduction. Le cœur du réacteur atteint donc plus longuement la température de consigne et un gradient de température apparaît à travers le mélange. A l'inverse, l'irradiation micro-ondes générant

des chauffages locaux aboutit à un chauffage de la solution plus homogène et l'obtention plus rapide de la température de consigne.

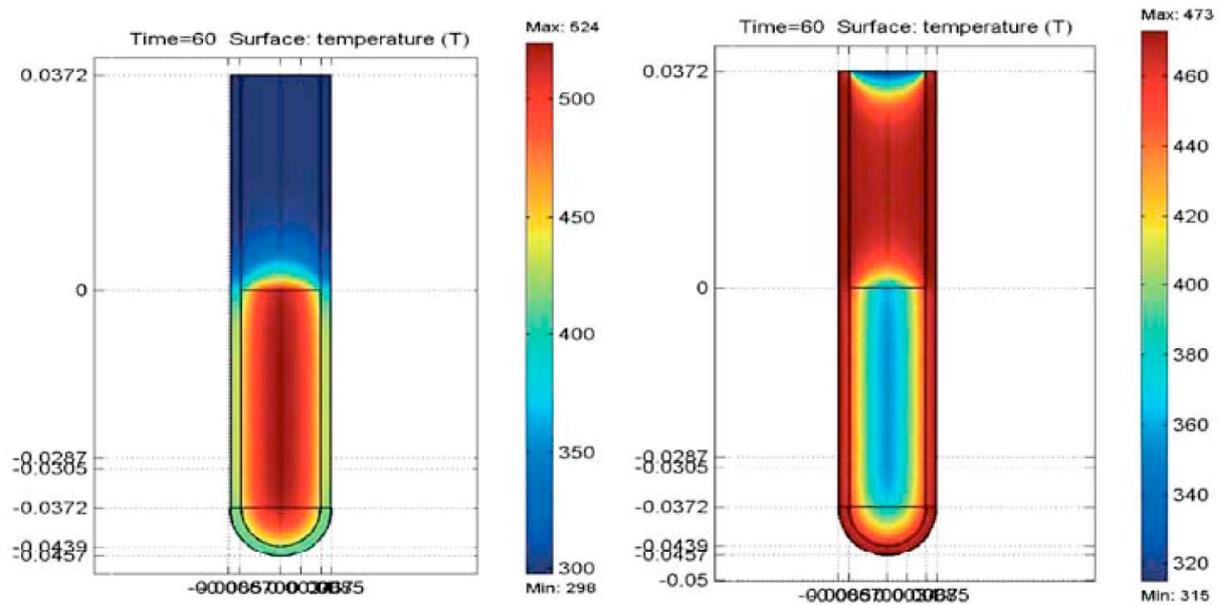


Figure 1-05.

Profils de température après 1 minute (g) d'irradiation micro-ondes (d) de chauffe au sein d'un bain d'huile. L'échelle de température est en Kelvin

La fréquence du chauffage diélectrique est de l'ordre de 2,45 GHz, ce qui correspond à une énergie de $1,0 \cdot 10^{-5}$ eV : ce niveau d'énergie est trop faible pour rompre des liaisons chimiques et ne peut qu'affecter la rotation moléculaire. Il n'y a donc pas de réaction chimique qui soit directement induite par l'absorption d'une radiation électromagnétique.

La capacité d'un milieu à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur à fréquence et température fixée est représentée par la perte diélectrique suivant la relation (1.25) :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (1.25)$$

Dans cette relation, ε' est la permittivité relative, c'est à dire la capacité d'une molécule à être polarisée par un champ électrique, tandis que ε'' est la perte diélectrique qui est la capacité d'un milieu ou d'un matériau à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur à fréquence et température données. Il en résulte que $\tan \delta$ dépend non seulement de la fréquence du rayonnement et de la température, mais aussi de l'état physique et de la composition du milieu. La vitesse de chauffage diélectrique va dépendre, quant à elle, de la capacité de chauffage du mélange et aussi de sa taille : plus celle-ci est importante, plus le

rayonnement incident est absorbé. Enfin, l'épaisseur de pénétration du rayonnement micro-onde est inversement proportionnel à $\tan \delta$.

Par ailleurs, de nombreuses expériences ont montré que le chauffage micro-onde augmente significativement la vitesse de réaction : outre l'obtention de temps de réaction de quelques minutes, le chauffage micro-onde permet aussi certaines réactions, normalement impossibles par chauffage « conventionnel »[9]. Dans le cas de la précipitation homogène, il a été observé que les étapes de nucléation et de croissance sont accélérées par le chauffage micro-ondes. Mais l'effet de l'irradiation est apparu plus significatif sur l'étape de nucléation entraînant la formation d'un grand nombre de particules de plus petites tailles que celles obtenues par chauffage classique.

L'étude des mécanismes impliqués par le chauffage micro-ondes est apparu compliqué car dépendant de nombreux facteurs. Certains auteurs suggèrent que la forte augmentation de la vitesse résulte du fort chauffage du solvant et que cet effet est exacerbé par la présence d'ions dans le milieu réactionnel. Toutefois, le débat actuel sur l'accélération de la vitesse de réaction par chauffage micro-onde se focalise sur l'existence d'un « effet spécifique des micro-ondes » ou bien d'« effets non thermiques des micro-ondes » et n'est, pour l'heure, pas tranché du fait de la difficulté de comparer cette méthode de chauffage avec les méthodes plus classiques. En effet, les profils de température observés lors du chauffage micro-ondes sont difficiles voire impossibles à reproduire par chauffage classique. Cela rend ainsi hasardeux la comparaison d'une expérience micro-ondes avec celle d'un chauffage classique afin de comprendre le mécanisme du chauffage micro-ondes.

Loin de vouloir nous immiscer dans ces débats, surtout munis seulement d'un appareil commercial, nous considérons dans la suite que ce système de chauffage nous permet essentiellement de considérer que la température indiquée par la sonde (calibrée par la maintenance) est bien celle de la solution et homogène au sein de celle-ci.

1.3 Synthèses des oxydes de titane et d'étain

1.3.1 Propriétés structurales des oxydes TiO_2 et SnO_2

1.3.1.1 L'oxyde de titane TiO_2

Le titane est un élément de la première série de transition, de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ dont l'état d'oxydation le plus stable est +IV. Son rayon ionique est d'environ 0,68 Å, et son rayon covalent d'environ 1,60 Å. Ces valeurs sont proches de celles de l'ion Sn^{4+}

et leur réactivité sont semblables : ils ont un comportement d'acide de Lewis et sont facilement hydrolysables.

Le dioxyde de titane TiO_2 existe à l'état naturel sous deux principales formes cristallines : anatase et rutile. Il présente la particularité d'être inerte chimiquement et pratiquement insoluble sauf dans l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique chaud.

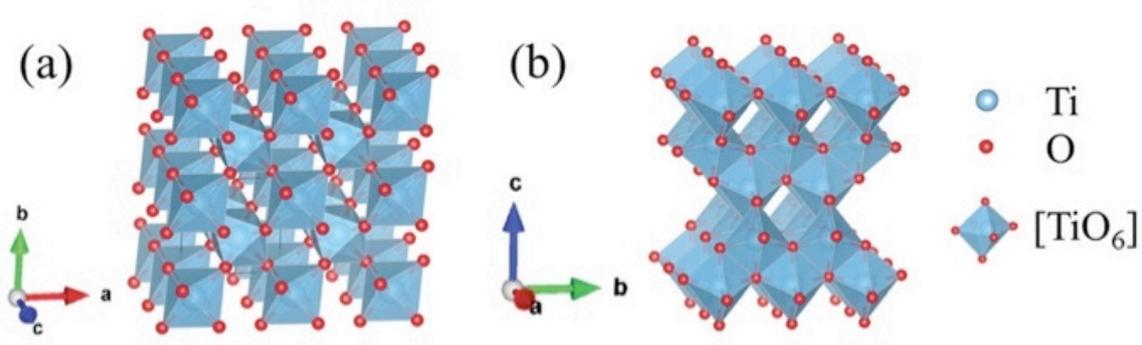


Figure 1-06.

Structure de la phase (a) rutile (b) anatase. Figure d'après Choi et al.[12]

1.3.1.1.1 La phase rutile

La phase rutile est la phase la plus stable thermodynamiquement, à toute température et pression. Sa structure consiste en un partage de sommets et d'arêtes : les octaèdres mettant en commun des arêtes avec l'octaèdre adjacent vont ainsi former des chaînes linéaires parallèles à l'axe c , ces chaînes étant reliées les unes aux autres par les sommets opposés restés libres. L'arrangement des chaînes d'octaèdres entraîne la présence de canaux entre elles avec une section carrée suivant $[001]$. Par ailleurs, ces canaux forment avec les atomes de titane des plans parallèles suivant les directions $[010]$ et $[100]$ de même que les atomes d'oxygène constituent des plans suivant ces mêmes directions, la faible distance entre ces deux familles de plans ($1,148 \text{ \AA}$) induit une densité massique élevée ($d = 4,24$). La maille élémentaire du rutile contient deux motifs fonctionnels, et le réseau d'oxygène est hexagonal avec occupation de la moitié des sites octaédriques.

1.3.1.1.2 La phase anatase

L'anatase est la phase métastable ou basse température du TiO_2 . Sa structure présente des points communs avec celle du rutile : maille quadratique, distances titane-oxygène semblables. Les octaèdres TiO_6 sont, en revanche, distordus et forment des chaînes par partage d'arêtes suivant l'axe $[100]$, ces chaînes ont une structure en ruban suivant l'axe

[001]. La mise en commun de sommets suivant l'axe [010] entraîne la formation de blocs de chaînes qui vont former le réseau tridimensionnel par partage d'arêtes suivant l'axe [001]. Comme pour le rutile, les atomes de titane forment des plans avec les lacunes cationiques, de même que les atomes d'oxygène entre eux. Ces deux types de plans se développent suivant la direction [1 1 -2] et sont distants de 1,166 Å, ce qui induit une densité massique de 3,92.

1.3.1.2 L'oxyde d'étain SnO_2

L'étain est un élément appartenant au groupe IV B comme le carbone, le silicium, le germanium et le plomb. Sa configuration électronique est la suivante : $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Il existe 4 états d'oxydation pour l'étain : -II, 0, +II et +IV et peut former des composés à caractère covalents ioniques. En solution aqueuse, seuls les degrés d'oxydation +II et +IV ont été observés et, de même que pour le titane, l'étain s'hydrolyse et peut former des complexes avec des ligands organiques ou inorganiques.

Le dioxyde d'étain SnO_2 a une structure cristallographique dite cassitérite, de maille quadratique. Dans cette structure, chaque atome d'étain est en environnement octaédrique de par la position des atomes d'oxygène. Ces derniers sont, quant à eux, entourés de 3 atomes d'étain. L'enchaînement de ces octaèdres aboutit à la formation de chaînes rectilignes dans lesquelles ils sont reliés par des arêtes opposées. L'attachement de ces chaînes par les sommets restés libres des octaèdres aboutit à une structure analogue à celle du TiO_2 rutile.

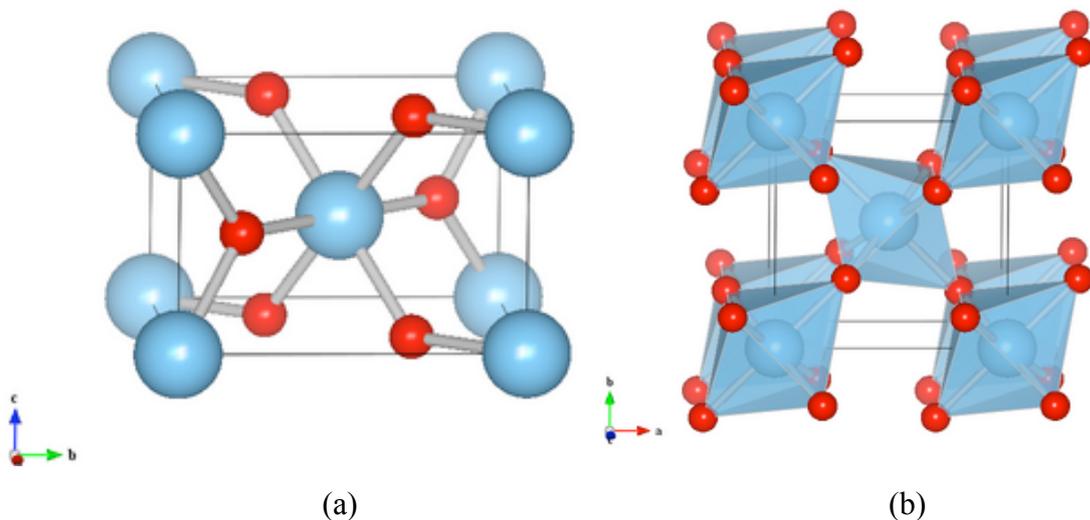


Figure 1-07.

(a) Maille cristalline de SnO_2 : Les atomes d'étain apparaissent en bleu, les atomes d'oxygène apparaissent en rouge. (b) Réseau cristallin de l'oxyde d'étain SnO_2 cassitérite

Ref : <http://www.mrl.ucsb.edu/~dshoe/218/>

1.3.1.3 Comparaison des phases cristallines

Les caractéristiques des phases cristallines précédemment décrites sont rassemblées dans le tableau 1-01 ci-dessous :

<i>Oxyde</i>	<i>TiO₂</i>		<i>SnO₂</i>
<i>Phase cristalline</i>	<i>Anatase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Cassitérite</i>
<i>Structure</i>	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Tétraгонаle
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	a = 0,378 c = 0,951	a = 0,459 b = 0,296	a = 0,474 b = 0,319

Tableau 1-01.

Tableau comparatif des structures et paramètres de maille des phases cristallines étudiées. Données fournies par Hanaor et al.[13] pour TiO₂, et par Batzill et al.[14] pour SnO₂.

Le tableau montre des paramètres de maille proches en ce qui concerne les phases rutile et cassitérite : cela explique en grande partie qu'il existe sur toute la gamme de composition relative des solutions solides avec répartition aléatoire des atomes de titane et d'étain au sein des particules.

1.3.2 Etat de l'art sur la synthèse de particules de TiO₂ par thermohydrolyse acide

L'oxyde de titane TiO₂ obtenu à partir de solutions peut cristalliser sous différentes formes. Les plus communes sont les phases anatase (A), rutile (R) et brookite (B). Ce paragraphe présente différentes conditions de thermohydrolyse donnant des particules de TiO₂ ainsi que les phases cristallographiques obtenues. Certains auteurs déduisent ainsi l'effet des conditions opératoires sur l'obtention préférentielle d'une phase ou d'un mélange de phase.

<i>Précurseur, Solvant</i>	<i>Conditions de synthèse</i>	<i>Morphologie</i>	<i>Référence</i>
TiCl ₄ dans HNO ₃ (chauffage classique)	0,5 < [HNO ₃] < 2 mol.l ⁻¹ T = 95°C, 24h	Mélange A-B-R avec Anatase maj. Taille moyenne 55 nm	Cassaignon[15]
	2 < [HNO ₃] < 5 mol.l ⁻¹ T = 95°C, 24h	Mélange A-B-R avec Brookite maj. Taille moyenne 65 nm	
TiCl ₄ en milieu aqueux (chauffage classique)	[TiCl ₄] = 0,5 à 1,5 mol.l ⁻¹ T = 72 à 90°C	Rutile D = 20 nm S _{spé} = 70-90 m ² .g ⁻¹	Charbonneau[16]

TiCl ₄ en milieu aqueux (micro-ondes)	Chauffage à 100°C, de 24 à 76h	Mélanges A-B-R D = 2-10 nm S _{spé} = 190-230 m ² .g ⁻¹	Ding[17]
TiCl ₄ en milieu aqueux (micro-ondes)	[Ti] = 0,5, 1, 2 et 3 mol.l ⁻¹ T = 116, 138, 164 et 192°C pendant 2h	[Ti] = 0,5 mol.l ⁻¹ : Anatase-Rutile	Komarneni[18]
		[Ti] = 1 mol.l ⁻¹ : Rutile	
		[Ti] = 2 mol.l ⁻¹ : Rutile	
	[Ti] = 3 mol.l ⁻¹ : Rutile		
[Ti] = 0,5, 1, 2 et 3 mol.l ⁻¹ T = 116, 138, 164 et 192°C pendant quelques minutes	Mélange Anatase-Rutile		
TiCl ₄ dans HCl concentré (chauffage classique)	[Ti] = 0,15 mol.l ⁻¹ [H ⁺] = 2-4 mol.l ⁻¹ T = 100°C, 48h	Mélange B (80%)-R (20%) D ≈ 5-10 nm	Pottier[19]
	[Ti] = 0,05 mol.l ⁻¹ [H ⁺] = 2-4 mol.l ⁻¹ T = 100°C, 48h	Mélange B (70%)-R (30%) D ≈ 5-10 nm	
	[Ti] = 0,4 mol.l ⁻¹ [H ⁺] = 1-5 mol.l ⁻¹ T = 100°C, 48h	Structure Rutile D ≈ 5-10 nm	
TiCl ₄ dans HClO ₄ concentré (chauffage classique)	1 < [HClO ₄] < 5 mol.l ⁻¹ 100°C pendant 24h ou 1 mois	24h : mélange A-B-R 1 mois : Rutile seul	
TiF ₄ dans HCl 1,5 mol.l ⁻¹ (chauffage classique)	[Ti] = 0,04 mol.l ⁻¹ pH = 1,8 Ajout HF et propanol, chauffage à 180°C	Anatase Structure en nanofeuilles épaisseur d'environ 260 nm	Yang[20]
TiOSO ₄ en milieu aqueux (chauffage classique)	T = 100-200°C pendant 5 à 7h Calcination : T _C = 350-1000°C	Anatase (T _C = 350-600°C) Mélange A-R (T _C = 700-800°C) Rutile (T _C = 1000°C) S _{spé} = 100-130 m ² .g ⁻¹	Yasir[21]
TiOSO ₄ en milieu aqueux (chauffage classique)	Addition de C ₂ O ₄ ²⁻ R = [C ₂ O ₄ ²⁻]/[Ti ⁴⁺] Chauffage à 90°C pendant 4 heures	R = 0,2 : mélange Anatase-Rutile R = 2 : Structure Rutile	Dambournet[22]

Tableau 1-02.

Exemples récents de synthèses de particules d'oxyde de titane par thermohydrolyse

Le tableau 1-02 donne des exemples de synthèses de particules de TiO_2 et ceux-ci indiquent comment les conditions opératoires peuvent induire une phase cristallographique plutôt qu'une autre, ou encore un mélange.

Jolivet[1] indique qu'en milieu très acide en présence de chlorure ou de nitrate, la phase rutile apparaît privilégiée. Typiquement, seule la phase rutile est observée lorsque $[\text{HCl}] > 3 \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{HNO}_3] > 4 \text{ mol.l}^{-1}$, tandis que la phase anatase est observée pour $[\text{HCl}]$ et $[\text{HNO}_3] < 2 \text{ mol.l}^{-1}$. La raison de ces orientations vient de la structure du précurseur de charge nulle $\text{Ti}(\text{OH})_4$, ce complexe a une structure octaédrique avec deux molécules d'eau pour compléter sa sphère de coordination. Cette configuration rend difficile le partage d'arêtes coplanaire et aboutit à la formation de chaînons coudés lors de la condensation d'où l'obtention de la forme anatase. Cette dernière étant métastable, l'augmentation de l'acidité du milieu permet un mécanisme de dissolution-précipitation et aboutit à la formation de la phase rutile plus stable.

Lorsque la synthèse est réalisée en présence d'ions sulfate ou fluorure, seule la phase anatase est observée et cela pourrait s'expliquer par le fait que ces anions forment des complexes suffisamment stables pour empêcher le mécanisme de dissolution-précipitation et favoriser ainsi l'anatase.

Par ailleurs, certains auteurs[23,24] estiment que l'utilisation d'acide chlorhydrique favorisent la formation d'anatase du fait de la complexation de l'ion Cl^- , mais les concentrations n'excèdent pas $1,38 \text{ mol.l}^{-1}$ et ces auteurs précisent qu'à forte concentration, la phase rutile est observée rejoignant ainsi les observations de Jolivet[1].

Yin et al.[23] proposent ainsi un mécanisme de formation des phases anatase et rutile partant de la condensation de l'édifice soluble TiO_6 : l'anatase se forme par partage de faces tandis que la phase rutile résulte d'un partage d'arêtes (cf. figure 1-08). Ils observent, comme Dambournet et al.[22] que la présence d'ions citrate entraîne un effet de chélation de l'octaèdre TiO_6 favorisant le partage d'arêtes et donc la formation du rutile.

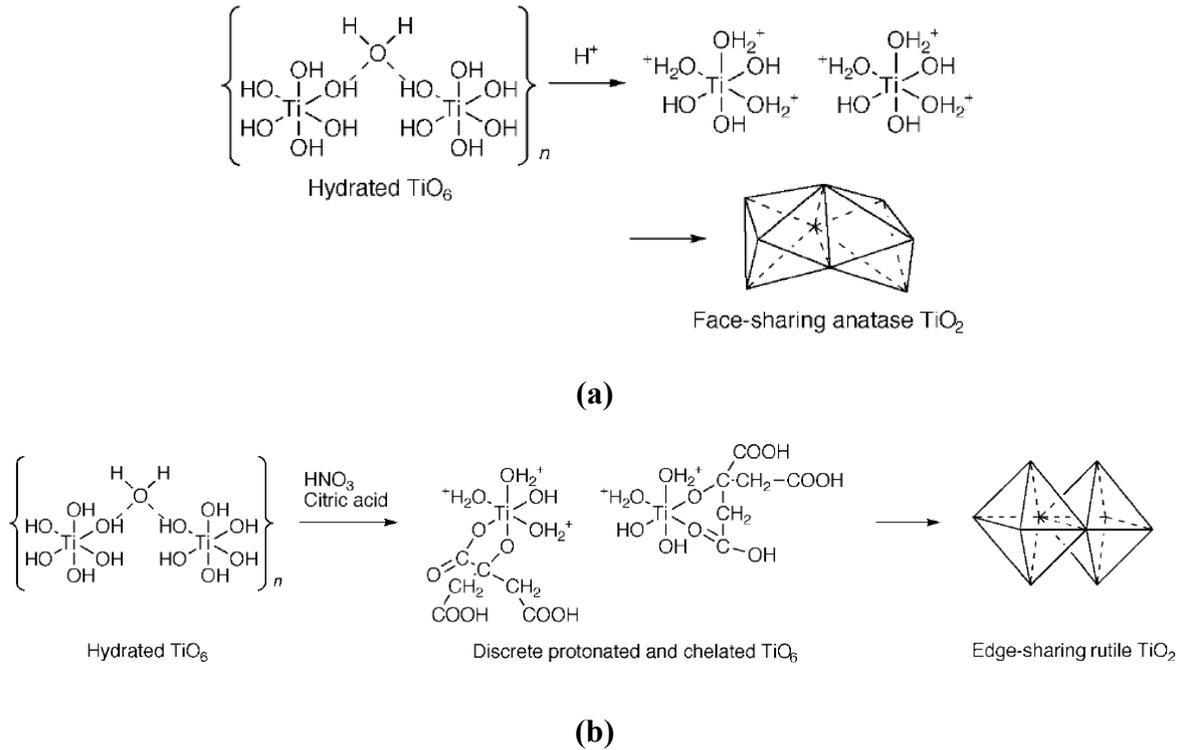


Figure 1-08.

Mécanismes de formation de la phase (a) anatase (b) rutile. D'après Yin et al.[23]

Pottier et al.[19] arrivent néanmoins à des observations différentes avec la thermohydrolyse de solutions acides de TiCl_4 : ces auteurs obtiennent, pour différentes concentrations en titane et en acide (cf. tableau 1-02), des mélanges brookite-rutile avec la phase brookite en majorité. Ils suggèrent que, dans leurs conditions de synthèse, le complexe $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]^0$ est le précurseur de la phase brookite. Comme indiqué sur la figure 1-09 ci-dessous, lors de la condensation de ce précurseur, les molécules d'eau sont les premières à quitter la sphère de coordination et la réaction d'oxolation se poursuit par élimination d' HCl . Cette dernière génère des ponts μ^3 -oxo et confère ainsi un rôle de template aux ions Cl^- complexés. En revanche, en conditions de forte acidité et de forte teneur en ions Cl^- , l'apparition du complexe $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{OH}_2)_6]^0$ entraîne sa dimérisation et l'apparition de ligand OH pontants et la substitution des ligands Cl^- entraîne l'apparition de la phase rutile.

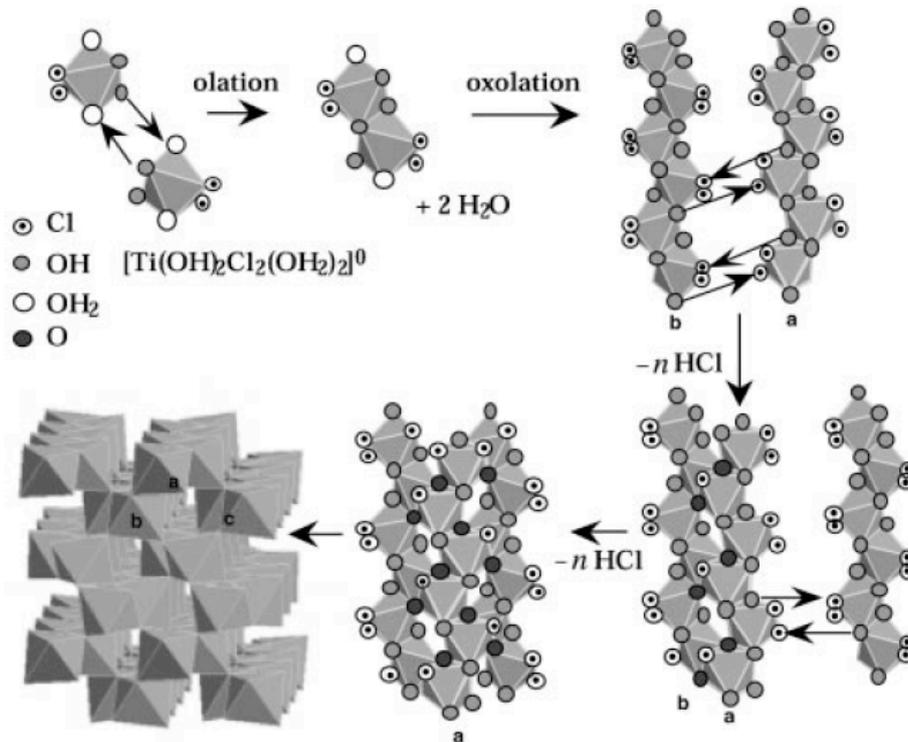


Figure 1-09.

Mécanisme de formation de la phase brookite par thermohydrolyse de solutions de TiCl_4 en milieu HCl. D'après Pottier et al.[19]

Enfin, l'étude de Dufour et al.[25] a consisté à comparer l'effet du chauffage micro-ondes sur la synthèse de particules de TiO_2 par rapport à l'effet d'un chauffage classique et ces auteurs ont envisagé 3 principales conditions de synthèse :

- Conditions faiblement acidifiées : les synthèses sont réalisées par chauffage de solutions de TiCl_4 dont le pH est compris entre 2 et 6. Le chauffage micro-ondes dure 2 heures tandis que le chauffage au four électrique dure 48 heures. Dans tous les cas, des mélanges de phase sont obtenus avec des dépendances par rapport à la température et au pH cohérentes avec la littérature. Deux principales observations sont faites : d'une part, la phase rutile est absente des échantillons soumis au chauffage micro-ondes indiquant une cristallisation rapide des phases métastables anatase et brookite, et d'autre part, l'observation de particules de plus petites tailles suggérant un plus grand nombre de sites de nucléation simultanés.
- Conditions fortement acidifiées : les synthèses sont réalisées par chauffage de solutions limpides de TiCl_4 dont la concentration en ions H^+ est comprises entre 1 et 5 mol.l⁻¹ et la concentration en titane égale à 0,15 mol.l⁻¹. Les solutions préparées sont chauffées au reflux ou au chauffage micro-ondes à 100°C. La phase rutile est obtenue majoritairement par chauffage classique, tandis que des mélanges anatase-brookite sont observés après chauffage

micro-ondes. Là encore, la sélectivité observée peut s'expliquer par l'augmentation de la cinétique de réaction mais pas seulement dans la mesure où dans les conditions de réaction la brookite est peu observée contrairement aux observations de Pottier[19].

- Conditions en présence du complexe peroxotitanate : Les mêmes proportions de chaque phases sont observées avec les deux méthode de chauffage. Dans le cas présent, le chauffage micro-ondes n'apporte ni amélioration de la cinétique ni sélectivité différente puisque les complexes du titane formés avec l'eau oxygénée sont sensibles à l'élévation de température et se dissocient très facilement. Les complexes de titane n'étant plus stabilisés, ceux-ci réagissent immédiatement pour former une phase solide.

L'effet du chauffage micro-onde et sa comparaison à un chauffage plus classique est résumé sur la figure 1-10 ci-dessous :

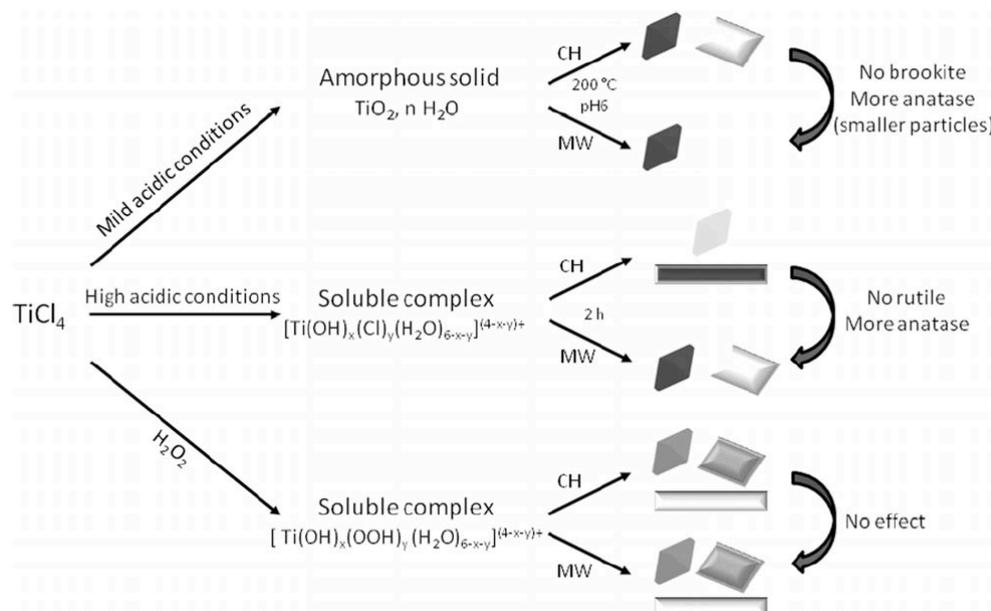


Figure 1-10.

Diagramme montrant l'effet du chauffage micro-onde (MW) par rapport au chauffage classique (CH). Les octaèdres représentent l'anatase, les rectangles représentent le rutile, les rhomboèdres représentent la brookite. D'après Dufour et al.[25]

En conclusion, trois phases du dioxyde de titane peuvent être produites en proportions variables selon les conditions physico-chimiques de la thermohydrolyse. Dans un premier temps, on pourrait penser logique, dans le cadre de notre étude, de privilégier la phase rutile analogue de la cassitérite, ce qui pourrait remettre en cause le choix du chauffage micro-ondes qui semble privilégier l'anatase toutes choses égales par ailleurs. En réalité nous avons

fait un choix tout autre, dont la motivation, qui dépasse largement l'obstination à vouloir utiliser un chauffage micro-ondes, apparaîtra dans le dernier chapitre.

1.3.3 Etat de l'art sur la synthèse des particules de SnO₂ par thermohydrolyse

L'oxyde d'étain SnO₂ cristallise sous forme cassitérite analogue à la structure rutile observée pour l'oxyde de titane. L'obtention de cette seule phase pourrait être due à des équilibres rapides de dissolution-précipitation favorisés par des raisons thermodynamiques (solubilité) ou cinétique (labilité) empêchant ainsi l'observation d'une phase cristallographique analogue à l'anatase.[1] Contrairement au cas du titane, la littérature ne foisonne pas d'études sur la thermohydrolyse de Sn(IV) et nous n'avons retenu que les quelques exemples regroupés dans le tableau 1-03.

<i>Précurseur, Solvant</i>	<i>Conditions de synthèse</i>	<i>Morphologie</i>	<i>Référence</i>
SnCl ₄ dans l'éthanol	Chauffage à 70°C (65 min)	Sphères 2 nm	Broussous[26]
SnCl ₄ dans l'eau	Chauffage à 90°C (reflux), puis mûrissement à 100, 150 et 200°C	Sphères mésoporeuses 4-8 nm	Fujihara[27]
SnCl ₄ dans HCl	Chauffage micro-ondes à 180°C (1 à 4 min)	Structures sphériques 250-800 nm avec particules de 20 nm	Michel[28]
SnCl ₄ dans HCl	Chauffage micro-ondes à 180°C (1 à 2 min)	Sphéroïdes 4-5 nm	Jouhannaud[29]

Tableau 1-03.

Exemples récents de synthèses de nanoparticules d'oxyde d'étain

La thermohydrolyse de solution de Sn(IV) aboutit la plupart du temps à l'obtention de particules avec des cristallites de petite taille. Jouhannaud et al.[29] montrent que lors d'une thermohydrolyse par chauffage micro-ondes, la taille et la morphologie des particules apparaissent peu influencées par les conditions opératoires.

1.3.4 Cas des particules mixtes Sn_xTi_{1-x}O₂

Des particules mixtes de titane et d'étain ont été obtenues par thermohydrolyse mais à nouveau les exemples sont rares et nous en avons retenu trois. Les résultats de ces synthèses montrent l'obtention de solutions solides ou de structures cœur-coquille résultant d'une

séparation du titane et de l'étain au sein des particules. Le tableau 1-04 présente quelques synthèses de particules mixtes par thermohydrolyse en solution aqueuse :

<i>Méthode</i>	<i>Précurseur, Solvant</i>	<i>Conditions de synthèse</i>	<i>Morphologie</i>	<i>Référence</i>
Thermohydrolyse	TiO(K ₂ C ₂ O ₃) ₂ et SnCl ₄ dans l'eau	pH = 2 Chauffage à 160°C (autoclave)	0,05 < x < 0,22 Core-Shell 1-2 μm	Dong[30]
			x > 0,33 Microsphères	
	TiCl ₃ et SnCl ₄ dans l'eau	Chauffage à 200°C (micro-ondes)	Solutions solides x = 0,25, 0,5 et 0,75 2,5-3,5 nm	Yang[31]
	Ti(SO ₄) ₂ et SnCl ₄ dans H ₂ SO ₄ /HCl	Chauffage à 160°C (autoclave) avec NH ₄ F	Solutions solides 0 < x < 0,2 Sphères creuses (1 μm) nanocristaux 20-30 nm	Yu[32]

Tableau 1-04.

Exemples récents de synthèses de particules mixtes Sn_xTi_{1-x}O₂ par thermohydrolyse

En thermohydrolyse, plusieurs structures ont été observées suivant les conditions de synthèse. Dong et al.[30] obtiennent des structures cœur-coquilles ou bien des sphères suivant la température : l'augmentation de celle-ci, de même que le temps de réaction favorisent la formation des structures cœur-coquilles. Celle-ci s'expliquerait par la complexation de Sn⁴⁺ par l'oxalate en plus de complexer le titane aboutissant à l'auto-assemblage et à l'agrégation des cristallites de TiO₂ et SnO₂. Parallèlement, la production de H₂O et CO₂ concomitante à la dégradation de l'oxalate joue un rôle de template dans la formation de la microstructure.

La synthèse hydrothermale menée par Yang et al.[31] aboutit uniquement à l'obtention de la structure rutile quel que soit la teneur en étain dans le milieu, du fait des fortes concentrations en chlorures. Les paramètres de réseau ainsi que l'absence de pics Raman correspondant aux purs confirment l'obtention de solutions solides et les tailles de particules montrent que l'étape du recuit à 800°C n'ont pas entraîné de croissance de celles-ci. Cette synthèse ayant été réalisée par chauffage micro-ondes, ces auteurs ont ainsi comparé avec les résultats obtenus par chauffage classique et en concluent que le chauffage micro-ondes est plus approprié pour l'obtention de solutions solides (cf. figure 1-11). Selon ces auteurs, lors d'un chauffage classique du solution contenant du titane et de l'étain dissous, la

formation de TiO_2 est favorisée par l'augmentation du pH et/ou de la température mais le chauffage uniforme, caractéristique de la méthode micro-ondes, permet une accélération de l'hydratation et de la condensation de l'étain si bien que la différence de vitesse est minimisée et ne donne pas lieu à des zones riches en titane ou en étain.

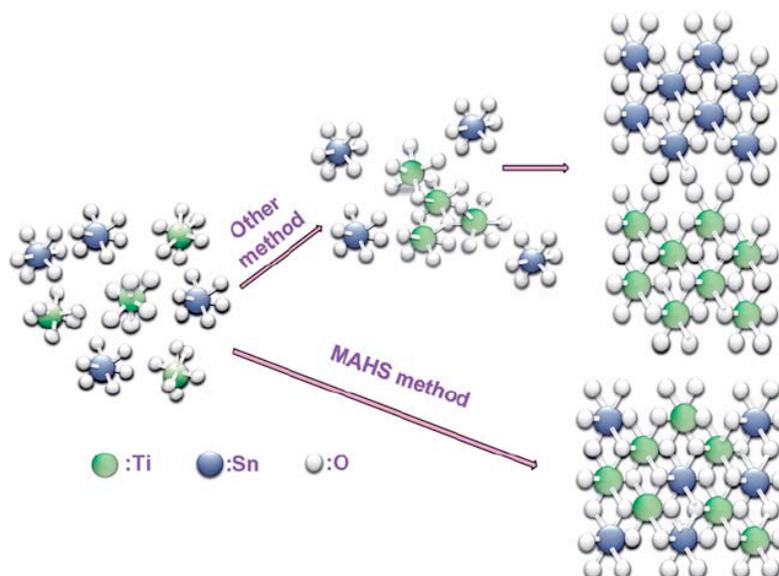


Figure 1-11.

Apport du chauffage micro-ondes dans la synthèse de particules mixtes $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. D'après Yang et al.[31]

La synthèse hydrothermale de Yu et al.[32] en partant du précurseur $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ aboutit à l'obtention de sphères creuses et à des mélanges anatase/rutile pour certaines compositions du mixte. L'apparition des sphères creuses est liée au mûrissement d'Ostwald pendant lequel l'intérieur des sphères est dissous et des nanocristaux sont déposés en surface. Pour $0 < x < 0,05$ des particules d'anatase sont obtenues avec un diamètre de 25-29 nm, tandis que pour $x > 0,1$ des mélanges sont obtenus avec des diamètres pouvant atteindre 73 nm. L'existence de liaisons Ti-O-Sn serait à l'origine de l'augmentation du diamètre de particules et de l'inhibition de la croissance d'anatase, l'augmentation du diamètre pourrait être lié au fait que la transition anatase-rutile accélère la croissance de grain par génération in situ de chaleur de transformation de phase.

Nous compléterons ce tableau par une étude, en faisant une petite entorse aux systèmes aqueux en raison de l'intérêt des mécanismes discutés. L'étude menée par Trotochaud et al.[33] consiste à comparer, en conditions solvothermales dans l'éthanol avec chauffage classique, les caractéristiques des particules issues de deux solutions différentes : d'une part, celles issues du chauffage d'une solution contenant des particules de SnO_2 et du titane dissous et, d'autre part, celles issues d'une solution contenant Ti et Sn dissous.

Dans le cas où les particules d'oxydes d'étain sont déjà présentes dans la solution, des structures cœur-coquille sont obtenues avec le titane en surface. En effet, les paramètres de maille de ces particules montrent une déviation à loi de Vegard qui devient moins forte à teneur en étain élevée. Les particules d'oxyde d'étain fournissent ainsi des sites de nucléation pour l'oxyde de titane qui se retrouve à former la coque externe. Par ailleurs, des mélanges anatase-rutile sont aussi obtenus à faible teneur en étain et peuvent s'expliquer par le fait qu'il n'y a alors pas assez d'étain pour accueillir tous les précurseurs de titane.

Dans le cas où le titane et l'étain sont dissous dans la solution de départ, les paramètres de mailles des solides obtenus suivent quant à eux la loi de Vegard et indiquent ainsi la formation de solutions solides avec l'apparition de mélanges anatase-rutile aux faibles teneurs en étain.

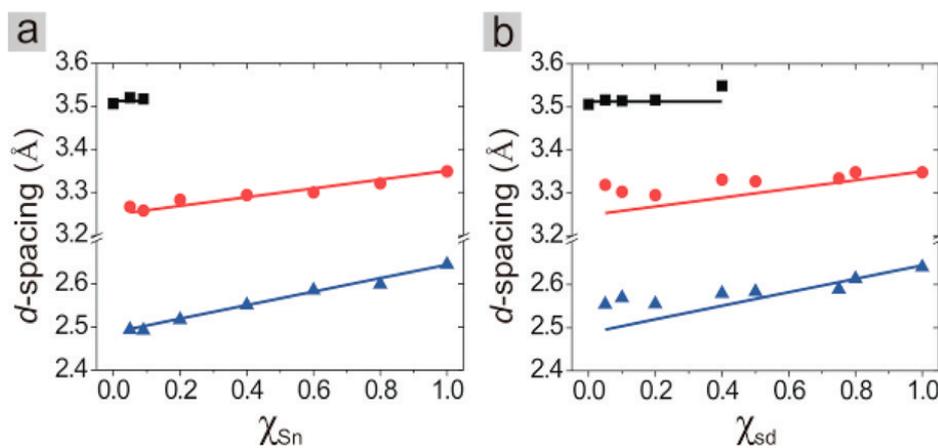


Figure 1-12.

Variation des paramètres de mailles en fonction de la composition des mixtes dans le cas (a) des solides issus du mélange Ti-Sn dissous (b) des solides issus des suspensions de SnO₂ contenant Ti dissous. Les points noirs correspondent à la phase anatase (101), les points rouges à la phase rutile (110), les points bleus à la phase rutile (101). D'après Trotochaud et al.[33]

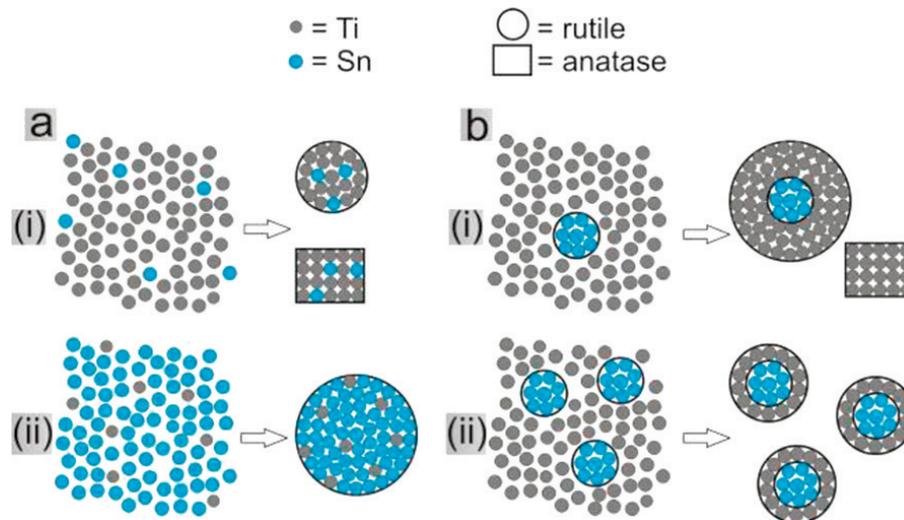


Figure 1-13.

Mécanisme proposé par Trotochaud et al.[33] pour expliquer les résultats obtenus par traitement solvothermal de (a) solutions contenant Ti et Sn dissous (b) suspensions de SnO_2 contenant Ti dissous.

(i) Faibles concentrations en étain (ii) Fortes concentrations en étain

1.4 Conclusion

L'analyse de la littérature nous conduit, pour notre système modèle mixte Ti(IV)-Sn(IV), aux conclusions suivantes :

- Les solutions solides sont en principe faciles à obtenir, toutefois en pratique le comportement du titane, qui peut orienter en anatase ou rutile (voire brookite), est très sensible aux conditions physico-chimiques et pourrait restreindre le choix des conditions expérimentales donnant une phase solide unique. En outre, une démixtion même très partielle entre oxyde de titane et d'étain pourrait induire des mécanismes complexes entre espèces en solution et solides et exacerber des hétérogénéités (mélange de phases, structures coeur-coquilles, etc.). Ainsi une approche purement thermodynamique pourrait être inadaptée pour des raisons de cinétique, nous vérifierons que notre choix de conditions évite les mélanges incontrôlés de phases solides différentes.

- Cette analyse bibliographique, des considérations pratiques et des essais (que nous ne décrirons pas ici), nous ont incité à fixer nos conditions de référence de la façon suivante:

- 1) Précurseurs: SnCl_4 et $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, acidification avec H_2SO_4 . Il n'existe pas vraiment d'autre choix pour l'étain en solution aqueuse, pour le titane ce précurseur sous forme de

poudre est plus facile à manipuler et préparer que TiCl_4 , mais il introduit un autre anion que les chlorures. Nous aurions pu mener l'étude en milieu chlorure seul avec acidification par HCl , cela aurait été plus simple a priori mais le milieu sulfurique nous intéressait en raison d'études antérieures à l'ENSTA sur la complexation du titane en milieu sulfurique.

2) Concentration en précurseurs: environ molaire. Cette concentration relativement élevée permet d'avoir suffisamment de solide à analyser même en conditions de faible rendement, et initialement nous comptions affiner les premiers modèles de solutions idéales par des modèles plus élaborés au centre de l'activité des encadrants de l'ENSTA. Nous n'avons pas pu aller jusque là, néanmoins il y a peu de regrets sur ce choix, la précipitation en conditions diluées n'offrant aucune perspective d'application.

3) Température de chauffage: 120°C . Cette température est relativement douce mais s'est avérée suffisante pour précipiter les oxydes avec un équilibre approximativement atteint en une vingtaine de minutes maximum.

- Il existe des modèles simples pour appréhender la coprécipitation. Toutefois il faut disposer de données thermodynamiques fiables afin de pouvoir calculer des sursaturations, qui nous permettent de prédire non seulement les conditions favorables à la précipitation mais aussi a priori les cinétiques de nucléation et la composition du solide en fonction de celle de la solution qui précipite.

Il est donc à présent critique de déterminer si de telles données sont ou bien disponibles, ou bien mesurables, ou bien évaluables dans les conditions de thermohydrolyse qui nous intéressent. Ce point fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2 Etude de la spéciation des ions Ti(IV) et Sn(IV) en milieu aqueux

Le but de notre étude est de prévoir la composition d'une solution solide à partir de la composition d'une solution aqueuse qui subit une thermohydrolyse. Cette prédiction, qu'elle repose sur une approche purement thermodynamique à l'équilibre ou sur une approche cinétique faisant intervenir les sursaturations, n'est possible que si les constantes permettant de calculer la spéciation sont connues ou peuvent être estimées aux températures d'hydrolyse considérées. A notre connaissance, la plupart des études sur les constantes d'équilibre de Ti(IV) et Sn(IV) en solution aqueuse ont été réalisées à température ambiante, en tout cas jamais à la température de notre réaction. Dans ce chapitre, nous exposons la méthode que nous avons employée pour les évaluer dans nos conditions de synthèse. De plus, les précurseurs commerciaux utilisés pour les synthèses des oxydes mixtes apportent des ions HSO_4^- , SO_4^{2-} et Cl^- , il apparaît alors nécessaire de réaliser une démarche similaire pour étudier la complexation du titane par ces ions.

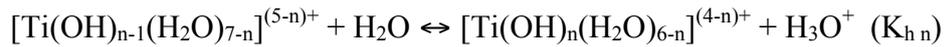
2.1 Données concernant la spéciation du titane

2.1.1 Solubilité de TiO_2 et étude du système Ti(IV)- H_2O

2.1.1.1 Etat de l'art

Afin de décrire la précipitation de l'oxyde de titane du point de vue thermodynamique, il apparaît nécessaire de connaître la nature des espèces formées en solutions afin de déterminer la nature du précurseur et calculer ensuite la sursaturation de la solution par rapport à l'oxyde formé. Ce calcul fait appel à des constantes de complexation et de solubilité qui seront présentées dans ce paragraphe. Certaines de ces constantes n'ayant pas été évaluées à la température de l'étude, les données thermodynamiques permettant l'extrapolation en température seront également présentées.

Du fait de sa charge importante, l'élément Ti^{4+} s'hydrolyse très facilement pour former des complexes plus stables[34]. Comme cet élément est de coordinence 6, sa mise en solution aqueuse se traduit théoriquement par la présence de l'ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ qui va ainsi former spontanément des complexes de type $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{4-n}$ notés par la suite $[\text{Ti}(\text{OH})_n]^{4-n}$. La formation des ces complexes hydroxylés se fait suivant la réaction suivante ($1 \leq n \leq 6$):



Des constantes successives sont ainsi définies.

Selon Jolivet[1], $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ et TiO^{2+} sont en équilibre, et nous utiliserons l'écriture $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ dans la suite de ce travail.

Il apparaît donc que la formation de ces complexes est conditionnée par le pH de la solution : plus celui-ci est élevé plus l'espèce dominante est hydroxylée. Le pH est ainsi le paramètre déterminant de la spéciation du titane, en l'absence d'ion ou de molécules complexantes dans la solution.

Les travaux de Liberti et al.[35] ont consisté à préparer des solutions de Ti(IV) dans l'acide perchlorique à force ionique fixée. Cette étude est menée à 25°C et pour une concentration en titane de 10^{-4} mol/l. Les auteurs écartent en outre, la présence de l'espèce $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ et calculent des constantes d'hydrolyse globales. L'ion $[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$ prédominerait à $\text{pH} \leq 1,5$ et l'ion $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ ne prédominerait qu'à $\text{pH} \sim 2$. Ces constantes successives sont rassemblées dans le tableau 2-02.

Par ailleurs, les travaux de Nabivanets et al.[36] fournissent également des constantes d'hydrolyse du titane (cf. tableau 3-02). Les auteurs ont déterminé leurs constantes et la répartition des différentes espèces hydroxylées par une méthode d'échange de cations et aboutissent à la conclusion que les espèces Ti^{4+} et $[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$ sont minoritaires par rapport à $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ et peuvent être négligées pour un pH supérieur à 1,4 mais que cette approximation devient erronée à $\text{pH} \leq 1$.

Cependant, Baes et Mesmer [34] en citant les travaux de Nabivanets [36] et de Liberti [35] indiquent que l'équilibre entre une résine échangeuse de cations et une solution de Ti(IV) dans l'acide perchlorique aboutit à la libération en solution de 2 moles d'ions H^+ pour une mole de Ti(IV) captée par la résine, ce qui suggère selon eux la prédominance de l'ion $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ à pH compris entre 0 et 2. Ce résultat est confirmé par des mesures de solubilité de TiO_2 à différents pH.

L'étude de Lobanov et al. [37] aboutit à une spéciation du titane grâce à une extraction liquide-liquide sur des solutions de titane à 0,6 g/l dans l'acide perchlorique à 6 mol/l. Tandis que l'étude de Nazarenko [38] consiste, à étudier la répartition des espèces hydroxylées par l'étude spectroscopique de ligands colorés dans des solutions de force ioniques différentes (0,1 à 1 mol/l). Les résultats de ces deux études sont présentés dans le tableau 2-02 et impliquent qu'à pH acide (compris entre 0 et 2) il y aurait des mélanges d'espèces hydroxylées sans prédominance nette de l'une d'entre elles.

Une étude plus récente menée par Schmidt et al. [39] a également consisté à étudier l'hydrolyse de l'ion Ti(IV) : ces auteurs ont procédé à une étude de la solubilité en milieu aqueux de différents échantillons commerciaux d'anatase sur une large gamme de pH. Ces expériences ont été menées dans des solutions aqueuses à 25°C en système fermé, et les auteurs de l'étude se placent dans des conditions expérimentales permettant, selon eux, de négliger les éventuelles espèces polynucléaires. Le titane en solution est dosé par voltampérométrie inverse d'adsorption à l'aide d'une électrode à goutte de mercure, et les auteurs considèrent l'équilibre thermodynamique atteint au bout de 500 heures. Les résultats de leurs travaux sont montrés dans la figure 2-01 : pour chaque échantillon d'anatase commercial utilisé, la concentration apparente du titane en phase aqueuse est tracée en fonction du pH. L'échantillon TIPO présente la plus forte solubilité du fait de son caractère amorphe tandis que l'échantillon noté TRONOX, constitué d'amorphe et d'anatase, est plus soluble que les échantillons entièrement cristallisés. Il apparaît enfin que les échantillons totalement cristallisés, quelles que soient les caractéristiques des particules, sont constitués d'anatase exclusivement (DT51D, G5) ou majoritairement (P25) et présentent des solubilités très proches.

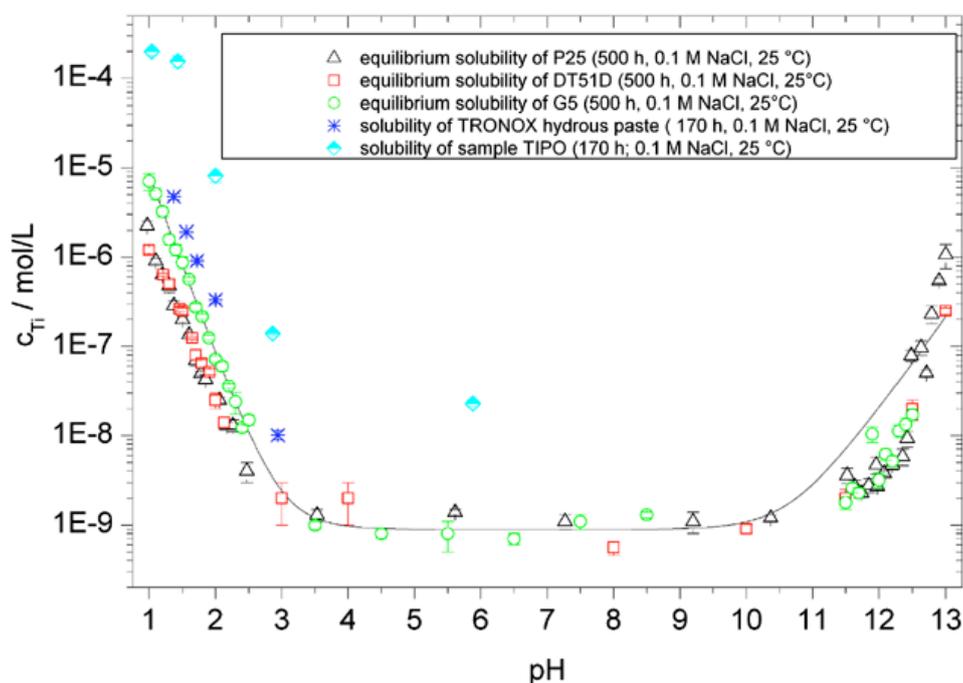


Figure 2-01.

Evolution de la solubilité du TiO_2 en fonction du pH ($I = 0,1 \text{ mol/l}$, 25°C) d'après Schmidt et al. [39]

Sur cette figure, la ligne continue représente la solubilité de la phase anatase en fonction du pH, celle-ci est obtenue par un calcul de spéciation issue d'une modélisation

thermodynamique en faisant l'approximation qu'il y a seulement deux espèces différentes qui prédominent. Dans cette démarche, les auteurs prennent en compte les espèces Ti(OH)_2^{2+} , Ti(OH)_3^+ , Ti(OH)_4 , Ti(OH)_5^- , et estiment que les espèces Ti^{4+} et Ti(OH)_3^+ n'apparaissent pas dans leurs conditions expérimentales sur la base du fait que la prise en compte de ces deux espèces n'a qu'un effet marginal sur les résultats de leur modélisation. Cette approximation est, par ailleurs, étayée par Sugimoto et al. [40] qui concluent à la seule présence de Ti(OH)_2^{2+} pour un pH compris entre 0 et 1 sur la base de mesures pH-métriques. Les constantes d'équilibre déterminées dans cette étude sont rassemblées dans le tableau 2-01.

<i>Equilibre</i>	<i>logK (err)</i>	<i>ΔrG (kJ/mol) (err)</i>
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti(OH)}_3^+$	12,15 (0,43)	-69,3 (2,5)
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti(OH)}_4$	11,05 (0,20)	-63,0 (1,1)
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti(OH)}_5^-$	2,91 (0,19)	-16,6 (1,1)
$\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti(OH)}_2^{2+}$	-3,33 (0,39)	19,0 (2,2)
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ti(OH)}_3^+$	-6,12 (0,17)	34,9 (1,0)

Tableau 2-01.

Ces constantes aboutissent au diagramme de spéciation suivant, dans lequel il apparaît que l'espèce $[\text{Ti(OH)}_2]^{2+}$ est majoritaire en milieu acide (pour un pH compris entre 0 et 2) et détermine ainsi la solubilité du TiO_2 dans ces conditions.

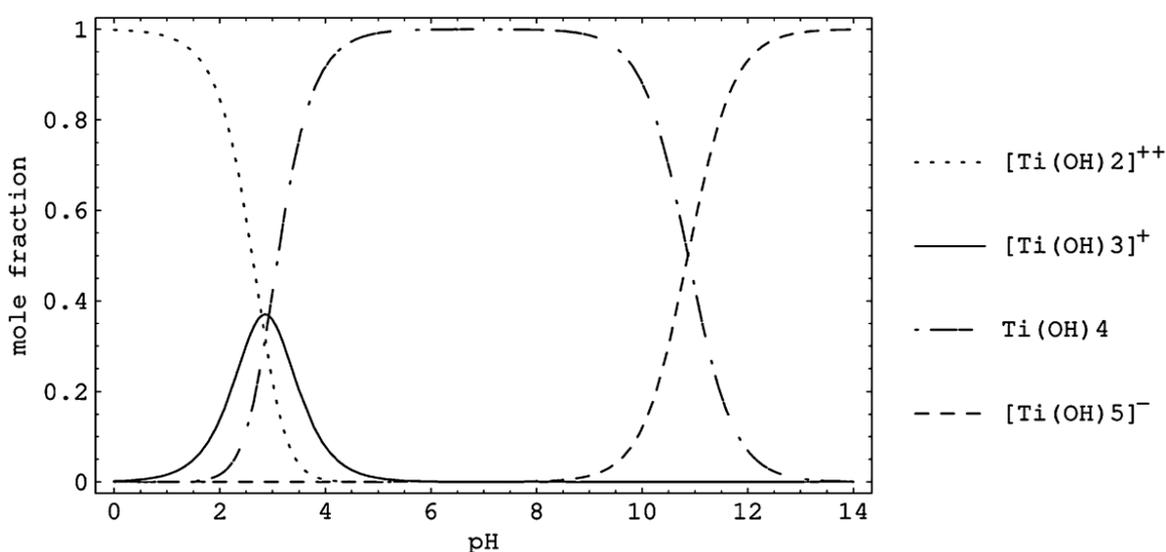


Figure 2-02.

Diagramme de spéciation du Ti(IV) en fonction du pH à 25°C (I = 0 mol/l) d'après Schmidt et al.

[39]

D'autres études ont également consisté à étudier la solubilité du titane et sa réactivité en milieu aqueux. Ziemniak et al.[41] ont étudié la solubilité de particules de TiO₂ rutile mais leur démarche expérimentale, menée en autoclave, est conduite seulement à des pH alcalins. Ces auteurs fournissent néanmoins des données thermodynamiques concernant le système Ti(IV)-H₂O (cf. Tableau 2-02).

Les constantes d'équilibre disponibles dans la littérature sont rassemblées dans le tableau 2-02 ci-dessous.

<i>Réaction</i>	<i>Log K</i>		
	<i>Liberti</i> [35]	<i>Nabivanets</i> [36]	<i>Lobanov</i> [37]
$Ti^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)]^{3+} + H^+$	/	2,79	-0,16
$[Ti(OH)]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+} + H^+$	-1,80	2,35	-0,59
$[Ti(OH)_2]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_3]^+ + H^+$	-2,40	-2,10	-0,92
$[Ti(OH)_3]^+ + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4] + H^+$	-2,10	-3,37	-1,05

<i>Réaction</i>	<i>Log K</i>		
	<i>Nazarenko</i> [38]	<i>Ziemniak</i> [41]	<i>Schmidt</i> [39]
$Ti^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)]^{3+} + H^+$	0,097	/	/
$[Ti(OH)]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+} + H^+$	-0,31	/	/
$[Ti(OH)_2]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_3]^+ + H^+$	-0,64	-2,28	-1,85
$[Ti(OH)_3]^+ + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4] + H^+$	-0,96	-1,90	-2,95

<i>Réaction</i>	<i>log Ks</i>	
	<i>Ziemniak</i> [41]	<i>Schmidt</i> [39]
$TiO_2 \text{ (anatase)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}$	/	-3,33
$TiO_2 \text{ (rutile)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}$	-4,83	/

Tableau 2-02.

Logarithmes décimaux des constantes d'hydrolyse et de solubilité du titane (IV) à 25°C

On peut remarquer qu'il n'y a pas de consensus sur la valeur des différentes constantes.

Il est également possible de recalculer ces constantes à partir de données thermodynamiques.

Testino et al. [42] fournissent les données thermodynamiques concernant les espèces présentes dans le système Ti(IV)-H₂O et celles-ci sont rassemblées dans le tableau 2-03 suivant.

<i>Espèces</i>	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C_P° (J.mol.K ⁻¹)
H ⁺	0	0	0
H ₂ O	-286	70	75,3
TiO ₂ (anatase)	-939	49,9	55,3
Ti ⁴⁺	-422	-456	987
TiOH ³⁺	-671	-190	-322
Ti(OH) ₂ ²⁺	-952	-40,8	-1050
Ti(OH) ₃ ⁺	-1220	56,9	-1530
Ti(OH) ₄	-1510	54,8	50,2

Tableau 2-03.

Données thermodynamiques (à 25°C) des espèces impliquées dans le système Ti(IV)-H₂O. D'après Testino et al. [42]

Ces données sont utilisées pour calculer les constantes des équilibres impliqués dans le système Ti(IV)-H₂O. Les constantes obtenues sont présentées dans le tableau 2-04.

<i>Equilibre</i>	<i>log K</i>
Ti ⁴⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH)] ³⁺ + H ⁺	3,75
[Ti(OH)] ³⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH) ₂] ²⁺ + H ⁺	3,26
[Ti(OH) ₂] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH) ₃] ⁺ + H ⁺	-1,71
[Ti(OH) ₃] ⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH) ₄] + H ⁺	-3,07
TiO ₂ (anatase) + 2 H ⁺ ↔ [Ti(OH) ₂] ²⁺	-2,46

Tableau 2-04.

Constantes d'équilibre à 25°C du système Ti(IV)-H₂O déduites des données thermodynamiques fournies par Testino et al. [42]

Les constantes d'hydrolyse ainsi calculées apparaissent en cohérence avec les résultats de Schmidt [39] : les valeurs élevées pour les deux premières hydrolyses sont en accord avec une prédominance de l'ion [Ti(OH)₂]²⁺ aux faibles pH, et les valeurs des 3ème et 4ème hydrolyses sont proche des valeurs déterminées par Schmidt et al. [39].

Par ailleurs, parmi les études citées précédemment, celles de Ziemniak [41] et de Schmidt [39] sont les seules à proposer des constantes de solubilité du dioxyde de titane anatase ou rutile. Dans la première étude, les mesures de solubilité sont réalisées sur des particules de phase rutile tandis que dans la seconde étude, ce sont des particules contenant essentiellement voire uniquement de l'anatase qui sont utilisées. Les valeurs, rassemblées dans le tableau 2-05, indiquent notamment qu'en milieu acide, la solubilité de l'anatase apparaît plus importante que celle de la phase rutile ce qui paraît cohérent avec le fait que la phase rutile est la phase thermodynamiquement la plus stable.

<i>Réaction</i>	<i>log Ks</i>	
	<i>Ziemniak*</i> [41]	<i>Schmidt</i> [39]
$\text{TiO}_2 \text{ (anatase)} + 2 \text{ H}^+ \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	/	-3,33
$\text{TiO}_2 \text{ (rutile)} + 2 \text{ H}^+ \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	-4,83	/

Tableau 2-05.

Logarithmes décimaux des constantes solubilité du titane (IV) à 25°C,* Ziemniak dans sa publication exprime la solubilité de TiO₂ rutile par rapport à Ti(OH)₄. Nous présentons dans le paragraphe 2.1.1.2.2.3 comment a été calculé la valeur présentée dans ce tableau, et correspondant à la solubilité par rapport à [Ti(OH)₂]²⁺

Les données de Testino et al. ^[10] permettent également de calculer la constante de solubilité de l'anatase. On obtient log Ks = -2,46. Cette valeur est très différente de celle de Schmidt^[7].

En raison de la trop forte variabilité de cette donnée critique, nous avons décidé de mesurer la solubilité de particules synthétisées au cours de la thèse par thermohydrolyse (cf. paragraphe 2.1.1.2).

Enfin, une seule étude s'est intéressée à la solubilité du dioxyde de titane ainsi qu'à l'hydrolyse du titane en milieu aqueux mais à des températures différentes de la température ambiante : Knauss et al. [43] ont réalisé des mesures de solubilité de particules de TiO₂ rutile à des pH compris entre 1 et 13 et pour des températures comprises entre 100 et 300°C. Les auteurs déduisent les constantes d'hydrolyse à partir de leur détermination des constantes de solubilité. Ils négligent la présence de l'ion [Ti(OH)₂]²⁺ alors que celui-ci est manifestement prépondérant aux valeurs de pH acides (cf. figure 2-02) et pour lesquels il y a augmentation de la solubilité de l'oxyde de titane. Du fait de cette contradiction, les valeurs de constantes issues de cette étude ne sont pas utilisées dans la suite de ce travail.

Il ressort de cette étude bibliographique qu'il n'y a pas de consensus sur les valeurs de constantes d'équilibre et de solubilité. Le paragraphe suivant décrira donc comment les constantes utilisées dans la suite de l'étude ont été choisies, ainsi que leur évolution avec la température.

2.1.1.2 Choix des constantes thermodynamiques pour représenter le système Ti(IV)-H₂O et leur évolution avec la température

La plupart des constantes thermodynamiques présentées jusqu'à présent ont toutes été déterminées à 25°C. Or dans notre étude, les nanoparticules sont synthétisées par

thermohydrolyse de solutions acides et donc par une élévation de la température de la solution. L'étude thermodynamique de la précipitation nécessite donc la détermination de la dépendance en température des constantes d'équilibre d'hydrolyse et de précipitation.

L'objectif de ce paragraphe est donc d'abord de présenter la démarche aboutissant au calcul des constantes de solubilité et d'hydrolyse du titane à notre température d'étude (120°C) : deux méthodes trouvées dans la littérature et permettant de calculer les constantes d'équilibre à des températures différentes de l'ambiante sont d'abord présentées, dont les différences principales portent sur la dépendance ou la constance en température des capacités calorifiques. Ces modèles nécessitent des données telles que les enthalpies et entropies de réaction et qui sont, pour le système Ti(IV)-H₂O, présentées dans le tableau 2-03.

Des expériences de solubilité du dioxyde de titane ont été menées afin de valider les constantes ainsi calculées.

Ainsi, l'étude de la solubilité de particules de TiO₂ en milieu acide non complexant et à une température différente de l'ambiante doit permettre de valider non seulement les données thermodynamiques choisies mais aussi les hypothèses de la représentation thermodynamique utilisée pour ce calcul.

De même, l'étude de la solubilité de particules de TiO₂ en milieu H₂SO₄ et HCl doit permettre le calcul des constantes de complexation des ions HSO₄⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻, qui sera présenté dans le paragraphe 1.2.

2.1.1.2.1 Description de la démarche

La dépendance en température des constantes d'équilibre est déterminée par application des relations usuelles de la thermodynamique. Une fois les dépendances de chaque constante d'équilibre évaluées, un calcul de spéciation est effectué et confronté à des mesures de solubilité à une température supérieure à la température ambiante. Cette comparaison doit permettre de tester 2 hypothèses : d'une part, l'approximation selon laquelle les capacités calorifiques molaires des réactions (ΔC_p) seraient constantes, ou d'autre part, une variation de celles-ci avec la température. La figure 2-03 suivante schématise la démarche adoptée dans le choix de la meilleure hypothèse.

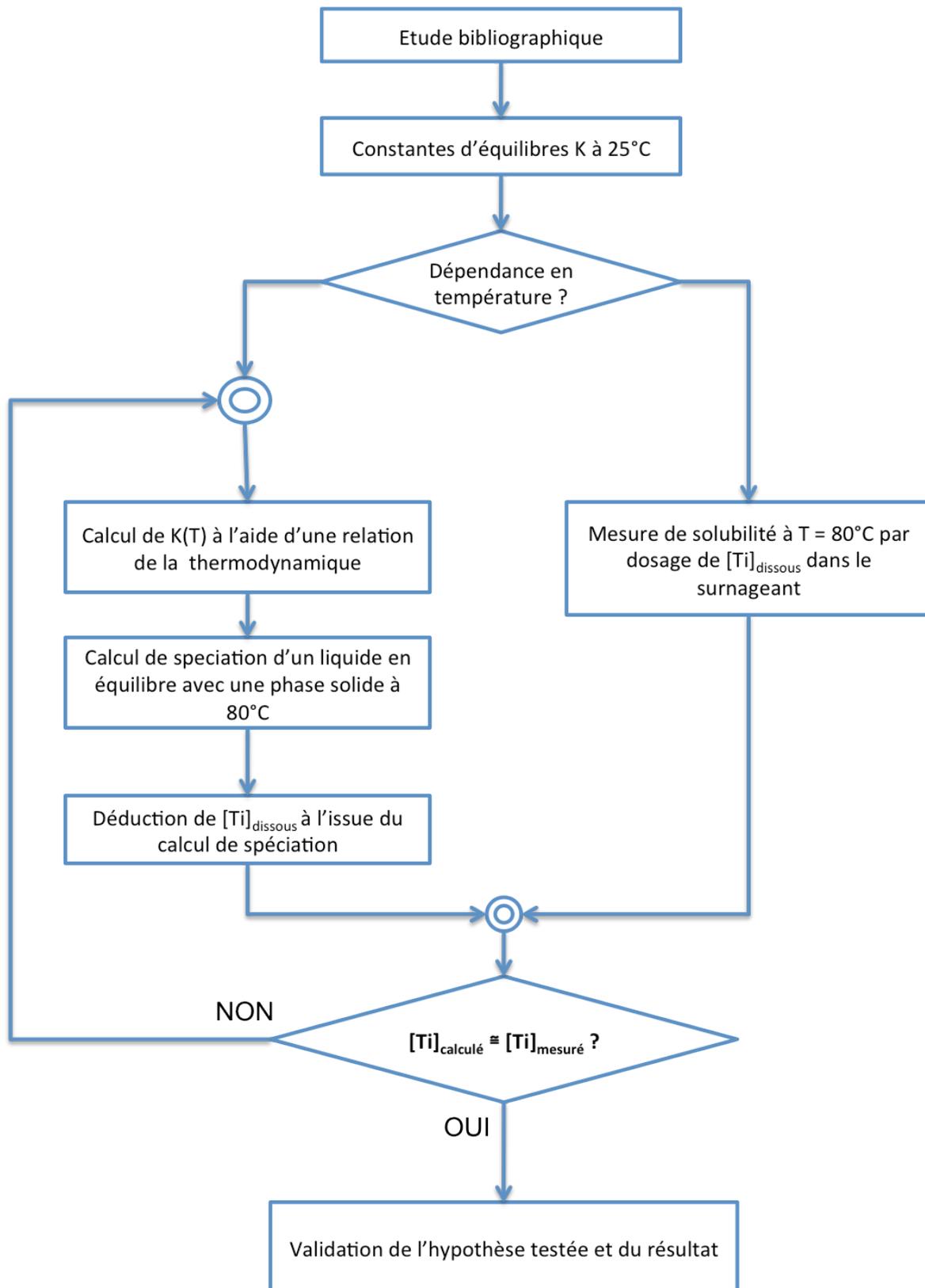


Figure 2-03.

Schéma de la démarche réalisée pour déterminer la dépendance en température des équilibres de solubilité et d'hydrolyse

L'hypothèse « simple » consistant à considérer ΔC_p constants avec la température est décrite par Ziemniak [44] qui rappelle les relations de base de la thermodynamique :

$$\Delta rG = -RTLnK \quad (2.1)$$

$$\Delta rG = \Delta rH - T\Delta rS \quad (2.2)$$

En intégrant les relations suivantes entre T_0 (298 K) et une température T_1 :

$$\Delta rH(T) = \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p dT \quad (2.3)$$

$$\Delta rS(T) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.4)$$

La relation (2.5) est alors obtenue :

$$\Delta rG(T) = A - B \times T - \Delta C_p T \ln T \quad (2.5)$$

Avec :

$$A = \Delta rH_{(298K)} - 298\Delta C_p$$

$$B = \Delta rS_{(298K)} - (1 + \ln 298)\Delta C_p$$

La connaissance de $\Delta rH(298)$, $\Delta rS(298)$, et ΔC_p permet donc de calculer $\Delta rG(T)$ à chaque température et d'en déduire la constante de réaction associée.

Helgeson [45] propose une approche plus élaborée de la thermodynamique pour déterminer la dépendance des constantes d'équilibre avec la température. Dans l'expression du logarithme décimal de la constante d'équilibre, cet auteur tient compte de la contribution électrostatique de l'entropie de réaction. Celle-ci est définie par les interactions électrostatiques entre les molécules du solvant et les espèces impliquées dans la réaction considérée. Dans l'expression du $\log K$ définie ci-dessous, la contribution électrostatique de l'entropie est représentée par le terme placé entre crochets et fait intervenir les paramètres Θ , Ω , a , b et c qui sont spécifiques au solvant utilisé, en l'occurrence l'eau. La température de référence choisie, notée Tr , est la température ambiante (298 K).

$$\text{Log}K_T = \frac{\Delta rS_{Tr}^\circ}{2,303RT} \left[Tr - \frac{\Theta}{\Omega} \left(1 - \exp \left[\exp(b + aT) - c + \frac{T - Tr}{\Theta} \right] \right) \right] - \frac{\Delta rH_{Tr}^\circ}{2,303RT} \quad (2.6)$$

Avec ΔrS_{Tr}° et ΔrH_{Tr}° étant les entropies et enthalpies de réaction à la température de référence Tr . Les valeurs des paramètres Θ , Ω , a, b et c pour une réaction en phase aqueuse sont données dans le tableau ci-dessous :

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
Θ	219
Ω	1,00322
a	0,01875
b	-12,741
c	$7,84.10^{-4}$

Tableau 2-06.

Paramètres utilisés pour rendre compte des interactions électrostatiques avec l'eau [45]

2.1.1.2.2 Mesures de solubilité et détermination de la dépendance en température

Le but de ce paragraphe est double : il doit non seulement permettre de choisir les constantes d'équilibre du système Ti(IV)-H₂O mais aussi de déterminer la meilleure hypothèse pour prédire la dépendance en température des constantes.

L'état de l'art ayant mis en évidence une incohérence entre la valeur de la solubilité de la phase anatase à température ambiante donnée par Schmidt[46] et celle calculée d'après les données de Testino[42], la première étape est donc la détermination expérimentale de cette solubilité à 25°C.

Ensuite, des mesures de solubilité effectuées à une température différente de l'ambiante et comparées à un calcul de spéciation doivent permettre de choisir la meilleure méthode permettant d'évaluer la dépendance en température des équilibres en solution et de la solubilité des phases anatase et rutile. En d'autres termes, ces mesures doivent déterminer la nécessité ou non d'utiliser la méthode élaborée par Helgeson. [45]

2.1.1.2.2.1 Détermination de la solubilité de la phase anatase à 25°C

Des particules de TiO₂ anatase (1g) synthétisées par thermohydrolyse sont mises en suspension dans 100 ml d'une solution d'acide perchlorique (1 mol.l⁻¹), qui n'apporte aucun anion complexant. Le récipient est un pot en plastique fermé pendant toute la durée de la mesure, et la suspension est laissée sous agitation plusieurs jours.

Un prélèvement effectué au bout de 14 jours est centrifugé puis filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre (0,2 µm). Le filtrat est ensuite dilué avec un excès d'eau oxygéné et une solution d'acide sulfurique dilué et le titane est ainsi dosé par spectroscopie UV-Visible, suivant la méthode décrite dans l'annexe A.

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l⁻¹)</i>
14 jours	5,04.10 ⁻³ (± 0,07)

Tableau 2-07.

Résultats des dosages du titane dans les surnageants

Les résultats des dosages indiquent que maintenir l'agitation pendant 2 semaines est suffisant pour obtenir l'équilibre thermodynamique.

L'état de l'art ayant montré que dans ces conditions d'acidité, il y a prédominance de l'espèce $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$, le calcul de la constante de solubilité est effectué suivant l'équilibre $\text{TiO}_2 (\text{anatase}) + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$.

L'expression de la constante d'équilibre de solubilité s'écrit donc :

$$K_s = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.7)$$

Les concentrations en titane mesurées dans les surnageants sont très faibles par rapport à la concentration initiale en H^+ . Il en résulte donc que la consommation des ions H^+ est très faible par rapport à leur concentration de départ (1 mol.l⁻¹), celle-ci est donc considérée comme constante au cours de la mesure.

La valeur du K_s peut alors être directement déduite de la concentration en titane du surnageant : $\log K_s = -2,30$ valeur proche de celle (-2,46) calculée à l'aide des données thermodynamiques présentées dans le tableau 2-04 ci-dessus.

On considérera par conséquent que ces données peuvent être et seront utilisées afin de calculer les grandeurs thermodynamiques de chacune des réactions étudiées.

2.1.1.2.2 Dépendance en température des constantes de solubilité et d'hydrolyse : validation de la méthode à utiliser

Afin de faire un choix parmi les deux hypothèses thermodynamiques présentées précédemment, une expérience de solubilité de l'oxyde de titane est réalisée dans les

conditions suivantes : 0,5 g de particules d'oxydes sont mises en suspension dans une solution d'acide perchlorique à 0,5 mol.l⁻¹. Le mélange est ainsi agité plusieurs jours à 80°C dans un réacteur double enveloppe chauffé par de l'huile et surmonté d'un réfrigérant de sorte à maintenir le volume total constant, et l'agitation est maintenue plusieurs jours.

Bien que les synthèses de particules soient réalisées à 120°C, il n'a pas été possible au laboratoire de réaliser de mesure de solubilité à cette température. En effet, aucun équipement à notre disposition ne permettait de faire des prélèvements dans une solution chauffée à 120°C et sous pression. Le choix de faire ces mesures à 80°C permet donc de s'affranchir de cet obstacle en considérant que les extrapolations présentées ici resteront valables à 120°C.

Pour réaliser le dosage du titane, un prélèvement de la suspension est centrifugé puis filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre (0,2 µm). De l'eau oxygénée est ajoutée au filtrat et le titane dans la solution jaune est alors dosée par spectroscopie UV-Visible. Les résultats des dosages indiquent que maintenir l'agitation pendant 3 semaines suffit à atteindre l'équilibre.

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l⁻¹)</i>
20 jours	3,02.10 ⁻⁴
21 jours	3,35.10 ⁻⁴
22 jours	3,16.10 ⁻⁴
28 jours	3,14.10 ⁻⁴

Tableau 2-08.

Concentration en titane mesurée dans chaque prélèvement effectué

Le résultat de la mesure de solubilité consiste donc en une concentration apparente du titane dissous dans le surnageant, celle-ci est ici évaluée à 3,25.10⁻⁴ mol.l⁻¹ (± 0,3.10⁻⁴). Cette concentration est alors comparée à celle obtenue par des simulations de la spéciation du titane à l'aide des données et des modèles présentés précédemment.

Les simulations sont réalisées à l'aide d'un programme, élaboré au laboratoire, calculant la spéciation d'une solution en faisant l'hypothèse d'une solution idéale. Les conditions décrites dans le fichier d'entrée sont les conditions de départ des mesures de solubilité :

- Concentrations initiales : [Ti] = 0 mol.l⁻¹ ; [H⁺] = 0,5 mol.l⁻¹ ; [ClO₄⁻] = 0,5 mol.l⁻¹.
- Présence d'un solide : TiO₂ (anatase)

Le but de ces simulation est d'évaluer la spéciation de la suspension à l'équilibre thermodynamique : la somme des concentrations des différentes espèces du titane est alors

comparée à la valeur expérimentale. Les équilibres et constantes utilisées ainsi que les résultats sont rassemblés dans les tableaux 2-09 et 2-10 ci-dessous.

<i>Equilibre</i>	<i>logK(80°C)</i>	
	<i>Approche Ziemniak</i> [44]	<i>Approche Helgeson</i> [45]
$[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}^+$	2,83	3,49
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ + \text{H}^+$	-1,61	-1,19
$[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{H}^+$	-2,11	-3,26
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	-3,6	-2,92
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-12,66	-12,60

Tableau 2-09.

Logarithmes décimaux des constantes d'équilibres calculés à 80°C suivant les deux méthodes présentées précédemment et à partir des données thermodynamiques du tableau 2-03.

<i>Espèces</i>	<i>Approche Ziemniak</i> [44]	<i>Approche Helgeson</i> [45]	<i>Mesure de solubilité</i>
$[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$	4,64E-08	4,84E-08	
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	6,28E-05	3,00E-04	
$[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$	3,08E-06	3,88E-05	
$[\text{Ti}(\text{OH})_4]$	4,79E-08	4,27E-08	
[Ti] totale	6,59E-05	3,39E-04	

Tableau 2-10.

Spéciation d'une solution d'acide perchlorique 0,5 mol.l⁻¹ en équilibre avec TiO₂ à 80°C. Les concentrations des différentes espèces sont données en mol.l⁻¹.

Le tableau 2-10 permet de comparer le résultat des simulations numériques avec celui des mesures de solubilité. Les constantes d'équilibre d'hydrolyse et de solubilité du titane calculées d'après les données thermodynamiques des différentes espèces par la méthode énoncée par Helgeson [45] donnent un résultat en concentration totale de titane proche de la valeur expérimentale. La méthode de Ziemniak [44] avec les mêmes données thermodynamiques fournit, en revanche, un résultat très différent du résultat expérimental : il y a presque un ordre de grandeur de différence.

La méthode d'Helgeson [45] est donc la méthode choisie pour évaluer la dépendance en température des équilibres mis en jeu afin de déterminer la sursaturation par rapport au TiO₂ dans les conditions de synthèse. Pour chaque réaction considérée, les grandeurs de réaction calculées et leur dépendance avec la température sont indiquées dans les tableaux 2-11 et 2-12 ci-dessous.

Réaction	$\Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ_{(298\text{ K})}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Ti ⁴⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH)] ³⁺ + H ⁺ (Kh1)	37,0	196,0
[Ti(OH)] ³⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH) ₂] ²⁺ + H ⁺ (Kh2)	5,0	79,2
[Ti(OH) ₂] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH) ₃] ⁺ (Kh3)	18,0	27,7
[Ti(OH) ₃] ⁺ + H ₂ O ↔ [Ti(OH) ₄] + H ⁺ (Kh4)	-4,0	-72,1
TiO ₂ (anatase) + 2 H ⁺ ↔ [Ti(OH) ₂] ²⁺ (Ks2)	-13,0	-90,7
TiO ₂ (anatase) + 2 H ₂ O ↔ [Ti(OH) ₄] _(aq) (Ks4)	1,0	-135,1
H ₂ O ↔ H ⁺ + OH ⁻ (Kw)	56,0	-80,7

Tableau 2-11.

Grandeurs de réaction à température ambiante

Température (°C)	Log ₁₀ Kh1	Log ₁₀ Kh2	Log ₁₀ Kh3	Log ₁₀ Kh4	Log ₁₀ Kw
25	3,75	3,26	-1,71	-3,07	-14,03
80	4,99	3,49	-1,19	-3,26	-12,60
120	5,97	3,73	-0,85	-3,47	-11,93

Tableau 2-12.

Dépendance en température des réactions en solution pour le système Ti(IV)-H₂O

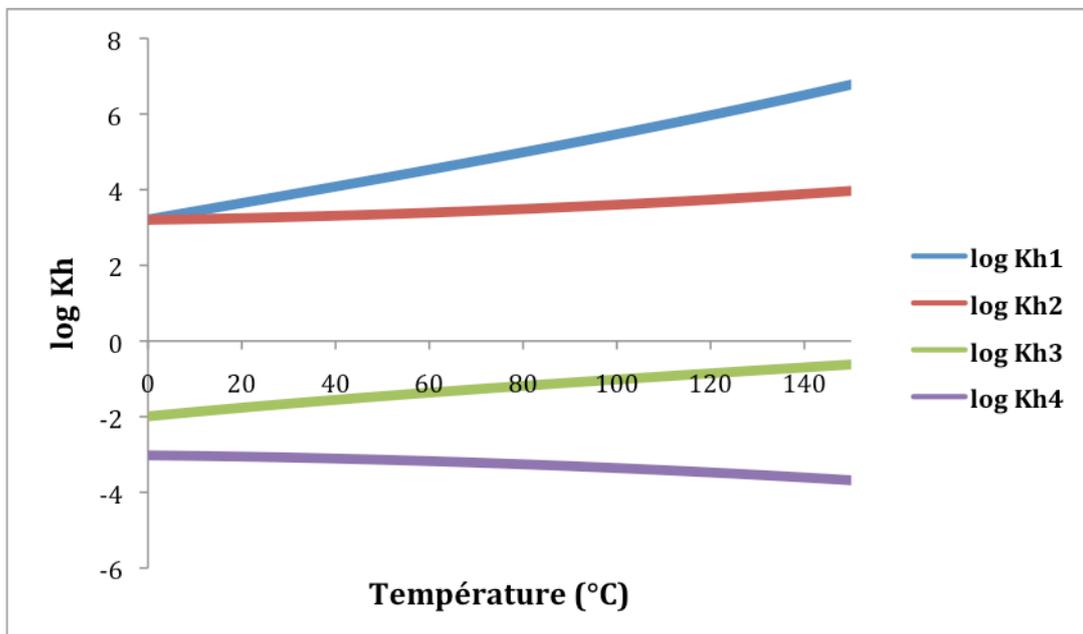


Figure 2-04.

Evolution des constantes d'hydrolyse de Ti⁴⁺ avec la température

<i>Température (°C)</i>	<i>Log₁₀ Ks2</i>	<i>Log₁₀ Ks4</i>
25	-2,46	-7,23
80	-2,92	-7,36
120	-3,31	-7,64

Tableau 2-13.

Dépendance en température des équilibres de solubilité du TiO₂ anatase

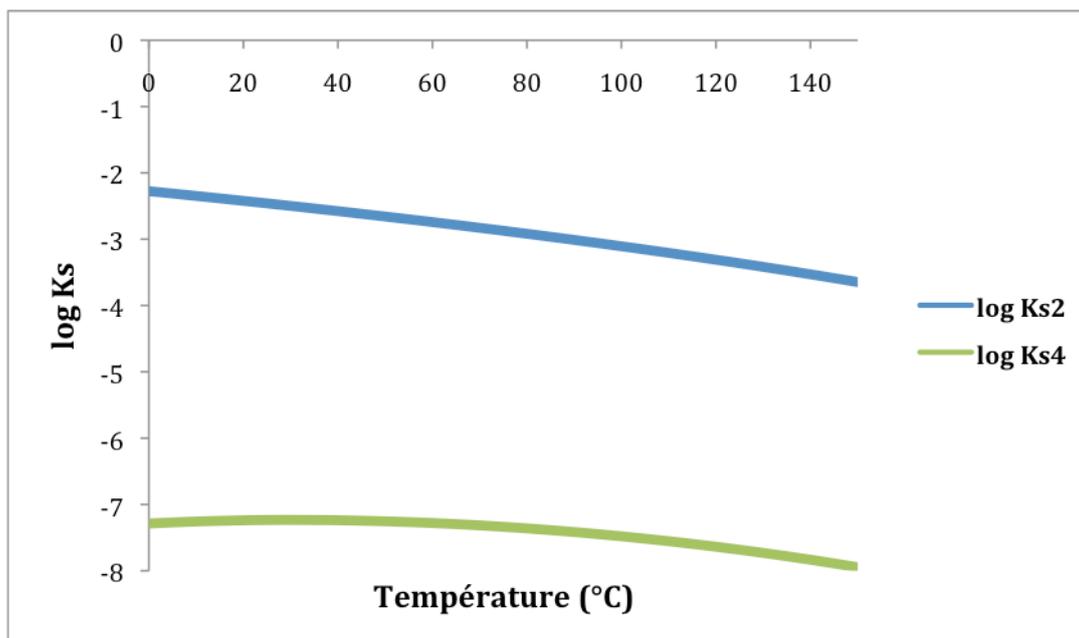


Figure 2-05.

Evolution de la solubilité de la phase anatase avec la température.

Le calcul de la dépendance en température montre une diminution de la solubilité de l'anatase avec l'augmentation de la température. Les constantes d'hydrolyse, hormis la première, varient peu avec la température ce qui ne remet pas en cause la prédominance à pH acide de l'espèce $Ti(OH)_2^{2+}$.

2.1.1.2.2.3 Solubilité de la phase rutile

La phase rutile fait partie, avec l'anatase, des phases obtenues dans les synthèses décrites dans le chapitre 3. Elle est observée lors de la coprécipitation avec l'étain et la connaissance de sa solubilité est donc nécessaire pour comprendre et modéliser cette coprécipitation.

Du fait de la plus faible solubilité du rutile, aucune de nos mesures de solubilité n'a fourni de données car la concentration en titane dissous était inférieure à la limite de détection du spectromètre UV-Visible. Certains travaux issus de la littérature fournissent toutefois des

données permettant de connaître la solubilité de la phase rutile ainsi que des données thermodynamiques permettant d'évaluer sa dépendance avec la température.

L'étude de Ziemniak et al. [41] consiste en la réalisation de mesures de solubilité dont le principe est semblable à celles décrites précédemment. Les essais sont néanmoins réalisés en milieu neutre et alcalin et non en milieu acide, mais ces auteurs déterminent la solubilité du rutile par rapport à l'espèce aqueuse $Ti(OH)_4$:



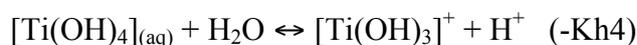
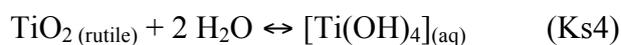
Par ailleurs, des données thermodynamiques proches de celles présentées précédemment ont été publiées et aboutissent aux grandeurs de réaction suivantes concernant l'équilibre de solubilité :

$TiO_2 \text{ (rutile)} + 2 H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4]_{(aq)}$	
$\Delta_r H^\circ_{(298 K)} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	1,42
$\Delta_r S^\circ_{(298 K)} \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	-168,73

Tableau 2-14.

Grandeurs de réaction pour la solubilité de la phase rutile à 298 K et à pH neutre, d'après tables JANAF [47]

A l'aide des ces grandeurs thermodynamiques, la dépendance de cet équilibre avec la température de cet équilibre peut être déterminée suivant la même démarche que dans le paragraphe précédent. Le but de ce paragraphe est de déterminer la solubilité du rutile en milieu acide et pour différentes températures. Il s'agit ainsi de déterminer la constante d'équilibre K_{s2} de la réaction $TiO_2 \text{ (rutile)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}_{(aq)}$ à l'aide du schéma réactionnel suivant :



Il en résulte que pour chaque température donnée, l'équilibre de solubilité de la phase rutile en milieu acide se calcul suivant la relation :

$$\log_{10} K_{s2} = \log_{10} K_{s4} - \log_{10} K_{h4} - \log_{10} K_{h3}$$

Les résultats calculés sont rassemblés dans le tableau 2-15 suivant, et la dépendance avec la température est montrée sur la figure 2-06 :

<i>Température (°C)</i>	<i>Log₁₀ Ks4</i>	<i>Log₁₀ Ks2</i>
25	-9,06	-4,29
80	-9,22	-4,77
120	-9,60	-5,26

Tableau 2-15.

Dépendance en température des équilibres de solubilité de la phase rutile

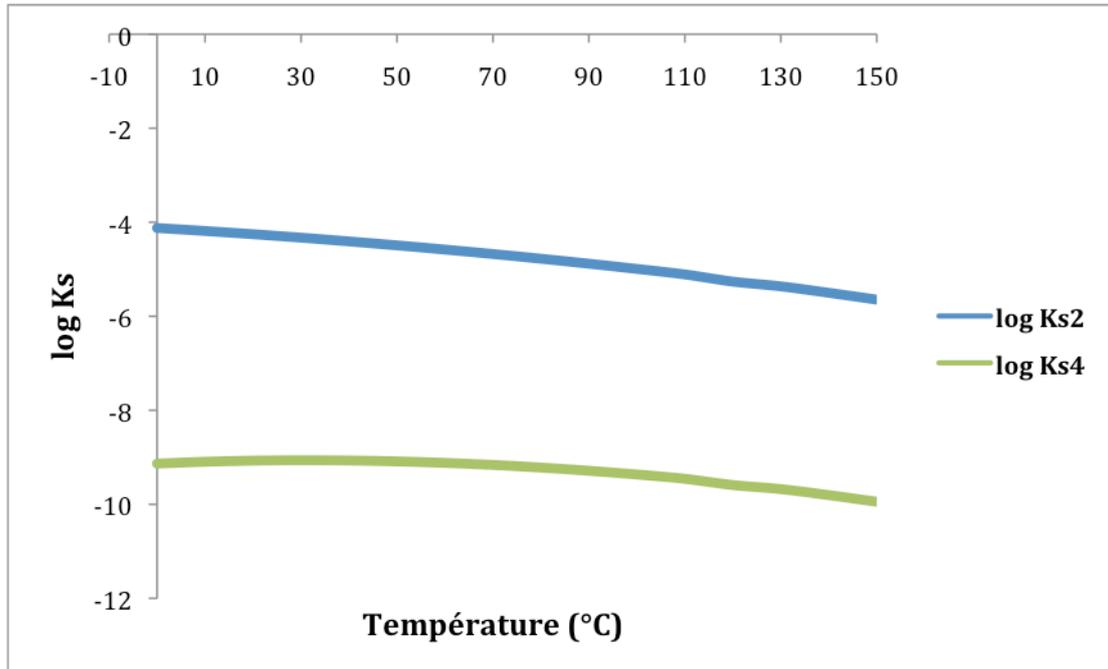


Figure 2-06.

Evolution de la solubilité de la phase rutile avec la température

L'analyse bibliographique permet donc non seulement de connaître la solubilité de la phase rutile mais également son évolution avec la température. Bien que cette phase soit moins soluble que l'anatase, il apparaît sur la figure 2-06 que son évolution en température est similaire.

La validation de l'extrapolation envisagée aboutit ainsi à l'évaluation de constantes d'équilibres d'hydrolyse et de solubilité qui vont être utilisées par la suite pour connaître la spéciation des solutions lors de la synthèse des particules.

Par ailleurs, cette méthode et le jeu de constantes qui en résulte sont aussi utilisés dans le paragraphe suivant pour déterminer l'évolution avec la température des constantes de complexation des ions HSO_4^- , SO_4^{2-} , et Cl^- .

2.1.2 Complexation du titane

Le paragraphe précédent a permis d'établir l'ensemble des données thermodynamiques ainsi que des équilibres chimiques caractérisant le système Ti(IV)-H₂O. Il a permis également de déterminer la dépendance en température de tous ces équilibres et de mettre en évidence qu'en milieu acide, il y a prédominance de l'espèce [Ti(OH)₂]²⁺.

Dans les expériences de précipitation, la poudre commerciale utilisée pour la préparation de solutions acides de titane contient des ions sulfates, tandis que la poudre utilisée pour les solutions d'étain contient des ions chlorures. Il apparaît donc nécessaire, afin de connaître la spéciation de ces solutions, d'étudier la complexation du titane par ces ligands. La démarche utilisée est similaire à celle du paragraphe précédent : après un état de l'art rassemblant des données déterminées à température ambiante, des mesures de solubilité à une température plus élevée du même type que celles déjà décrites sont réalisées et comparées aux valeurs issues du calcul de spéciation.

2.1.2.1 Complexation par les ions HSO₄⁻ et SO₄²⁻

2.1.2.1.1 Etat de l'art

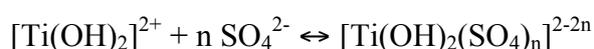
La complexation par les ions HSO₄⁻ et SO₄²⁻ a d'abord été étudiée par Nabivanets[48] et Babko[49]. Leurs constantes ont été déterminées par chromatographie échangeuse d'ions puis extraction par échange d'ions et leurs travaux sont notamment cités par Sole et al.[50], ces derniers citent également les travaux de Beukenkamp et al.[51] dont la démarche consiste aussi à étudier la spéciation du Ti(IV) en milieu sulfurique par chromatographie échangeuse d'ions. Sole et al.[50] estiment que les résultats de Beukenkamp représentent mieux le système Ti(IV)-H₂O-H₂SO₄ que celle de Nabivanets[48], mais sans fournir les valeurs de leurs constantes et sans évoquer la fiabilité des travaux de Babko et al.[49]

L'étude menée par Baillon[52] a consisté, quant à elle, à déterminer la spéciation de Ti(IV) dans H₂SO₄ par spectroscopie Raman. Cette étude a été réalisée à 25°C pour des teneurs en Ti(IV) comprises entre 0 et 4,01 mol/l et des titres en H₂SO₄ compris entre 1,98 et 6,17 mol/l. L'ion [Ti(OH)₂(H₂O)₄]²⁺ est considéré ici comme étant l'espèce dominante en solution. Lorsque le Ti(IV) est mis en solution d'acide sulfurique, l'observation de spectres Raman montre l'apparition d'un pic à 1010 cm⁻¹ situé entre un pic de l'ion SO₄²⁻ (980 cm⁻¹) et un pic de l'ion HSO₄⁻ (1050 cm⁻¹). Par variation de [Ti(IV)] et observation des spectres, ce pic est attribué au complexe de Ti(IV) avec SO₄²⁻ et/ou HSO₄⁻. Les concentrations de

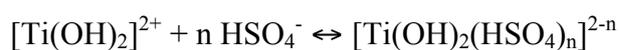
chaque espèce sont déterminées par bilan matière, permettant l'évaluation des constantes de complexation de chaque espèce présentée dans le tableau 2-16.

Szilágyi[53] a également étudié la spéciation de Ti(IV) en milieu sulfate par spectroscopie Raman. Deux pics attribués au titane complexé ont ainsi été relevés (995 et 1009 cm^{-1}) : selon cette étude, le pic obtenu à 995 cm^{-1} correspond au complexe $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, et celui à 1009 cm^{-1} correspond au complexe TiOSO_4 . Ces derniers réfutent la possibilité de complexer l'ion HSO_4^- par $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$.

Le tableau 2-16 ci-dessous rassemble les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre de complexation trouvées dans la littérature, ils correspondent aux schémas réactionnels suivant :



$$\beta_n^{\text{SO}_4} = \frac{\left[\left(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_n \right)^{2-2n} \right]}{\left[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} \right] \times \left[\text{SO}_4^{2-} \right]^n} \quad (2.8)$$



$$\beta_n^{\text{HSO}_4} = \frac{\left[\left(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_n \right)^{2-n} \right]}{\left[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} \right] \times \left[\text{HSO}_4^- \right]^n} \quad (2.9)$$

<i>Réactions</i>		<i>Nabivanets</i> [48]	<i>Babko</i> [49]	<i>Baillon</i> [52]	<i>Szilágyi</i> [53]	
SO_4^{2-}	$\log \beta_1^{\text{SO}_4}$	2,40	2,23	0,53	0,85 (a)	0,99 (b)
	$\log \beta_2^{\text{SO}_4}$	3,60	4,12	1,08	0,68 (a)	0,97 (b)
	$\log \beta_3^{\text{SO}_4}$	/	4,25	/	/	/
HSO_4^-	$\log \beta_1^{\text{HSO}_4}$	2,15	/	0,04	/	/
	$\log \beta_2^{\text{HSO}_4}$	/	/	-0,04	/	/

Tableau 2-16.

Logarithmes décimaux des constants de complexation des ions HSO_4^- et SO_4^{2-} à 25°C. Szilágyi et al.

[53] propose deux groupes de constantes par ajout de (a) Na_2SO_4 (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Il apparaît d'après l'analyse de la littérature qu'il n'y a aucun consensus sur ces réactions de complexation. Non seulement il y a des disparités entre les valeurs présentées mais en plus, la complexation de l'ion HSO_4^- est même écartée dans certaines études. Afin de déterminer le groupe de constantes représentant au mieux le système Ti(IV)- H_2O - H_2SO_4 , chaque

dépendance en température est calculée puis le calcul de spéciation correspondant est confronté à une mesure de solubilité. Cette démarche est présentée dans le paragraphe suivant.

2.1.2.1.2 *Dépendance en température de la complexation des ligands HSO_4^- et SO_4^{2-} par l'ion $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$*

2.1.2.1.2.1 *Présentation de la démarche*

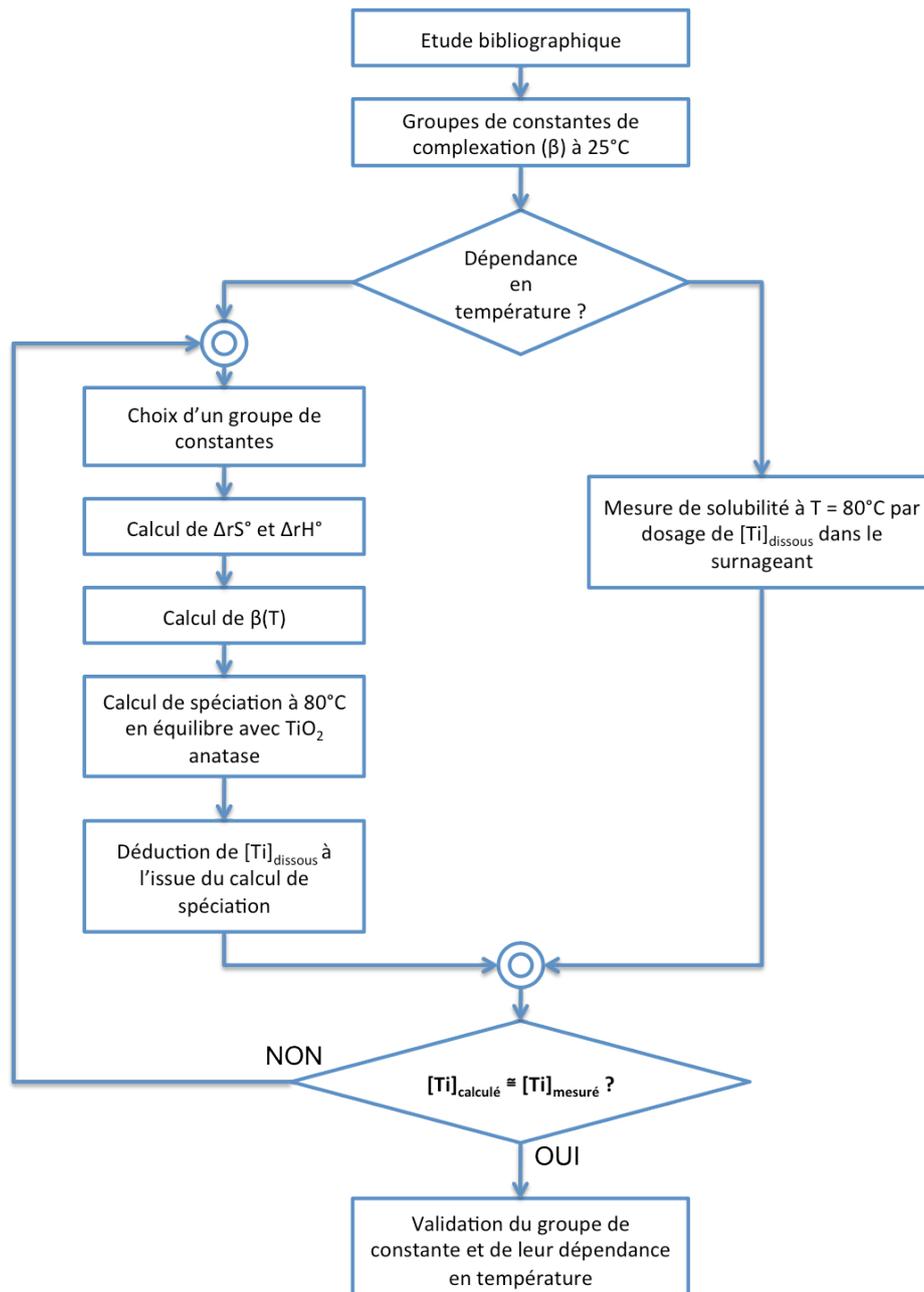


Figure 2-07.

Schéma de la démarche effectuée pour déterminer la dépendance en température des constantes de complexation du titane par les ions HSO_4^- et SO_4^{2-}

La dépendance en température sera évaluée en utilisant la méthode de Helgeson [45], comme précédemment. La connaissance de Δ_rH° et Δ_rS° à 298K est donc nécessaire. Aucune donnée thermodynamique concernant les complexes formés par ces espèces n'a été trouvée dans la littérature. Jackson et al.[54] proposent néanmoins une méthode permettant d'estimer l'entropie standard de formation de ces complexes. A partir de données expérimentales issues de la littérature, ils estiment l'entropie de formation d'un complexe $MX_n^{(m-n)+}$ à partir de celle du métal non complexé M^{m+} par la relation suivante :

$$S^\circ_{MX_n^{(m-n)+}} = nb_{X^-} + S^\circ_{M^{m+}} \quad (2.10)$$

$$b_{X^-} = 44,2 - \frac{40,2}{r_{X^-}} \quad (2.11)$$

r_{X^-} étant le rayon cristallographique du ligand (Å)

Les valeurs d'entropie obtenues par ces relations sont en cal.mol^{-1} et sont donc être converties en J.mol^{-1} .

Le tableau 2-17 ci-dessous présente les valeurs d'entropie standard de formation calculées pour les différents complexes envisagés à partir de celle de l'espèce $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$, le rayon ionique utilisé pour les deux anions est pris à 1,49 Å.

<i>Complexe</i>	<i>S° (J.mol⁻¹.K⁻¹)</i>
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	-40,8
H ₂ O	70
HSO ₄ ⁻	131,8
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+$	31,2
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2]$	103,2
SO ₄ ²⁻	20,1
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	31,2
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	103,2
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	175,1

Tableau 2-17.

Entropies de formation des complexes à 298 K calculées à partir des entropies des espèces non complexées par les relations (2.10) et (2.11)

A partir de ces valeurs d'entropie de formation, les entropies standard de complexation sont calculées à 298 K et sont rassemblées dans le tableau 2-18 ci-dessous :

<i>Réaction</i>	<i>ΔrS° (J.mol⁻¹.K⁻¹)</i>
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+ + \text{H}_2\text{O}$	10,18
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$	20,36
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)] + \text{H}_2\text{O}$	121,88
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	243,76
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3]^{4-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	365,64

Tableau 2-18.

Entropies de complexation à 298 K calculées d'après les valeurs du tableau 2-17.

Aucune méthode ne permettant de calculer directement ΔrH° à 298K, cette dernière est donc déduite de ΔrG° (et donc de K) et de ΔrS° précédemment calculé, à partir de la relation suivante avec T = 298 K:

$$\Delta rH^\circ = T\Delta rS^\circ - 2,303RT \log K \quad (2.12)$$

Il est donc nécessaire de disposer de la valeur des constantes de réactions. Nous avons vu précédemment que plusieurs jeux de constantes étaient disponibles dans la littérature. Plusieurs valeurs de ΔrH° peuvent donc être estimées.

Comme les données thermodynamiques ainsi calculées correspondent à un état de référence où la température est de 298K, la dernière étape du calcul de constantes consiste à injecter ces données dans le modèle de Helgeson testé au paragraphe précédent permettant d'obtenir un jeu de constantes à 80°C.

Le tableau 2-19 présente les valeurs de ΔrH° obtenue, ainsi que les valeurs des constantes de complexations à 80°C évaluées par la méthode de Helgeson. [45]

<i>Auteur</i>	<i>Réaction</i>	ΔrH° (kJ.mol ⁻¹)	$\text{Log } \beta_n$ (25°C)	$\text{Log } \beta_n$ (80°C)
Nabivanet [48]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+$	-9,23	2,15	1,91
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	22,6	2,40	3,16
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	52,1	3,60	5,30
Babko [49]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	23,6	2,23	3,01
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	49,1	4,12	5,74
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	84,7	4,25	6,98
Baillon [52]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+$	28,1	0,04	0,13
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2]$	63,0	-0,04	0,16
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	33,3	0,53	1,58
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	66,5	1,08	3,17
Szilágyi (A) [53]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	31,5	0,85	1,85
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	68,8	0,68	2,84
Szilágyi (B) [53]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	30,7	0,99	1,97
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	67,1	0,97	3,08
	$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$		-1,98	-2,71

Tableau 2-19.

Tableau récapitulatif des enthalpies de complexation à 25°C calculées d'après la relation (2.12). Les logarithmes décimaux des constantes à 80°C ont été calculés par la relation (2.6)

Les constantes de complexation ainsi calculées vont être testées de la même manière que pour la validation du modèle thermodynamique au paragraphe précédent : La spéciation d'une solution acide en équilibre avec une phase solide TiO₂ va être calculée par simulation numérique.

Les paramètres fournis dans le fichier d'entrée sont les suivants :

- Constantes d'hydrolyse et de solubilité du titane à 80°C obtenues par la méthode de Helgeson. (cf. tableau 2-09)
- Constantes de complexation des ions HSO₄⁻ et SO₄²⁻ calculées à 80°C (tableau 2-19) à partir de chaque groupe de constantes présenté dans le tableau 2-16.
- Concentrations initiales : [Ti] = 0 mol.l⁻¹ ; [H⁺] = 0,5 mol.l⁻¹ ; [HSO₄⁻] = 0,5 mol.l⁻¹
- Présence d'un solide : TiO₂ (anatase)

Les résultats des simulations sont ensuite comparés aux résultats de mesures de solubilité décrits ci-après et permettront de choisir les jeux de constantes de complexation à utiliser par la suite.

2.1.2.1.2.2 Détermination expérimentale de la dépendance en température

Le mode opératoire est similaire à celui décrit en présence d'acide perchlorique, en remplaçant cet acide par de l'acide sulfurique : 0,5 g de particules d'oxydes sont mises en suspension dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol/l. Le mélange est ainsi agité plusieurs jours à 80°C dans un réacteur double enveloppe chauffé par de l'huile et surmonté d'un réfrigérant. L'agitation est maintenue pendant 3 semaines. Pour réaliser le dosage du titane, un prélèvement de la suspension est centrifugé puis filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre (0,2 µm). De l'eau oxygénée est ajoutée au filtrat et le titane dans la solution jaune est alors dosée par spectroscopie UV-Visible.

Les résultats des mesures de solubilité sont rassemblés dans le tableau 2-20 :

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l⁻¹)</i>
17 jours	6,08.10 ⁻⁴
20 jours	7,29.10 ⁻⁴
21 jours	6,86.10 ⁻⁴

Tableau 2-20.

Concentration en titane mesurée dans chaque prélèvement effectué

Les mesures de solubilité effectuées indiquent une concentration en titane dissous d'environ 7,1.10⁻⁴ (±0,3.10⁻⁴) mol.l⁻¹. Cette valeur est alors comparée aux calculs de spéciation effectués avec les constantes proposées par les différents auteurs et ces résultats sont présentés dans le tableau 2-21.

<i>Espèces</i>	<i>Nabivanet</i> [48]	<i>Babko</i> [49]	<i>Baillon</i> [52]	<i>Szilagy</i> [53] <i>A</i>	<i>Szilagy</i> [53] <i>B</i>	<i>Mesures de solubilité</i>
[Ti(OH)] ³⁺	4,84E-08	4,88E-08	4,88E-08	4,90E-08	4,90E-08	
[Ti(OH) ₂] ²⁺	3,00E-04	3,01E-04	3,01E-04	3,02E-04	3,02E-04	
[Ti(OH) ₃] ⁺	3,88E-05	3,89E-05	3,89E-05	3,89E-05	3,89E-05	
[Ti(OH) ₄]	4,27E-08	4,27E-08	4,27E-08	4,27E-08	4,27E-08	
[Ti(OH) ₂ (HSO ₄)] ⁺	1,01E-03	/	2,01E-04	/	/	
[Ti(OH) ₂ (HSO ₄) ₂]	/	/	1,07E-04	/	/	
[Ti(OH) ₂ (SO ₄)]	1,38E-05	6,05E-04	2,23E-05	4,16E-05	5,45E-05	
[Ti(OH) ₂ (SO ₄) ₂] ²⁻	2,29E-07	6,26E-04	1,71E-06	7,87E-07	1,38E-06	
[Ti(OH) ₂ (SO ₄) ₃] ⁴⁻	/	5,77E-06	/	/	/	
[Ti] totale	1,36E-03	1,58E-03	6,72E-04	3,83E-04	3,97E-04	7,1E-04 (± 0,3E-04)

Tableau 2-21.

Spéciation d'une solution d'acide sulfurique 0,5 mol.l⁻¹ en équilibre avec TiO₂ à 80°C. Les concentrations des différentes espèces sont données en mol.l⁻¹.

Les résultats présentés dans le tableau 2-21 permettent d'exclure les jeux de constantes de complexation proposés par Nabivanet et Babko puisque la concentration totale calculée en titane dissous est très différente de celle mesurée expérimentalement (deux fois plus élevée environ). En outre, la barre d'erreur de la mesure ne permet pas d'inclure les deux groupes de constantes proposés par Szilágyi. Seules les constantes de Baillon recalculées à 80°C fournissent un résultat en accord avec les mesures de solubilité effectuées, il apparaît donc nécessaire de prendre en compte la complexation de l'ion HSO_4^- . Les conclusions et résultats issus de l'étude de Baillon seront utilisés par la suite.

A l'aide des enthalpies et entropies de réaction de complexation étudiées, leur dépendance en température peut ainsi être déterminée et présentée dans le tableau 2-22 et dans la figure 2-08 :

Température (°C)	HSO_4^-		SO_4^{2-}	
	$\text{Log}_{10} \beta_1$	$\text{Log}_{10} \beta_2$	$\text{Log}_{10} \beta_1$	$\text{Log}_{10} \beta_2$
25	0,04	-0,04	0,53	1,08
80	0,13	0,15	1,58	3,17
120	0,19	0,29	2,34	4,70

Tableau 2-22.

Constantes de complexation des ligands HSO_4^- et SO_4^{2-} par $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ et leur dépendance avec la température

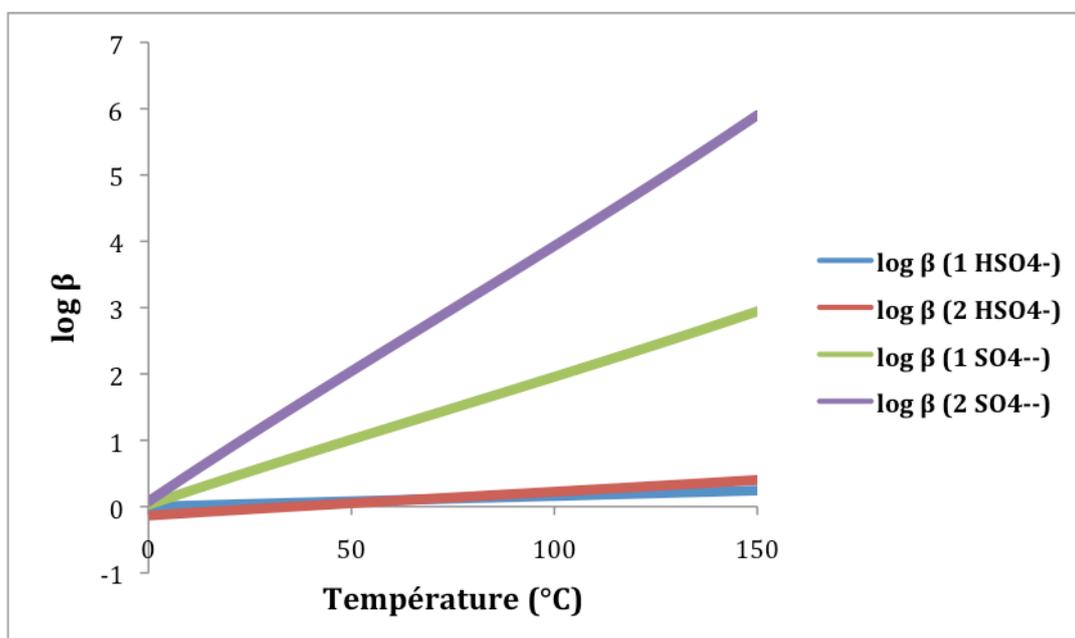


Figure 2-08.

Evolution des constantes de complexation de l'espèce $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ par les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} .

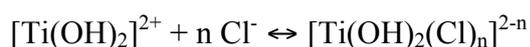
L'évolution en température ainsi déterminée apparaît modérée pour la complexation par les ions HSO_4^- tandis qu'elle est beaucoup plus prononcée lorsqu'elle implique les ions SO_4^{2-} .

2.1.2.2 Complexation de l'ion Cl^-

2.1.2.2.1 Etat de l'art

Kelsall et Robbins [55] donnent des constantes de complexation de l'ion TiO^{2+} par les ions Cl^- en citant les travaux de Nabivanets et al. [56]. Selon eux, les espèces chlorées prédominent par rapport aux espèces hydroxyles à $\text{pH} < 0$ et pour des concentrations en Cl^- comprises entre 1 et 5 mol/l. Ces études montrent la faible stabilité des complexes à 1 et 2 Cl^- , tandis que les complexes à 3 et 4 Cl^- n'apparaissent que pour des concentrations en chlorures supérieures à 7 mol/l. Szilágyi et al. [57] ont cherché à étudier la spéciation de Ti(IV) en milieu acide en présence d'ions Cl^- : les auteurs partent d'une solution de nitrate de titane dans l'acide nitrique et ajoutent du chlorure de sodium de façon à avoir plusieurs rapports $[\text{Cl}^-]/[\text{Ti}]$ différents. Chaque solution est alors caractérisée par spectroscopie UV-Visible : l'évolution d'un pic à 342 nm est observée en fonction de la quantité de chlorures introduite et les auteurs en déduisent qu'il s'agit du complexe à 2 chlorures dont la constante de complexation est $\log \beta_2 = 1,11 \pm 0,03$.

Le tableau 2-23 rassemble les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre de complexation de l'ion Cl^- trouvées dans la littérature, ils correspondent au schéma réactionnel suivant :



$$\beta_n = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Cl})_n]^{2-n}}{[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} \times [\text{Cl}^-]^n} \quad (2.13)$$

<i>Equilibre</i>	<i>Nabivanets</i> [56]	<i>Szilágyi</i> [57]
$\log \beta_1$	0,55	/
$\log \beta_2$	0,15	1,11
$\log \beta_3$	1,18	/
$\log \beta_4$	2,26	/

Tableau 2-23.

Logarithmes décimaux des constantes de complexation de l'ion Cl^- à 25°C

L'étude de Szilágyi [57] réactualise l'état de l'art concernant la complexation par les chlorures, leur travaux ont été réalisés dans des conditions proches des nôtres car ils ont étudié cette complexation avec $Ti(OH)_2^{2+}$ comme espèce prédominante et en présence d'ions sulfate. C'est donc sur la base de leurs travaux à température ambiante que va être déterminée la dépendance en température.

2.1.2.2.2 Détermination expérimentale de la dépendance en température

L'étude de Szilágyi et al. [57] ayant mis en évidence la formation du seul complexe $[Ti(OH)_2Cl_2]$, la dépendance en température est ainsi directement déduite de la mesure expérimentale de la solubilité à 80°C. De façon analogue aux précédents cas de figure, la mesure de solubilité est effectuée ici en mettant en suspension 0,5 g de particules d'anatase dans 60 ml d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.l⁻¹. Les prélèvements sont réalisés de la même manière, et le titane est dosé par spectroscopie UV-Visible :

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l⁻¹)</i>
7 jours	2,31.10 ⁻³
14 jours	2,30.10 ⁻³

Tableau 2-24.

Concentration en titane mesurée dans chaque prélèvement effectué

La concentration en titane à l'équilibre est donc d'environ 2,30.10⁻³ mol.l⁻¹. Comme cette valeur est très faible par rapport à la concentration en HCl introduite, les concentrations en H⁺ et Cl⁻ sont considérées constantes au cours de la mesure et égales à 0,5 mol.l⁻¹.

Il en résulte donc que

$$\beta_2' = \frac{[Ti]_{dissous}}{[H^+] \cdot [Cl^-]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-3}}{(0,5)^2}$$

d'où $\log \beta_2' = -1,42$

Comme $\log \beta_2 = \log \beta_2' - \log Ks2$ et $\log Ks2 = -2,92$ alors $\log \beta_2 = 1,50$ à 80°C.

La dépendance en température de la complexation de l'ion Cl⁻ par $[Ti(OH)_2]^{2+}$ est ainsi déduite par l'application de la méthode d'Helgeson :

$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$	
$\Delta_r H^\circ_{(298 \text{ K})} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	12,0
$\Delta_r S^\circ_{(298 \text{ K})} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	61,4
Température (°C)	Log₁₀ β₂
25	1,11
80	1,50
120	1,82

Tableau 2-25.

Données thermodynamiques et dépendance avec la température de l'équilibre de complexation de 2 Cl⁻ par [Ti(OH)₂]²⁺

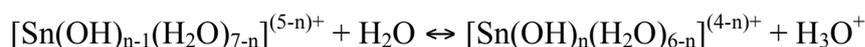
L'analyse bibliographique couplée à une mesure de solubilité permet ainsi de connaître l'évolution de la complexation de l'espèce Ti(OH)₂²⁺ par les ions chlorures. Cette donnée est nécessaire pour connaître la spéciation des solutions utilisés pour former des oxydes mixtes Ti-Sn puisque des ions chlorures sont introduits dans le milieu par la poudre commerciale SnCl₄.

2.2 Données concernant la spéciation de l'étain

2.2.1 Solubilité de SnO₂ et étude du système Sn(IV)-H₂O

2.2.1.1 Etat de l'art

Comme pour le titane, l'étain s'hydrolyse en solution du fait de sa charge importante et peut, en outre, former de nombreux complexes avec des ligands organiques et inorganiques.. Comme les synthèses réalisées dans cette thèse sont effectuées après dissolution de SnCl₄•5H₂O, seul l'état d'oxydation (+IV) est donc envisagé pour l'étude de la spéciation. L'existence des espèces hydroxydes d'étain est expérimentalement avérée et l'hydrolyse de l'ion Sn⁴⁺ se fait suivant le schéma suivant :



L'étude la plus récente portant sur la solubilité et l'hydrolyse de l'étain (IV) en milieu aqueux est celle de Rai et al. [58] : leur démarche a consisté à réaliser des mesures de solubilité de l'oxyde d'étain cassiterite à température fixée (23°C ± 2°C) et à pH contrôlé. Des prélèvements dans les suspensions sont effectués au bout de 7 à 48 jours, le surnageant est séparé par filtration et l'étain est dosé par ICP. Le résultat de leur étude, pour les pH acides, est montré sur la figure 2-09 ci-dessous : les points expérimentaux sont indiqués et

correspondent à différentes durées d'agitation et le trait plein correspond à la concentration apparente d'étain dissous en équilibre avec la phase solide. Le trait pointillé annoté [71NAZ/ANT] représente la concentration totale en étain dissous obtenue à partir des travaux de Nazarenko. [59]

Sur cette figure, c'est le logarithme décimal de la concentration en étain du surnageant qui est représenté en fonction du pH. En effet, quelle que soit la forme hydrolysée de l'ion Sn^{4+} la valeur du produit peut s'écrire de la façon suivante :

$$K_s = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_{(4-n)}^{n+}]}{[\text{H}^+]^n} \quad (2.14)$$

Cette expression peut être réécrite et une relation linéaire est obtenue :

$$\text{Log}_{10} [\text{Sn}(\text{OH})_{(4-n)}^{n+}] = \log K_s - n \times \text{pH} \quad (2.15)$$

D'après cette dernière relation, la stœchiométrie de l'hydrolyse peut ainsi être obtenue par la pente de la droite quand $\log[\text{Sn}]$ est tracé en fonction du pH puisque sa valeur correspond non seulement au nombre de H^+ consommé par mol d'étain dissous mais aussi à la charge de l'espèce hydrolysée.

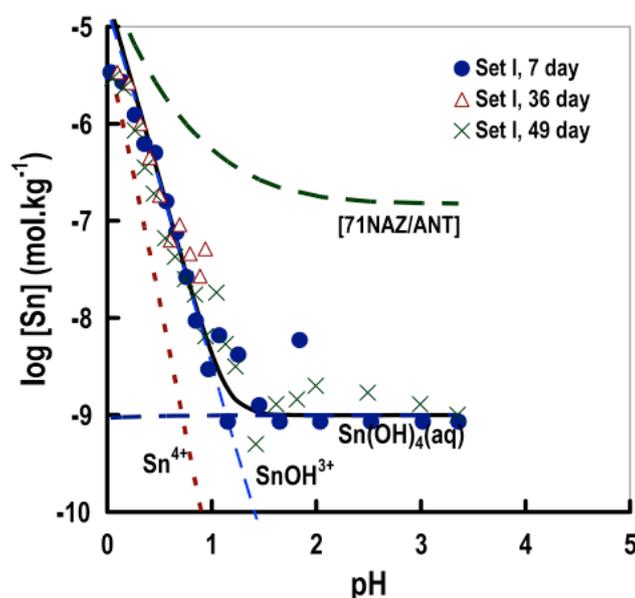


Figure 2-09.

Variation de la concentration à l'équilibre en étain dissous en fonction du pH

Comparaison entre l'étude de Rai [58] et celle de Nazarenko [59]

Ainsi, les auteurs déduisent de leurs résultats que, pour les pH inférieurs à 1,5, une droite de pente d'environ -3 est obtenue indiquant ainsi la prédominance en solution de l'espèce SnOH^{3+} dans cette zone. Pour les pH acides supérieurs à 1,5, une droite de pente nulle est obtenue indiquant un équilibre avec l'espèce neutre Sn(OH)_4 aqueuse.

Les données déterminées par Nazarenko [59] n'apparaissent pas cohérentes avec les données de solubilité de Rai [58]. En effet, la concentration apparente en étain dissous prédite par les données proposées par cet auteur serait bien supérieure à celle qui est réellement mesurée. Rai montre alors que la valeur de la solubilité de l'oxyde d'étain par rapport à l'espèce SnOH^{3+} est cohérente avec leurs résultats mais devient très différente lorsqu'il s'agit de l'équilibre entre SnO_2 et l'espèce aqueuse Sn(OH)_4 .

Les différentes valeurs d'hydrolyse de l'ion Sn^{4+} et de solubilité de SnO_2 en milieu aqueux à température ambiante sont rassemblées dans le tableau 2-27 ci-dessous :

<i>Equilibres ($\text{Log}_{10} K$)</i>	<i>Nazarenko</i> [59]	<i>Rai</i> [58]
$\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}^{3+} + \text{H}^+$	0,57	1,86
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	0,68	/
$\text{Sn}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_3^+ + 3 \text{H}^+$	0,35	/
$\text{Sn}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_4(\text{aq}) + 4 \text{H}^+$	-0,87	$\leq -0,62$
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	/	-8,39
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Sn(OH)}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	/	-6,52
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_4(\text{aq})$	/	$\leq -9,00$

Tableau 2-27.

Logarithmes décimaux des constantes d'hydrolyse et de solubilité de l'ion Sn^{4+} en milieu acide aqueux

Seuls Rai et al. [58] fournissent, via une mesure directe, des données décrivant la solubilité de l'oxyde d'étain cassitérite à 25°C et en déduisent des constantes d'hydrolyse de l'ion Sn^{4+} en solution. Dans leur démarche, ces auteurs ne trouvent aucune zone de prédominance des ions Sn(OH)_2^{2+} et Sn(OH)_3^+ et ne peuvent donc définir de constante de formation de ces espèces. Par ailleurs, ils montrent que les valeurs déterminées par Nazarenko [59] sont incohérentes avec leurs mesures de solubilité. Dans la suite de ce travail, nous ne prendrons donc que les valeurs de Rai pour décrire la solubilité et la spéciation de l'étain à 25°C. Il sera vu par la suite que, du fait de la plus faible solubilité de l'oxyde d'étain, la démarche

menée pour le titane ne peut pas être reproduite pour déterminer la dépendance en température de ces équilibres.

2.2.1.2 Dépendance en température des équilibres de solubilité et d'hydrolyse

Le modèle thermodynamique, utilisé précédemment pour le calcul de la spéciation du Titane (IV), permettant de recalculer une constante d'équilibre à l'aide des enthalpies et des entropies de réaction a été établi par Jackson et Helgeson [54] pour l'étude notamment de la spéciation de l'étain en conditions hydrothermales. Il est donc de nouveau utilisé dans ce paragraphe pour prévoir l'évolution des constantes, présentées au paragraphe précédent, en fonction de la température.

Comme pour le cas du titane, des mesures de solubilité de l'oxyde d'étain cassitérite ont été essayées à 25°C et à 80°C dans l'acide perchlorique (0,5 et 1 mol.l⁻¹), afin de choisir le meilleur jeu de constantes. Dans tous les cas, la quantité d'étain dissoute dans le surnageant était trop faible pour être détectée par spectroscopie d'absorption atomique. L'hydrolyse de Sn⁴⁺ comme la solubilité de SnO₂ et leur dépendance en température ne sont donc déterminées que sur la base des données disponibles dans la littérature.

Le présent paragraphe présente donc les quelques données thermodynamiques disponibles permettant de prédire les constantes de solubilité et d'hydrolyse à la température désirée.

Duro et al. [60] rapportent des valeurs d'enthalpies de réaction pour ces réactions et elles sont rassemblées dans le tableau 2-28.

<i>Equilibres</i>	<i>ΔrH°</i>	<i>Log₁₀ K</i>		<i>ΔrS°</i>
Sn ⁴⁺ + H ₂ O ↔ SnOH ³⁺ + H ⁺	-62,2	Log ₁₀ Kh1	1,86	-173,1
Sn ⁴⁺ + 4 H ₂ O ↔ Sn(OH) ₄ (aq) + 4 H ⁺	-36,2	Log ₁₀ Kh4	-0,62	-133,5
SnO ₂ (cr) + 3 H ⁺ ↔ SnOH ³⁺ + H ₂ O	-26,3	Log ₁₀ Ks1	-6,52	-213,0
SnO ₂ (cr) + 2 H ₂ O ↔ Sn(OH) ₄ (aq)	-0,3	Log ₁₀ Ks4	-9,00	-173,5

Tableau 2-28.

Grandeurs thermodynamiques (25°C) trouvées dans la littérature [60]. Les enthalpies de réaction (ΔrH°) sont données en kJ.mol⁻¹, les entropies de réactions (ΔrS°) sont données en J.mol⁻¹.K⁻¹ et sont calculées à l'aide des constantes d'équilibre fournies par Rai [58]

Les constantes d'équilibre à une température différente de l'ambiante peuvent ainsi être recalculées à l'aide de la relation (2.6). L'évolution de ces constantes avec la température est montrée dans les tableaux 2-29 et 2-30 et sur les figures 2-10 et 2-11 suivantes.

<i>Température (°C)</i>	<i>Log₁₀ Kh1</i>	<i>Log₁₀ Kh4</i>
25	1,87	-0,62
80	-0,03	-1,76
120	-1,34	-2,60

Tableau 2-29.

Constantes d'hydrolyse de l'ion Sn⁴⁺ en solution aqueuse

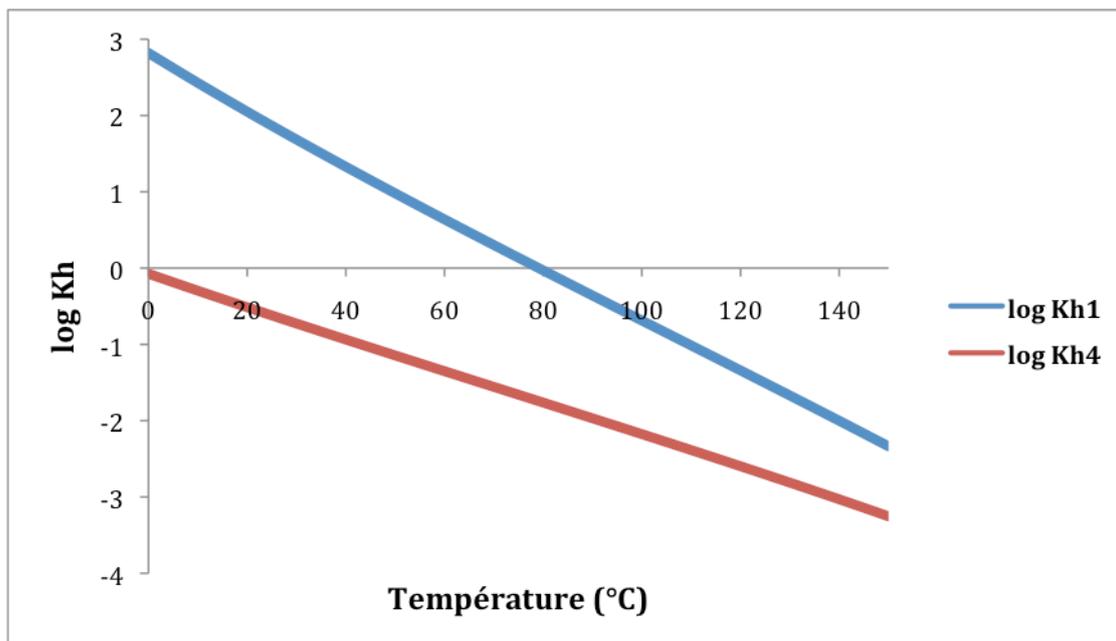


Figure 2-10.

Evolution des constantes d'hydrolyse de l'ion Sn⁴⁺ avec la température.

<i>Température (°C)</i>	<i>Log₁₀ Ks1</i>	<i>Log₁₀ Ks4</i>
25	-6,52	-9,01
80	-7,48	-9,22
120	-8,28	-9,56

Tableau 2-30.

Constantes des équilibres de solubilité de SnO₂ (cassitérite)

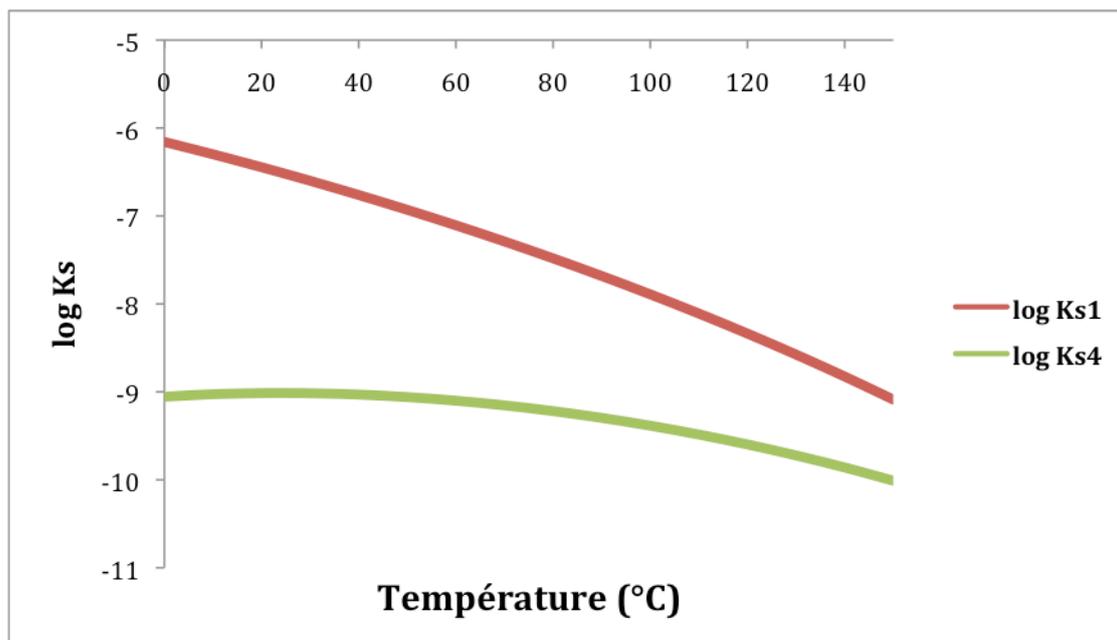


Figure 2-11.

Evolution de la solubilité de SnO₂ cassitérite avec la température.

Bien qu'aucune mesure de solubilité ne soit concluante du fait de la faible solubilité de l'oxyde d'étain cassitérite, l'analyse de la bibliographie fournit des données d'enthalpie et d'entropie pour les réactions d'hydrolyse et de solubilité. Leur dépendance en température peut ainsi être évaluée et il est visible que les constantes d'hydrolyse de Sn⁴⁺ de même que la solubilité de SnO₂ (cassitérite) diminuent avec la température.

2.2.2 Complexation de l'étain

La démarche présentée ici est similaire à celle détaillée pour le titane : les poudres commerciales utilisées induisent la présence des ions HSO₄⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻ dans les solutions préparées pour la synthèse des oxydes mixtes. Il est donc nécessaire d'étudier la complexation par ces ligands de l'espèce cationique Sn(OH)³⁺ qui prédomine à pH acide.

2.2.2.1 Complexation des ions Cl⁻

2.2.2.1.1 Etat de l'art

Peu de données sont disponibles dans la littérature sur la complexation de l'étain (IV) en milieu aqueux par des ligands inorganiques. Seules 2 études ont pour objet la complexation

par l'ion Cl^- , et dans les deux cas les auteurs se placent en milieu HClO_4 concentré de manière à éviter l'hydrolyse de l'ion Sn^{4+} .

Dans l'étude de Fatouros [61], la concentration en acide perchlorique est fixée et la détermination des constantes de complexation repose sur le dosage des ions Cl^- libres au moyen d'une électrode Ag/AgCl . La démarche a permis la détermination de constantes de complexation de l'étain par 1 à 6 ions chlorure.

L'étude, plus récente, de Gajda et al. [62] consiste, quant à elle, à déterminer ces constantes par méthode spectroscopique : la concentration en Sn(IV) est fixée ($0,22 \text{ mmol.l}^{-1}$) et les concentrations en acide perchlorique et en acide chlorhydrique sont déterminées de façon à faire varier la concentration en Cl^- indépendamment de la force ionique. Ainsi la démarche consiste à observer les changements dans le spectre UV de la solution en fonction de la concentration en chlorures introduits et pour différentes valeurs de force ionique. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 2-10 ci-dessous, et pour chaque complexe considéré, la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ en fonction de la longueur d'onde est montrée sur la figure 2-11.

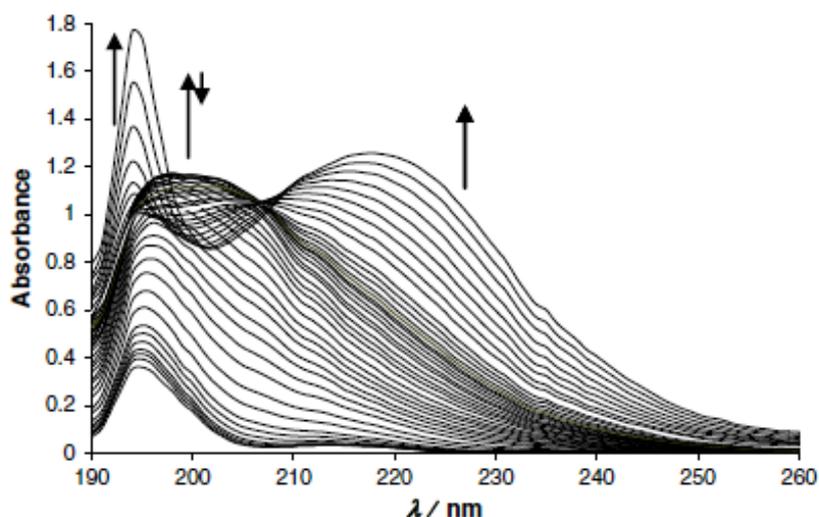


Figure 2-10.

Evolution du spectre UV d'une solution d'étain ($0,22 \text{ mmol.l}^{-1}$) dans l'acide perchlorique concentré avec l'addition d'ions chlorure [62]. Le spectre sans chlorure étant le spectre pour lequel l'absorbance est la plus faible

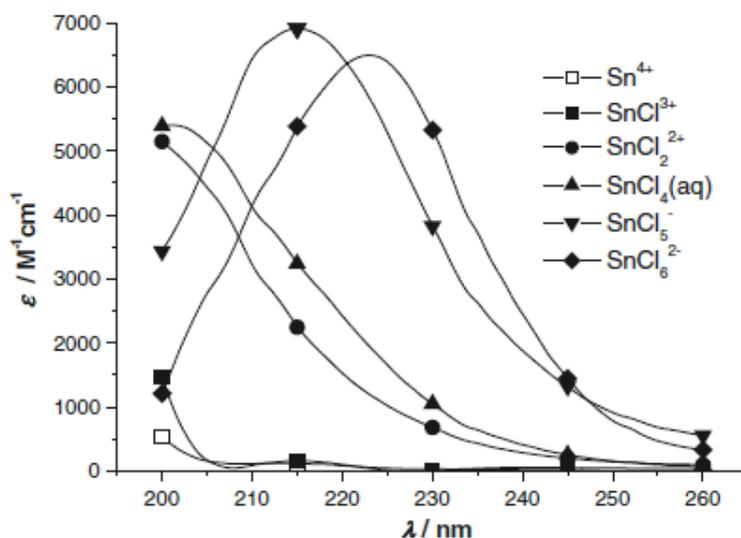


Figure 2-11.

Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde de chaque complexe SnCl_x^{4-x} dans l'acide perchlorique concentré [62]

Ces auteurs déterminent alors les concentrations de différents complexes SnCl_x^{4-x} pour différentes valeurs de force ioniques, et extrapolent leurs données à force ionique nulle. Leurs travaux ne permettent toutefois pas de déterminer la constante de complexation du complexe faisant intervenir 3 chlorures, ce complexe ne pouvant être distingué du complexe SnCl_4 par spectroscopie UV, ce qui explique son absence sur la figure 2-11.

Les résultats de ces deux études sont rassemblés dans le tableau 2-31 ci-dessous, les constantes d'équilibre de complexation étant définies par la relation (2.16) :

$$\beta_n = \frac{[\text{SnCl}_n^{4-n}]}{[\text{Sn}^{4+}] \times [\text{Cl}^-]^n} \quad (2.16)$$

	<i>Fatouros</i> [61]	<i>Gajda</i> [62]					
<i>Force ionique (mol.l⁻¹)</i>	5,0	0	4,5	5,6	6,0	7,0	8,0
log β ₁	3,71	3,19	2,91	2,80	3,13	3,52	4,40
log β ₂	6,46	5,95	4,96	5,19	5,77	6,57	7,45
log β ₃	8,78	/	/	/	/	/	/
log β ₄	9,48	9,57	8,01	8,75	9,27	10,39	11,69
log β ₅	11,23	10,93	8,91	9,81	10,20	11,38	12,43
log β ₆	12,40	9,83	8,40	9,89	10,15	11,69	12,67

Tableau 2-31.

Constantes de complexation de l'ion Sn^{4+} par Cl^-

Les valeurs présentées dans le tableau 2-31, bien que concernant l'ion Sn^{4+} non hydrolysé, sont bien plus importantes que celles trouvées dans la littérature pour le titane, et les complexes susceptibles d'être formés sont plus nombreux ce qui présage d'une complexation de l'étain par les chlorures plus importante que dans le cas du titane.

L'analyse de l'état de l'art effectué concernant la complexation par le ligand Cl^- fournit uniquement des données concernant la complexation de l'ion Sn^{4+} non hydrolysé, les auteurs s'étant placés dans des conditions d'acidité très élevées : HClO_4 5 mol.L⁻¹ dans l'étude de Gajda [62], et HClO_4 10 mol.L⁻¹ dans l'étude de Fatouros [61]. Les conditions d'acidité choisies dans notre étude ne sont pas aussi élevées et correspondent aux conditions pour lesquelles Rai et al. [58] estiment que l'espèce SnOH^{3+} est prépondérante. Il s'agit donc de tenter de déterminer la complexation de cette espèce par les ligands cités précédemment. La démarche consiste donc à étudier dans un premier temps la complexation de l'ion SnOH^{3+} par les ions Cl^- par mesure de solubilité à 25°C avant d'envisager, dans un second temps, sa dépendance avec la température.

2.2.2.1.2 Etude expérimentale de solutions aqueuses d'étain

2.2.2.1.2.1 Etude pH métrique de solution de chlorure d'étain en milieu aqueux

Le précurseur commercial utilisé dans le cadre de la thèse est le chlorure d'étain (IV) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). Ce produit se présente sous la forme d'une poudre blanche, elle est dissoute afin d'obtenir une solution aqueuse d'étain à 2 mol.l⁻¹. Plusieurs solutions de concentration inférieure sont ensuite préparées par dilution de cette solution mère et le pH de ces solutions est mesuré à l'aide d'une électrode étalonnée entre pH 0 et 4. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau 2-32 ci-dessous, où sont également présentés les valeurs de pH calculées en utilisant les constantes d'hydrolyse déterminées par Rai [58] et les constantes de complexation des ions chlorures déterminées par Gajda [62].

<i>[Sn] apparent</i>	<i>p[Sn]</i>	<i>pH mesuré</i>	<i>pH calculé par simulation</i>
2	-0,30	-0,22	1,47
1,5	-0,17	-0,09	1,54
1	0	0,04	1,63
0,5	0,30	0,16	1,78
0,1	1	0,60	2,07
0,05	1,30	0,91	2,15
0,01	2	2,05	2,29
0,001	3	2,47	3

Tableau 2-32.

Comparaison du pH mesuré et du pH théorique calculé à partir des données disponibles pour le système Sn(IV)-H₂O-Cl⁻ à 25°C

Il apparaît très nettement sur ce dernier tableau que le pH calculé à partir des constantes disponibles est radicalement différent de celui mesuré expérimentalement. Pour les concentrations élevées en étain, correspondant aux conditions opératoires choisies pour la précipitation, la mesure du pH indique un comportement de type monoacide fort de l'ion Sn⁴⁺. En effet, dans ces conditions, pH environ égal à pSn, indiquant donc qu'une mole de H⁺ est libérée par mole de Sn⁴⁺ introduite et traduisant la formation de SnOH³⁺.

La stoechiométrie introduite est [Cl]/[Sn]=4, nous vérifions que l'augmenter jusqu'à 6 (maximum de ligands possible) par ajout de NaCl ne change rien à la mesure du pH, ce qui montre que la quantité de chlorures introduite par le précurseur suffit pour complexer totalement l'espèce majoritaire.

<i>[Sn] apparent (mol.l⁻¹)</i>	<i>2</i>	<i>0,01</i>
Pas de NaCl	-0,22	2,05
[NaCl] = 0,5*[Sn]	-0,22	2,05
[NaCl] = [Sn]	-0,23	2,04
[NaCl] = 2*[Sn]	-0,22	2,03

Tableau 2-33.

Effet de l'ajout de NaCl sur le pH de solutions de chlorure d'étain(IV)

Ces résultats indiquent par conséquent que l'espèce SnOH³⁺ est l'espèce majoritaire à considérer et que c'est cette espèce qui est complexée par les ions chlorure. Comme il n'existe dans la littérature aucune valeur de complexation de l'ion Cl⁻ par l'espèce SnOH³⁺, celle-ci doit alors être déterminée expérimentalement.

2.2.2.1.3 Détermination des constantes de complexation de l'ion SnOH^{3+} par les ions Cl^-

2.2.2.1.3.1 Etude à température ambiante

Afin d'étudier la complexation de l'ion Cl^- à 25°C, la démarche consiste à étudier la solubilité de SnO_2 cassitérite, en fonction de la concentration en chlorure. Les conditions de la manipulation sont choisies de façon à avoir la prédominance de l'espèce SnOH^{3+} tout en étant dans des conditions d'acidité permettant d'avoir une concentration détectable en étain dissous.

Le mode opératoire des mesures est le suivant : 100 ml d'une solution d'acide perchlorique 1 mol.l⁻¹ est préparée et dans laquelle 0,5 g (3,318 mmol) de SnO_2 obtenu par thermohydrolyse est introduit. Plusieurs suspensions sont ainsi préparées et dans lesquelles des quantités variables de NaCl sont introduites. Les suspensions ainsi préparées sont agitées pendant au moins une semaine pour être certains d'avoir l'équilibre thermodynamique. Les surnageants prélevés sont centrifugés et filtrés à l'aide d'une seringue (0,2 µm). Le surnageant ainsi traité est dilué 10 fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.l⁻¹ et l'étain est dosé par spectroscopie d'absorption atomique. Les conditions et les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau 2-34 suivant.

<i>Rapport $[\text{Cl}]_T/[\text{Sn}]_T$</i>	<i>$[\text{Cl}]_T$ (mmol/l)</i>	<i>$[\text{Sn}]$ dissous (mmol/l)</i>
0	0	Indétectable
2	66,36	6,27 (±0,31)
3	99,54	8,41 (± 0,21)
4	132,72	12,60 (± 1,08)

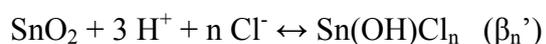
Tableau 2-34.

Résultats des mesures de solubilité de SnO_2 en milieu acide en fonction de $[\text{Cl}^-]$ ajoutée

$$[\text{HClO}_4] = 1 \text{ mol/l}$$

Nous ne disposons d'aucune information sur le nombre de chlorure complexant la molécule d'étain. Pour chacune des conditions expérimentales étudiées, la constante de formation de chacun des 6 complexes possibles est calculée, en supposant que le complexe considéré est majoritaire. La dispersion des valeurs obtenues sera le critère pour sélectionner le complexe le plus probable.

Le calcul des constantes est réalisé en prenant en compte l'équilibre global suivant :



A partir de cet équilibre, la constante de complexation peut être déduite par la relation :

$$\log \beta_n = \log \beta_n' - \log K_{s1}$$

La valeur de $[H^+]$ du surnageant (1 mol.l^{-1}) est considérée comme constante au cours de la mesure puisque la concentration en étain dissous est très inférieure à la concentration en H^+ initiale.

La concentration en chlorures libres est déduite de la concentration en étain suivant la relation : $[Cl^-]_L = [Cl^-]_{\text{total}} - n*[Sn]_{\text{surnageant}}$ et les résultats sont rassemblés dans le tableau 2-35.

<i>Essai n°</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	
<i>Rapport $[Cl^-]_T/[Sn]_T$</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>4</i>	
<i>$[Cl^-]_T$ (mmol/l)</i>	<i>66,36</i>		<i>99,54</i>		<i>132,72</i>		
<i>$[Sn]_{\text{surnageant}}$ (mmol/l)</i>	<i>5,96</i>	<i>6,58</i>	<i>8,62</i>	<i>8,20</i>	<i>11,52</i>	<i>13,68</i>	
β_1	$[Cl^-]_{\text{libres}}$	60,40	59,78	90,92	91,34	121,20	119,04
	$\text{Log}_{10} \beta_1$	5,54	5,59	5,53	5,51	5,54	5,63
β_2	$[Cl^-]_{\text{libres}}$	54,44	53,20	82,30	83,14	109,68	105,36
	$\text{Log}_{10} \beta_2$	6,85	6,91	6,66	6,63	6,55	6,67
β_3	$[Cl^-]_{\text{libres}}$	48,48	46,62	73,68	74,94	98,16	91,68
	$\text{Log}_{10} \beta_3$	8,26	8,36	7,89	7,84	7,65	7,82
β_4	$[Cl^-]_{\text{libres}}$	42,52	40,04	65,06	66,74	86,64	78,00
	$\text{Log}_{10} \beta_4$	9,80	9,95	9,24	9,17	8,88	9,14
β_5	$[Cl^-]_{\text{libres}}$	36,56	33,46	56,44	58,54	75,12	64,32
	$\text{Log}_{10} \beta_5$	11,50	11,74	10,73	10,63	10,25	10,67

Tableau 2-35.

Calcul des constantes possibles de complexation de l'espèce $SnOH^{3+}$ par l'ion Cl^-

$\log \beta_1$	5,56 ($\pm 0,06$)
$\log \beta_2$	6,71 ($\pm 0,18$)
$\log \beta_3$	7,97 ($\pm 0,36$)
$\log \beta_4$	9,36 ($\pm 0,41$)
$\log \beta_5$	10,92 ($\pm 0,75$)

Tableau 2-36.

Valeur moyenne de la constante de complexation pour chaque hypothèse, avec la barre d'erreur correspondante

Il apparaît sur cette dernière figure, que l'hypothèse de la complexation par un seul ion Cl^- est l'hypothèse pour laquelle la barre d'erreur est la plus faible. Pour représenter le système $Sn(IV)-H_2O-Cl^-$, nous supposons donc que l'espèce $Sn(OH)Cl^{2+}$ est très majoritaire dans nos conditions expérimentales.

2.2.2.1.3.2 Dépendance avec la température

Afin de déterminer la dépendance en température de la constante de complexation déterminée dans le paragraphe précédent, une nouvelle mesure de solubilité est réalisée à 80°C suivant un mode opératoire identique à celui utilisée pour le titane. Dans le cas présent, la faible solubilité de l'étain oblige à réaliser le dosage directement sur le surnageant, sans effectuer la moindre dilution.

La mesure est réalisée de la façon suivante : 0,5 g de particules de SnO₂ (cassitérite) sont mises en suspension dans 60 ml d'une solutions d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.l⁻¹. Le mélange est agité et chauffé à 80°C.

Au bout de 18 jours d'agitation, la concentration en étain dissous est dosée par spectroscopie d'absorption atomique et est égale à 7,18.10⁻⁴ mol.l⁻¹ (± 0,07.10⁻⁴ mol.l⁻¹).

En s'appuyant sur l'hypothèse définie au paragraphe précédent selon laquelle il n'y a formation que du complexe [Sn(OH)Cl]²⁺, le calcul de la constante de complexation aboutissant à cet ion à 80°C est calculé de la même façon que dans l'étude à température ambiante. Le logarithme décimal de la constante de l'équilibre SnO₂(cr) + 3 H⁺ ↔ Sn(OH)³⁺ + H₂O à 80°C étant estimé à -7,48, celui de la constante de complexation d'un ligand Cl⁻ par l'ion Sn(OH)³⁺ est alors estimé à 5,54. En appliquant la méthode d'Helgeson à ces résultats, la dépendance en température de cette réaction est déduite et montrée dans le tableau 2-37 suivant :

SnOH³⁺ + Cl⁻ ↔ [Sn(OH)Cl]²⁺	
$\Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$ (kJ.mol ⁻¹)	-4,87
$\Delta_r S^\circ_{(298\text{ K})}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	90,1
Température (°C)	Log₁₀ β₁
25	5,56
80	5,54
120	5,65

Tableau 2-37.

Estimation des données de réaction de la complexation d'un Cl⁻ par SnOH³⁺ et de sa dépendance avec la température

Bien que la solubilité de l'oxyde d'étain (cassitérite) diminue avec la température, il apparaît d'après les mesures présentées ici que la complexation de SnOH³⁺ par les ions chlorures

varie peu avec la température et reste importante. Ce résultat tranche avec l'observation faite pour la complexation de $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ par les ions Cl^- pour laquelle sa variation était plus marquée mais les valeurs obtenues étaient bien plus faibles.

2.2.2.2 Complexation des ions HSO_4^- et SO_4^{2-}

2.2.2.2.1 Etat de l'art

Les données concernant la complexation de Sn(IV) par l'ion SO_4^{2-} sont peu nombreuses. Duro et al. [60] citent deux études ayant consisté à déterminer la complexation de l'ion Sn^{4+} par l'ion sulfate via des mesures de solubilité. Les constantes ainsi déterminées sont présentées dans le tableau 2-38 ci-dessous.

<i>Equilibres</i>	<i>Log₁₀ β</i>	<i>Référence</i>
$\text{Sn}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{SnSO}_4^{2+}$	-3,22	Benson et al. [63]
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	-0,85	Brubaker et al. [64]

Tableau 2-38.

Constantes de complexation de l'ion SO_4^{2-} par l'ion Sn^{4+} trouvées dans la littérature

Ces constantes ne concernent que la complexation de Sn^{4+} non hydrolysé, elles ont été déterminées dans des conditions similaires à celles du ligand Cl^- à savoir un milieu acide très concentré. Aucune étude concernant la complexation par l'ion HSO_4^- n'a été trouvée, et aucune étude n'a été trouvée concernant la complexation de $\text{Sn}(\text{OH})^{3+}$.

2.2.2.2.2 Etude de la solubilité de l'oxyde d'étain en milieu sulfurique

Des mesures de solubilité ont été tentées afin de combler le manque de données sur ces réactions de complexation. Des particules d'oxyde d'étain ont été mises en suspension dans des solutions d'acide sulfurique à des concentrations de 0,5 et 2 mol.l⁻¹ et ces suspensions ont été agitées à 25°C et 80°C. Dans tous les cas, la concentration en étain dissous était indétectable. La complexation de l'étain par les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} est donc trop faible pour solubiliser suffisamment d'étain contrairement aux cas où l'oxyde d'étain est solubilisé par la présence des ions chlorures. Comme les synthèses de particules décrites dans le chapitre 4 sont réalisées en partant d'un précurseur commercial SnCl_4 , la complexation par les ions sulfates sera négligée par rapport à celle par les ions chlorures.

2.3 Conclusion

L'analyse bibliographique a permis de décrire le comportement en solution aqueuse des ions Ti^{4+} et Sn^{4+} de même qu'elle a permis de connaître la solubilité de leur oxyde respectif. Il résulte de cette description des systèmes chimiques qu'en milieu acide, le titane est majoritairement sous forme $Ti(OH)_2^{2+}$ et que l'étain est sous forme $SnOH^{3+}$. L'étude bibliographique fournit aussi des données sur la complexation de l'ion $Ti(OH)_2^{2+}$ par les ligands Cl^- , HSO_4^- et SO_4^{2-} , mais des mesures de solubilités ont été nécessaires pour étudier la complexation de l'ion $SnOH^{3+}$.

L'analyse bibliographique est toutefois lacunaire en ce qui concerne la dépendance en température de la plupart des équilibres chimiques choisis. Dans un premier temps, des mesures de solubilité en milieu non complexant à 80°C ont permis de valider la méthode définie par Helgeson[45] pour déterminer l'évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température du milieu réactionnel. Ces mesures ont permis de valider, du même coup, la dépendance en température des constantes d'hydrolyse et de solubilité.

Dans un second temps, des mesures de solubilité en milieu complexant ont permis, sur la base des travaux de Helgeson[45,54], de choisir et déterminer les dépendances des constantes de complexation avec la température.

Le tableau 2-39 ci-dessous résume les principales différences de comportement du titane et de l'étain en milieu aqueux à 120°C :

	Ti^{4+}	Sn^{4+}
Espèce $M(OH)_n^{4-n}$ majoritaire	$Ti(OH)_2^{2+}$	$SnOH^{3+}$
Log Ks (120°C)	-3,31 (Anatase) -5,26 (Rutile)	-8,28 (Cassitérite)
Complexation par Cl^-	$\log \beta_2 = 1,82$	$\log \beta_1 = 5,65$
Complexation par HSO_4^-	$\log \beta_1 = 0,19$ $\log \beta_2 = 0,29$	/
Complexation par SO_4^{2-}	$\log \beta_1 = 2,34$ $\log \beta_2 = 4,70$	/

Tableau 2-39.

Comparaison du comportement des ions Ti^{4+} et Sn^{4+} en solution aqueuse à 120°C.

Les données de solubilité montrent que dans les conditions de température et d'acidité choisies, l'oxyde d'étain cassitérite est bien moins soluble que les deux phases cristallographiques étudiées pour l'oxyde de titane. Il apparaît cependant que la présence de

chlorures dans le milieu permet de stabiliser fortement l'étain en solution contrairement au titane pour lequel sa complexation est plus faible. De plus, par rapport à la complexation de l'étain par les chlorures, le titane est moins bien stabilisé par les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- , ces derniers étant majoritaires dans nos conditions d'acidité. On peut donc s'attendre à une précipitation plus difficile de l'étain du fait de la forte stabilité des complexes d'étain en solution. Il en résulte que la concentration des solutions en agents complexants et leur acidité sont les paramètres les plus critiques permettant ainsi le pilotage de la coprécipitation.

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 :

$$S(x) = \frac{[T]_{aq}^{1-x} * [Sn]_{aq}^x}{[K_{TiO_2} * (1-x)]^{1-x} * [K_{SnO_2} * x]^x} \quad (3.1)$$

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 TiO₂

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 TiOSO₄•yH₂O (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 H₂SO₄ (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°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]apparent</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.

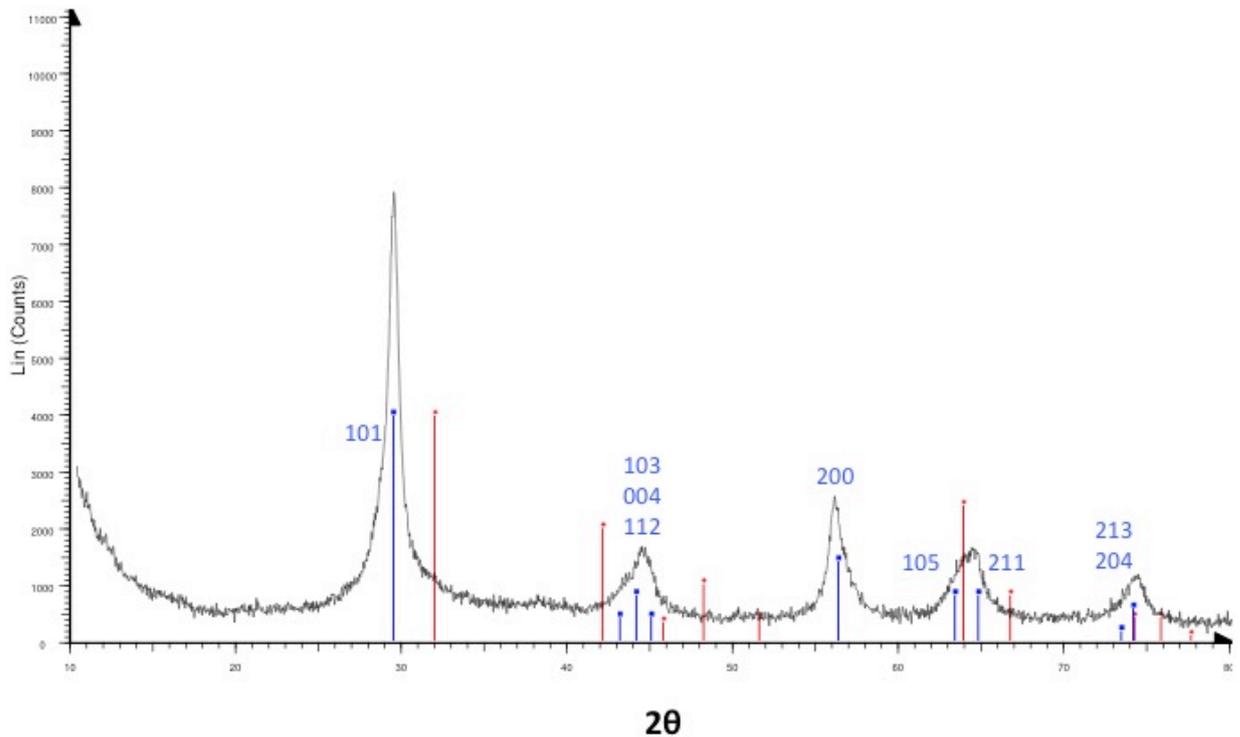


Figure 3-01.

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[65,66] 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)

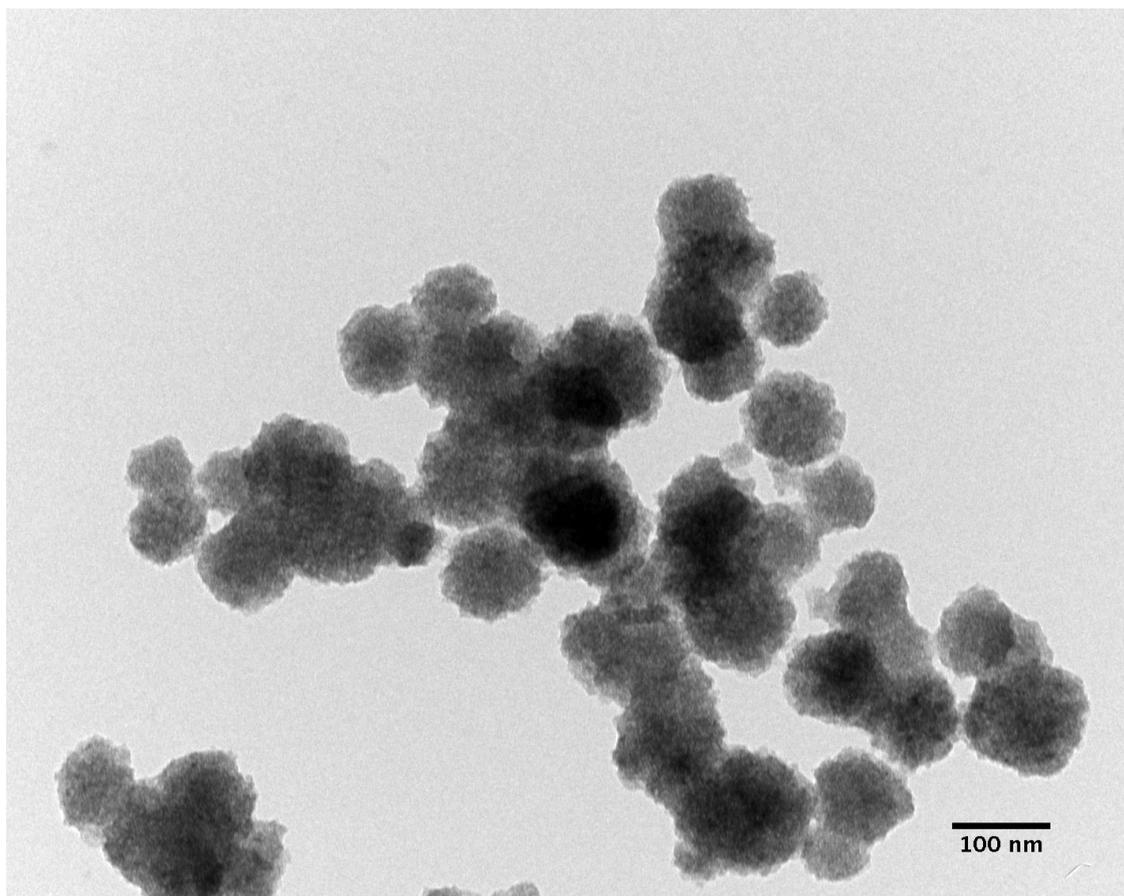
<i>Echantillon n°</i>	<i>Largeur à mi-hauteur (°)</i>	<i>Taille moyenne D_{DRX} (nm)</i>
1	1,04	9,4
2	1,26	7,8
3	1,47	6,6
4	1,11	8,8
5	1,22	8,0
7	1,32	7,4
8	1,41	6,9
9	1,63	6,0
10	1,63	6,0
11	1,33	7,3

Tableau 3-02.

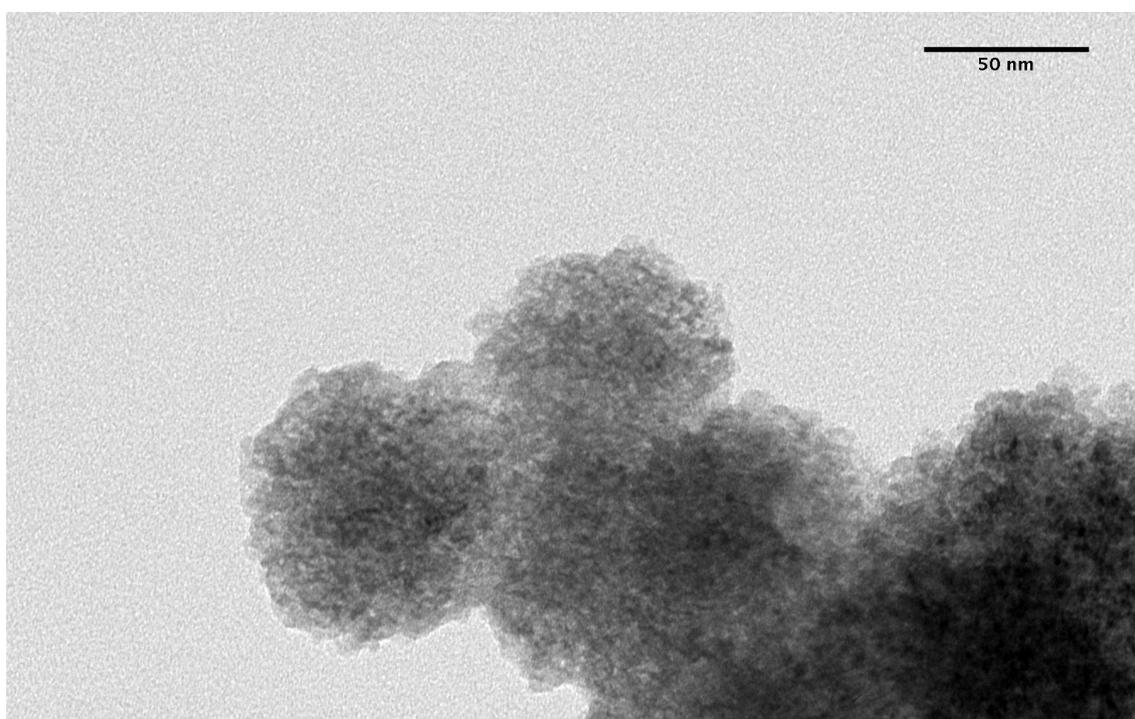
Diamètre moyen de cristallites déterminé par la relation de Scherrer

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.[25] ont réalisé des synthèses de particules par thermohydrolyse micro-ondes de solutions de TiCl₄ 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.

<i>Echantillon n°</i>	<i>[Ti] apparent</i>	<i>[H₂SO₄] ajouté</i>	<i>S_{spé} (m²/g)</i>	<i>D_{BET} (nm)</i>	<i>Rapport D_{BET}/D_{DRX}</i>
1	1,24	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 g.cm⁻³. [67]

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

Avec :

D_{BET} = Diamètre sphérique équivalent (m)

ρ_{théorique} = Masse volumique de l'oxyde (g.cm⁻³)

S_{spé} = Surface spécifique (m².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.[21] 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 :

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

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] apparent</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

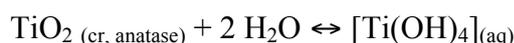
Le tableau ci-dessus reprend les paramètres principaux de chaque essai réalisé : les concentrations de départ et d'arrivée, les conditions d'acidité et le rendement calculé. Les solutions sont regroupées dans ce tableau par condition d'acidité afin de faire apparaître la reproductibilité des essais réalisés.

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 TiO₂ anatase.

3.1.2 Modélisation de la précipitation du TiO₂

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 :

$$S = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}}{K_s} \quad (3.5)$$

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.

<i>Equilibres en solution</i>	<i>Log₁₀ K (120°C)</i>
$\text{Ti}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	5,97
$[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}^+$	3,73
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ + \text{H}^+$	-0,85
$[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})} + \text{H}^+$	-3,47
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+$	0,19
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2]$	0,29
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	2,34
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	4,70
$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-3,28
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$	-11,93
<i>Equilibre de solubilité</i>	<i>Log₁₀ K_S (120°C)</i>
$\text{TiO}_2 (\text{cr, anatase}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}$	-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] apparent</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	8,86.10 ⁻⁴	4,58	97,6
1,40	0	0,22	0,11	9,17.10 ⁻⁴	4,59	97,1
1,42	0	0,23	0,11	9,21.10 ⁻⁴	4,59	95,1
1,12	0,5	0,20	0,24	1,65.10 ⁻⁴	3,85	97,3
1,35	0,5	0,22	0,22	2,19.10 ⁻⁴	3,97	91,9
1,67	0,5	0,25	0,20	2,97.10 ⁻⁴	4,10	93,4
1,45	1	0,21	0,45	4,78.10 ⁻⁵	3,31	7,6

Tableau 3-07.

Calcul des sursaturations à partir des concentrations (mol.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[68] :

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

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 10¹⁰ et 10³⁵ cm⁻³.s⁻¹ pour les oxydes[65]. 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 cm³.mol⁻¹ et γ désigne la tension de surface dont la valeur pour l'anatase, sur la base des travaux de Bhatt et al.[69], est estimée à 0,9 J.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[69] 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 rutilé (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] apparent</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 TiO₂, 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.

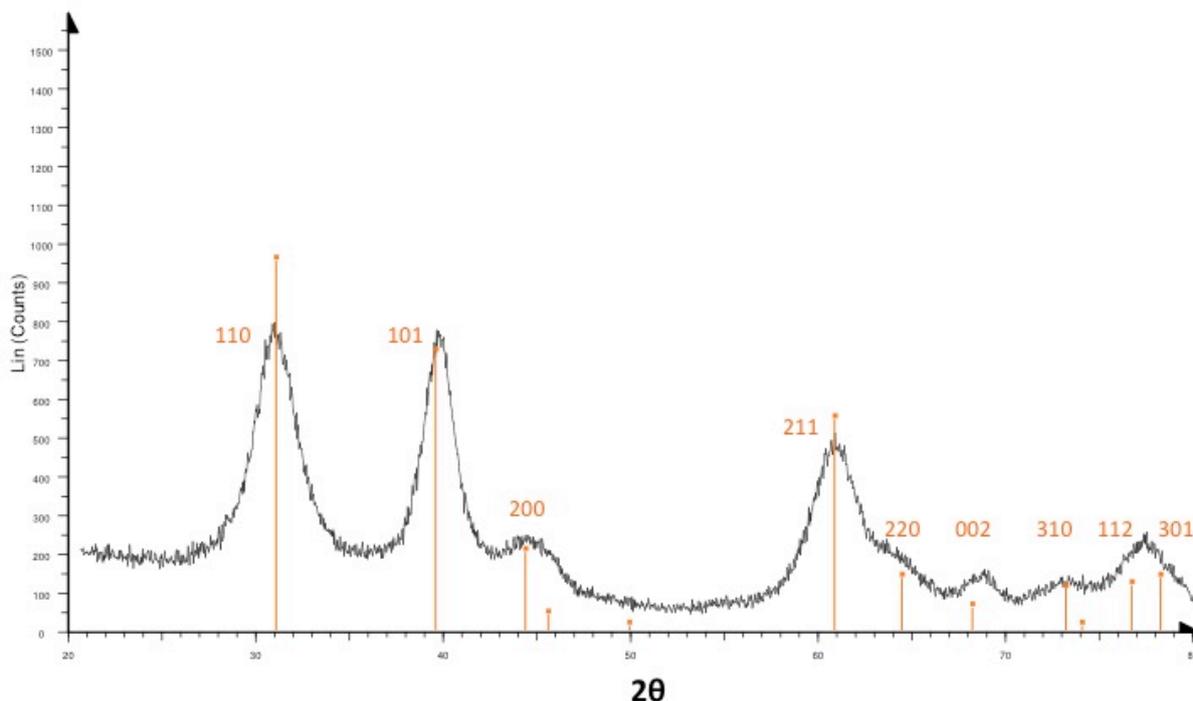


Figure 3-03.

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
2	2,1	4,7
3	2,3	4,3
4	2,1	4,7
5	2,1	4,7
6	1,9	5,2

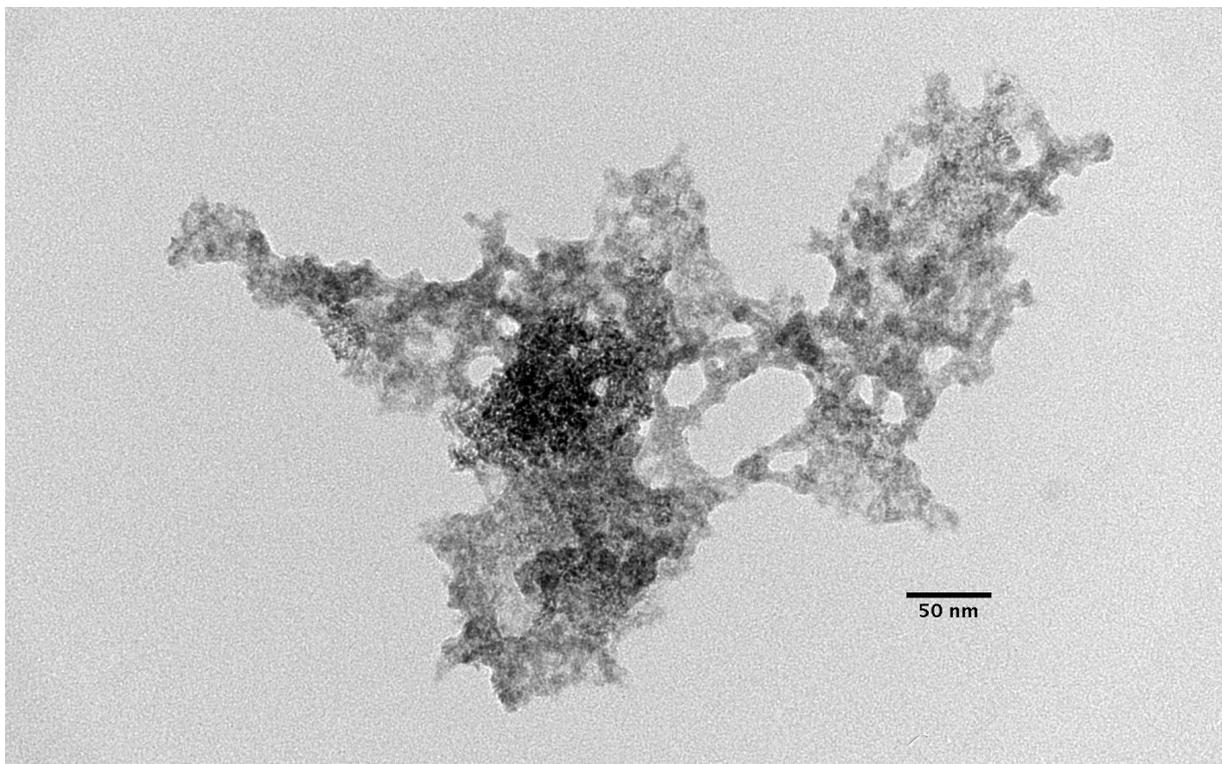
Tableau 3-09.

Tailles moyennes des cristallites calculées à partir de la diffraction X

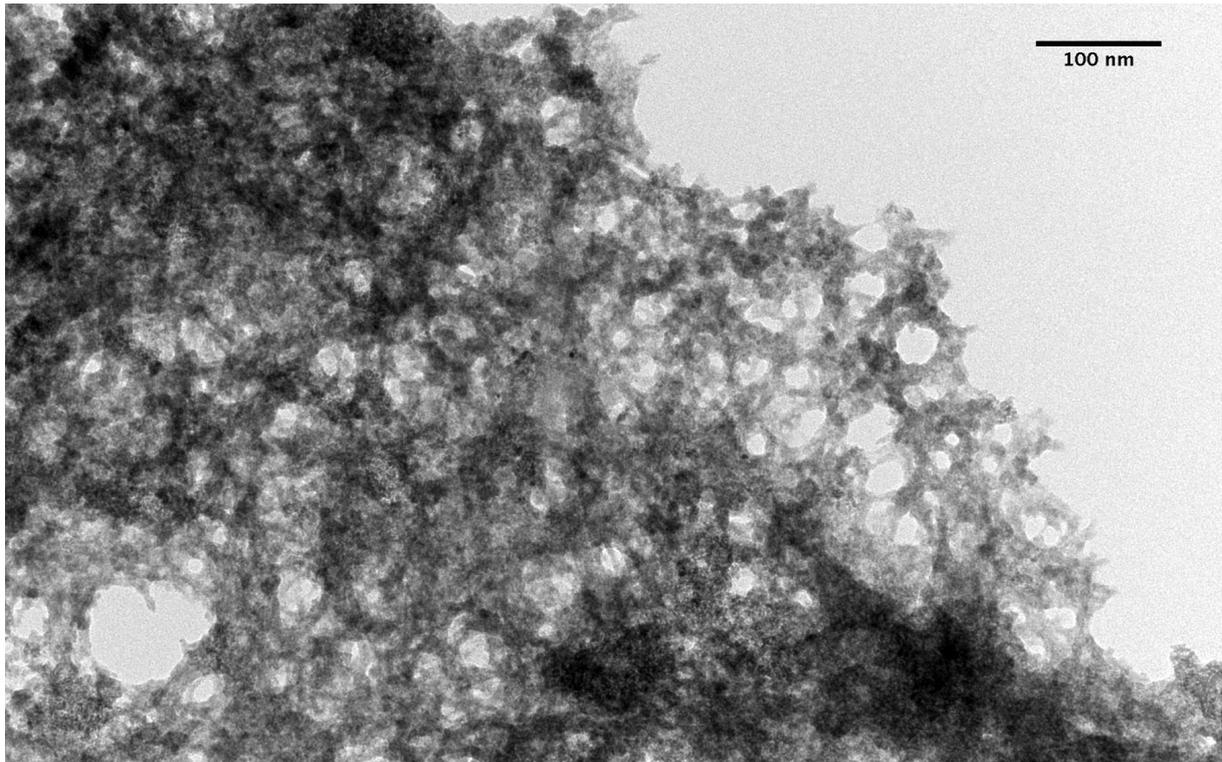
Les mesures issues de la relation de Scherrer montrent des tailles de cristallites plus petites que celles observées dans le cas de la précipitation du TiO_2 anatase. Le phénomène de croissance de particules apparaît donc limité dans nos conditions expérimentales, et seule l'étape de nucléation sera 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.[29] : 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>Solutions de départ</i>			<i>Surnageants</i>		<i>Solides</i>		<i>Bilan</i>	
<i>n°</i>	<i>[Sn]_i</i>	<i>V (ml)</i>	<i>n_i</i> <i>(mmol)</i>	<i>[Sn]_f</i>	<i>n_f</i> <i>(mmol)</i>	<i>m (g)</i>	<i>n_s</i> <i>(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	1,501	0	1,093	27%
2	1,222	0	0,827	32%
3	0,595	0,5	0,404	32%
4	1,518	0,5	1,179	22%
5	1,436	1	1,373	4%
6	1,441	1	1,410	2%

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 SnO₂

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 :

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

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.

<i>Equilibres en solutions</i>	<i>Log₁₀ K (120°C)</i>
$\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	-1,35
$\text{Sn}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})} + 4 \text{H}^+$	-2,60
$[\text{Sn}(\text{OH})]^{3+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]^{2+}$	5,65
$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-3,28
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$	-11,93
<i>Equilibre de solubilité</i>	<i>Log₁₀ K_s (120°C)</i>
$\text{SnO}_2 (\text{cr}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}$	-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.

<i>Solution n°</i>	<i>[Sn] départ</i>	<i>[H₂SO₄]</i>	<i>[Sn(OH)₄]</i>	<i>Log₁₀ S</i>	<i>Rendement (%)</i>
1	1,50	0	1,24.10 ⁻⁸	1,61	20%
2	1,22	0	2,31.10 ⁻⁸	1,88	32%
3	0,59	0,5	3,24.10 ⁻⁸	2,03	32,2%
4	1,51	0,5	5,17.10 ⁻⁹	1,23	21,8%
5	1,43	1	2,92.10 ⁻⁹	1,03	4%
6	1,44	1	2,89.10 ⁻⁹	1,02	2%

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.

<i>Solution n°</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
[Sn(OH) ³⁺]	7,46.10 ⁻⁷					
[Sn(OH)Cl ²⁺]	1,50	1,22	0,59	1,51	1,43	1,44
[Sn(OH) ₄]	1,24.10 ⁻⁸	2,31.10 ⁻⁸	3,24.10 ⁻⁸	5,17.10 ⁻⁹	2,92.10 ⁻⁹	2,89.10 ⁻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 β₁ = 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.[69] 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 :

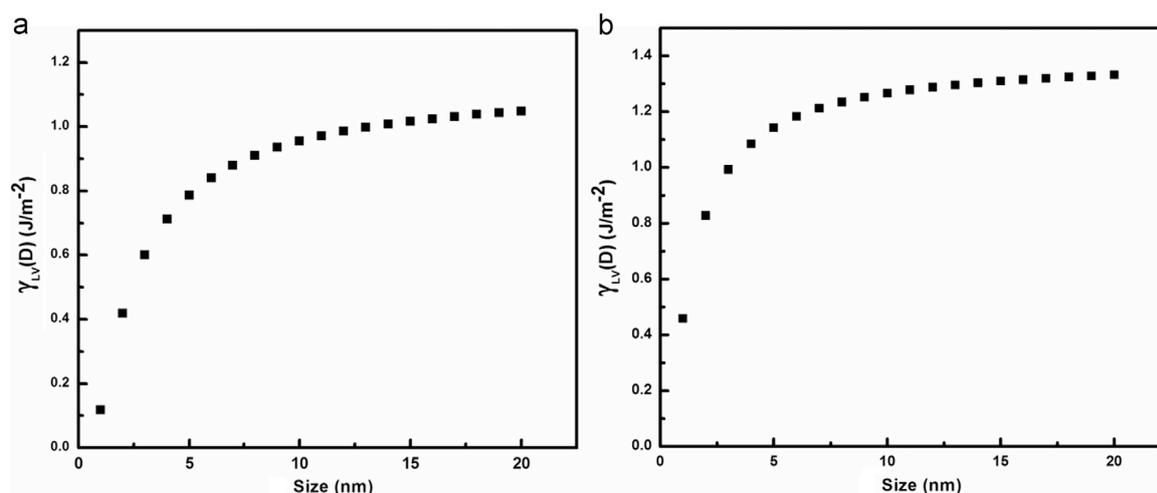


Figure 3-05.

Evolution de la tension de surface en fonction de la taille des particules de (a) TiO₂ anatase (b) SnO₂ cassiterite (D'après Bhatt et al.[69])

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 $1,0 \text{ J.m}^{-2}$. 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 $1,0 \text{ J.m}^{-2}$, 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[70] et par l'adsorption d'ions présents dans la solution[66] 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>$[\text{H}^+]$ dans les solutions de Ti(IV)</i>	<i>$[\text{H}^+]$ dans les solutions de Sn(IV)</i>
$[\text{M}] = 1,40 \text{ mol.l}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0 \text{ mol.l}^{-1}$	0,11	1,40
$[\text{M}] = 1,35 \text{ mol.l}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$	0,22	1,85
$[\text{M}] = 1,45 \text{ mol.l}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$	0,45	2,45

Tableau 3-16.

Concentrations théoriques en ions H^+ à 120°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 $J.m^{-2}$:

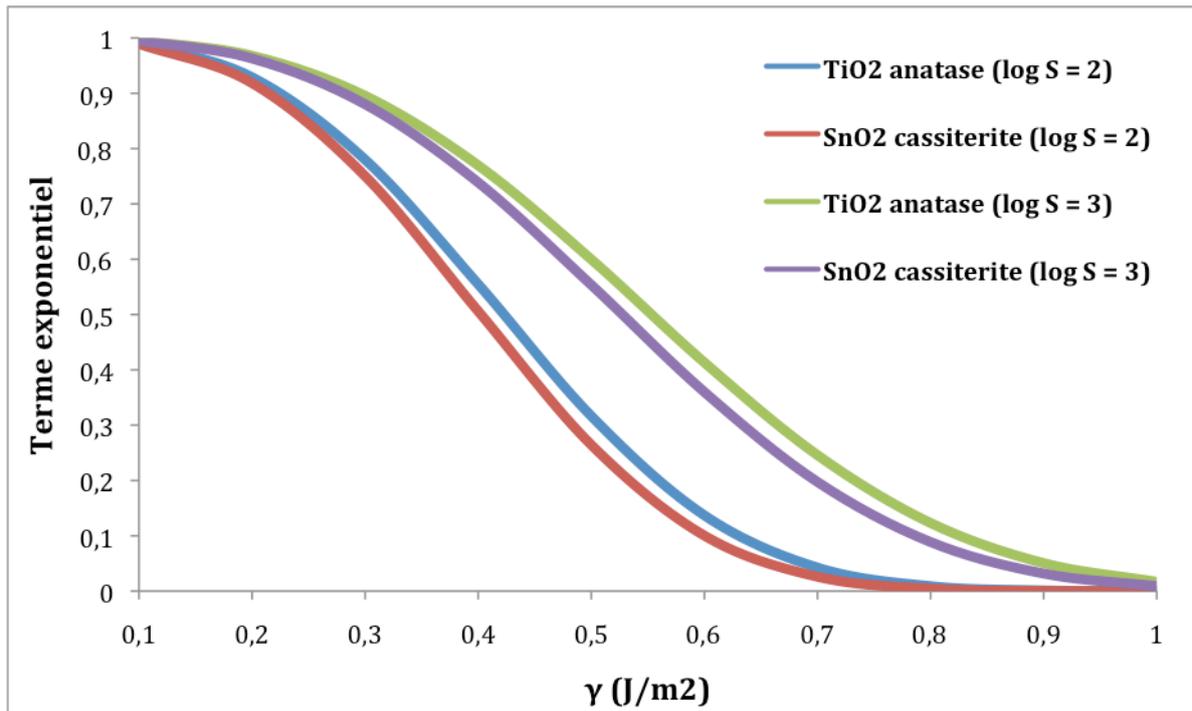


Figure 3-06.

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 TiO₂ anatase, n'est pas l'objet principal de la thèse.

3.3 Précipitation de particules d'oxydes mixtes Sn_xTi_{1-x}O₂

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.

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

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 ₂ SO ₄] ajouté	Eléments apportés par TiOSO ₄			Eléments apportés par SnCl ₄	
			[Ti] apparent	[SO ₄ ²⁻]	[H ⁺]	[Sn] apparent	[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

n°	Solutions de départ			Surnageants		Solide		Bilan
	$[Ti]_i$	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>	
<i>n°</i>	<i>[Sn]_i</i>	<i>V_i (ml)</i>	<i>n_{Sn, i} (mmol)</i>	<i>[Sn]_f</i>	<i>n_{Sn, f} (mmol)</i>	<i>m (g)</i>	<i>n_{Sn, s} (mmol)</i>	<i>n_f + n_s</i>
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 SnO₂ 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 SnO₂ 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°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 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 SnO₂, 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 :

<i>Solution n°</i>	X_{Sn}	$[Ti]$	$[Sn]$	$[H_2SO_4]$ ajouté	<i>Durée de la montée en température</i>	<i>Durée du palier</i>	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'apparaissent 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 :

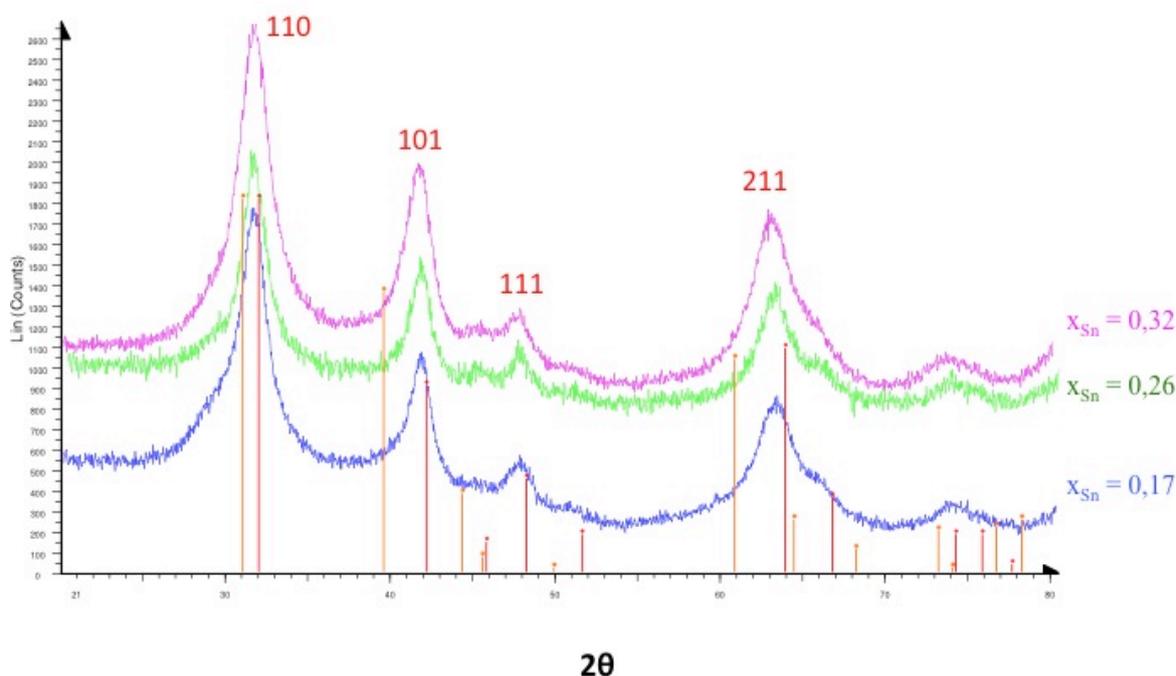


Figure 3-07.

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 : TiO₂ rutile (en rouge sur la figure 3-07) et SnO₂

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

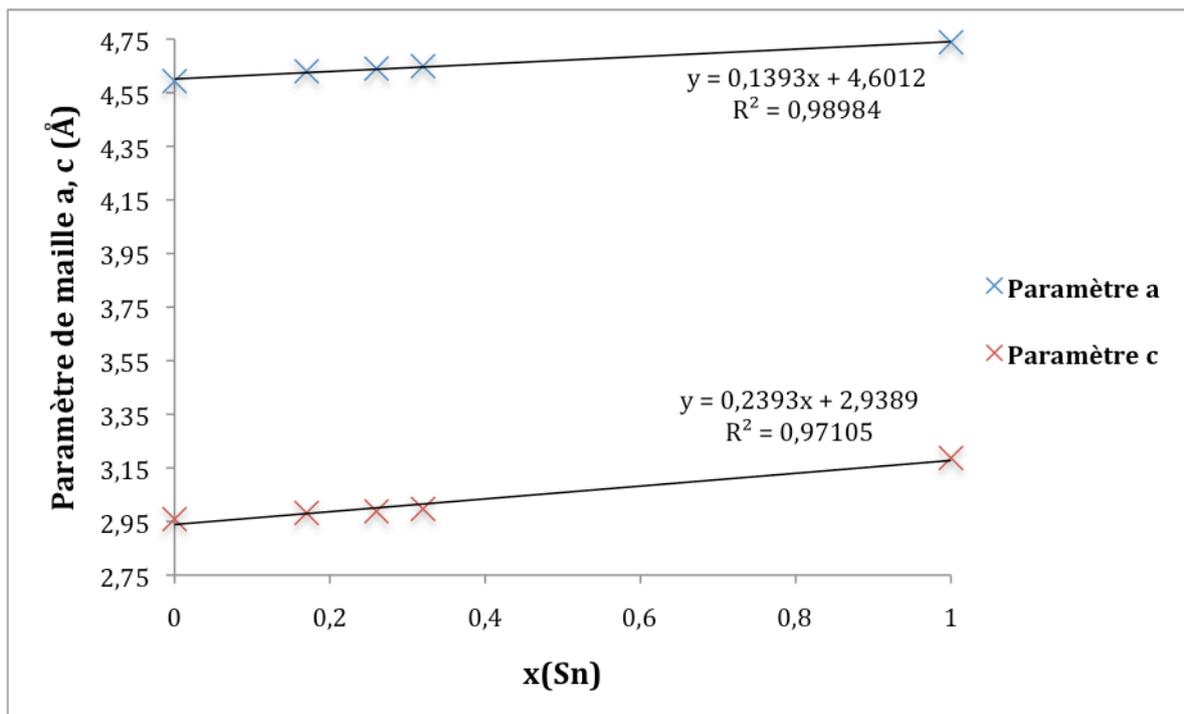


Figure 3-08.

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 $a = 0,1393x_{\text{Sn}} + 4,6012$ et $c = 0,2393x_{\text{Sn}} + 2,9389$ 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 :

$x(\text{Sn})$	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 SnO₂ 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 :

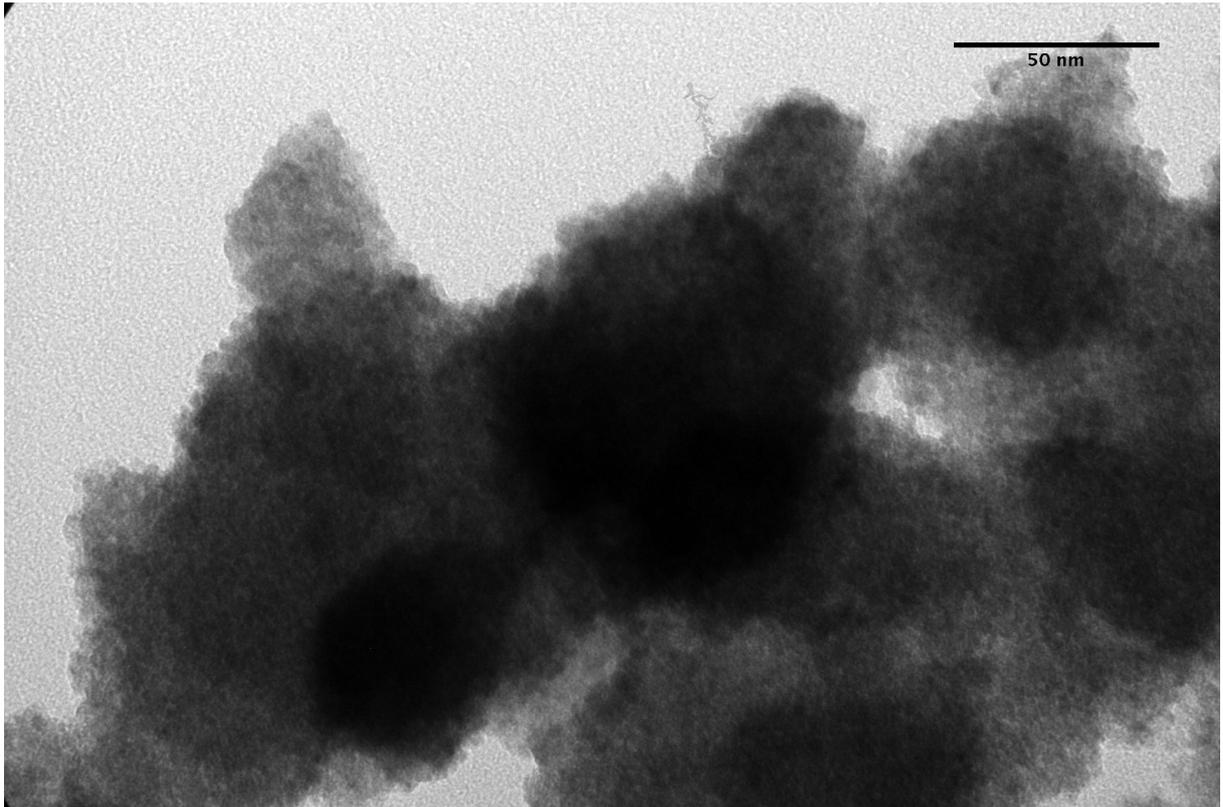
$x(\text{Sn})$	$S_{spé} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D \text{ (nm)}$
0,17	78 (± 1)	17
0,26	105 (± 1)	12
0,32	115 (± 1)	11

Tableau 3-27.

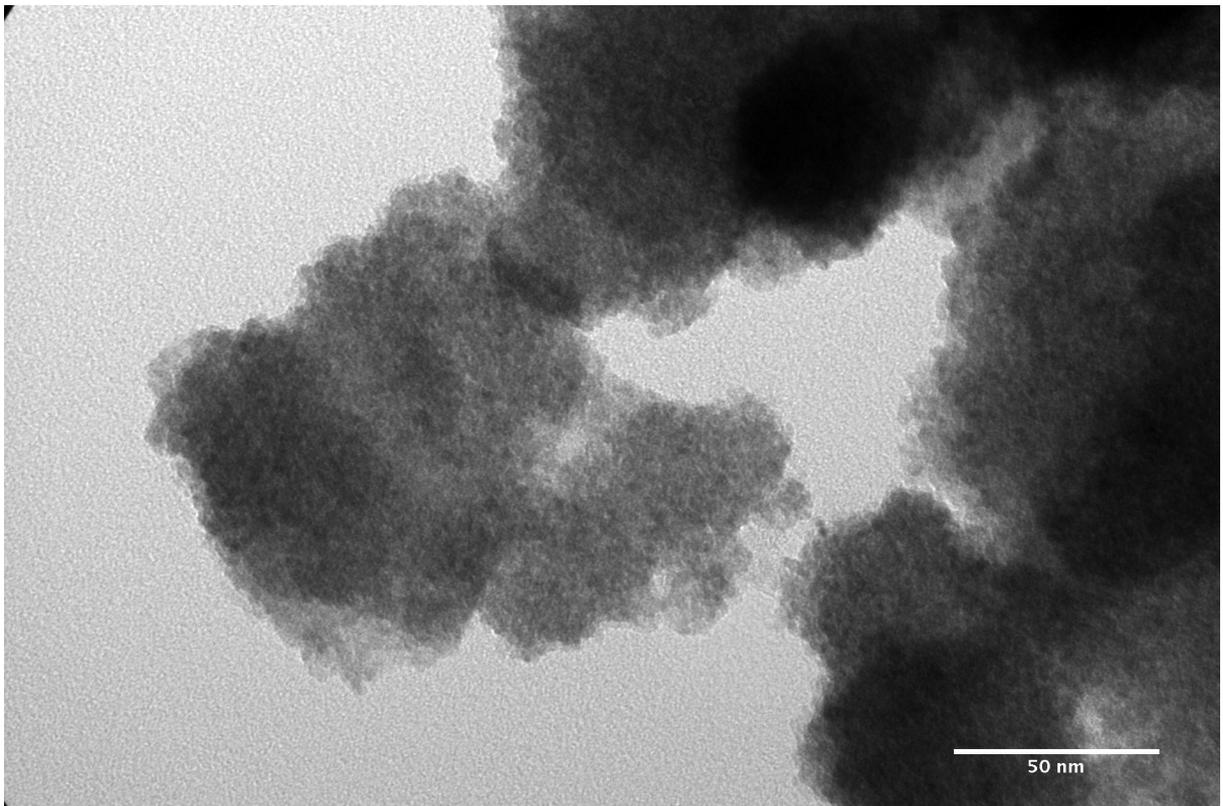
Surfaces spécifiques mesurées pour certains oxydes mixtes et leur diamètre sphérique équivalent.

L'analyse BET des particules par adsorption/désorption d'azote montre quant à elle des valeurs de surface spécifiques comprises entre 78 et 115 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 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 :

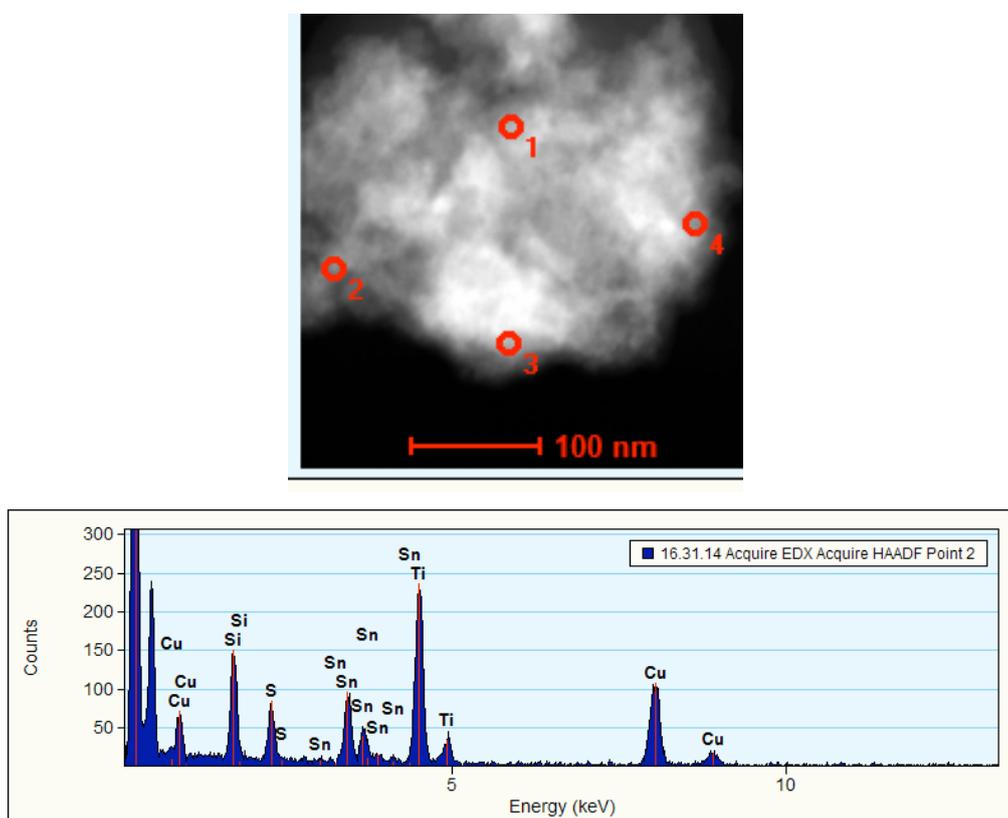


Figure 3-11.

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 :

<i>x_{Sn} moyen par dosage chimique</i>	<i>x_{Sn} évalué par EDX</i>
0,15	0,16 (± 0,05)
0,26	0,23 (± 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 [71,72] :

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

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 :

<i>Equilibres en solution</i>	<i>Log₁₀ K (120°C)</i>
$Ti^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)]^{3+} + H^+$	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
<i>Equilibres de solubilité</i>	<i>Log₁₀ K_s (120°C)</i>
$TiO_2_{(rutile)} + 2 H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4]_{(aq)}$	-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 :

<i>Surnageant n°</i>	<i>[Ti] mesurée</i>	<i>[Ti(OH)₄] calculée</i>	<i>[Sn] mesurée</i>	<i>[Sn(OH)₄] calculée</i>
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.

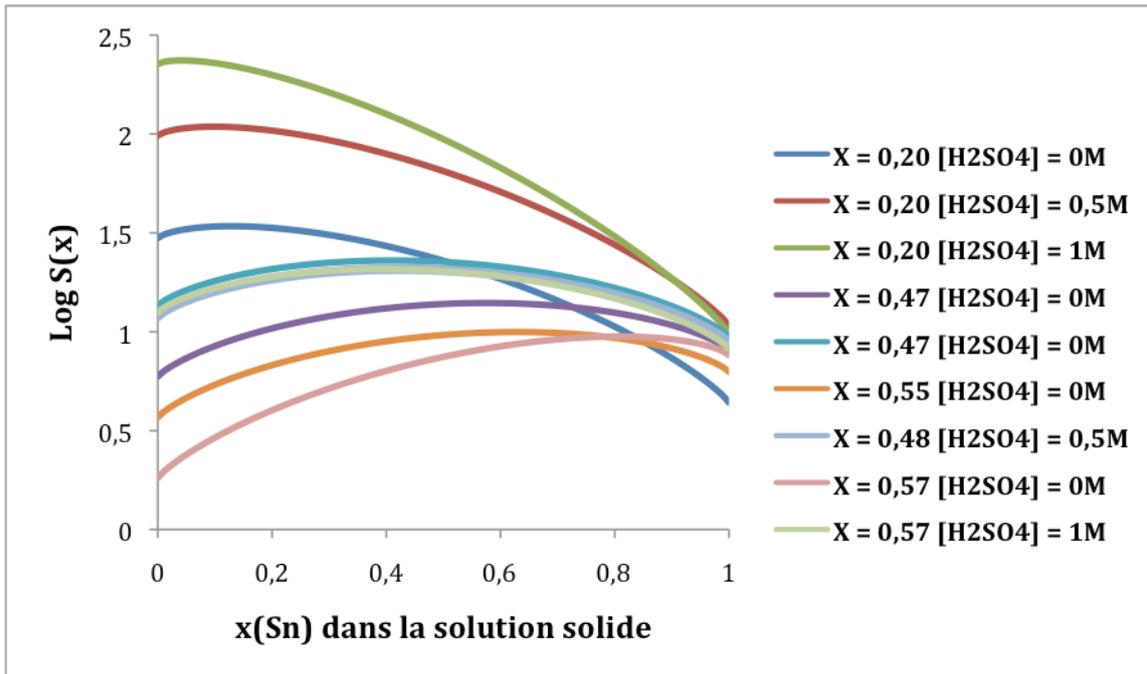


Figure 3-12.

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[6,71] (3.13) :

$$X_{aq} = \frac{[S_{\text{aq}}]}{[T_{\text{aq}}] + [S_{\text{aq}}]} \quad (3.12)$$

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

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 :

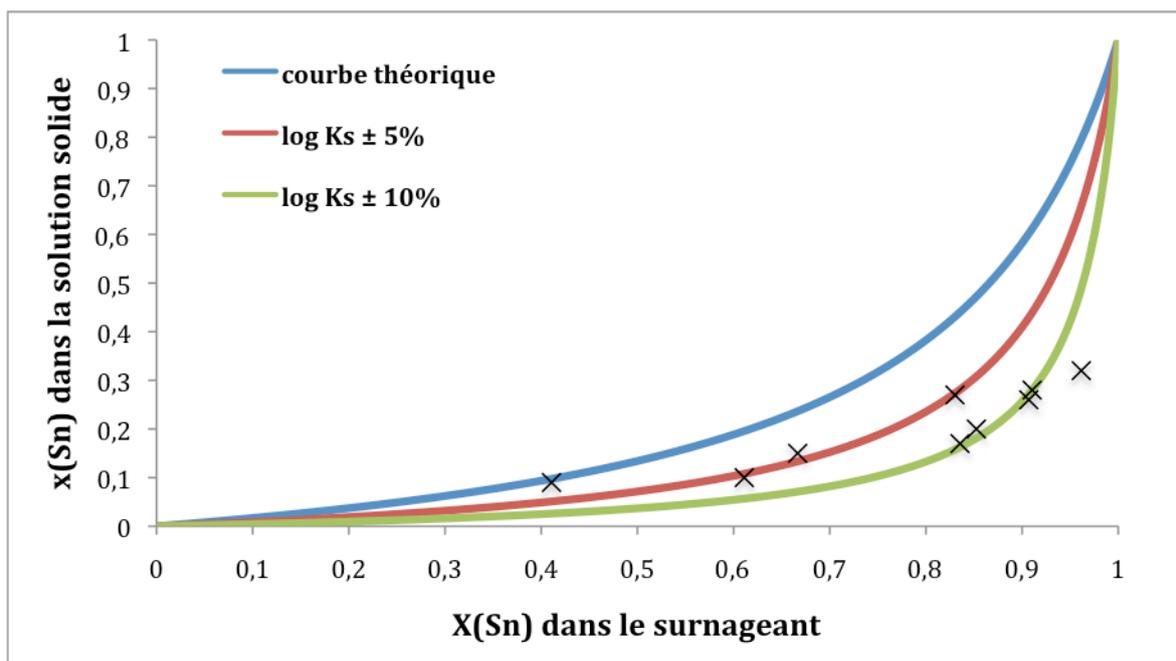


Figure 3-13.

Diagramme de Roozeboom pour le système Ti(IV)-Sn(IV)-Cl-H₂SO₄-H₂O à 120°C

Sur la figure 3-13, la courbe bleue montre la courbe d'équilibre théorique sans appliquer de modification aux valeurs de Ks 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 TiO₂ rutile est majoré de 5 à 10% quand celui de la constante de solubilité du

SnO₂ 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).

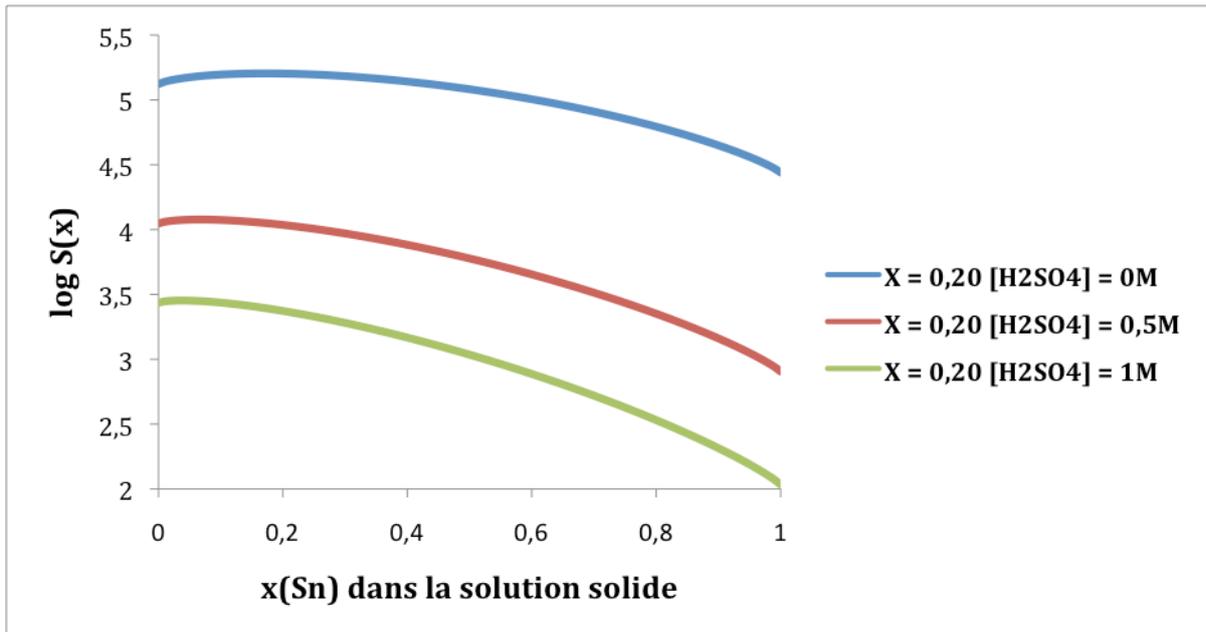


Figure 3-14.

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)

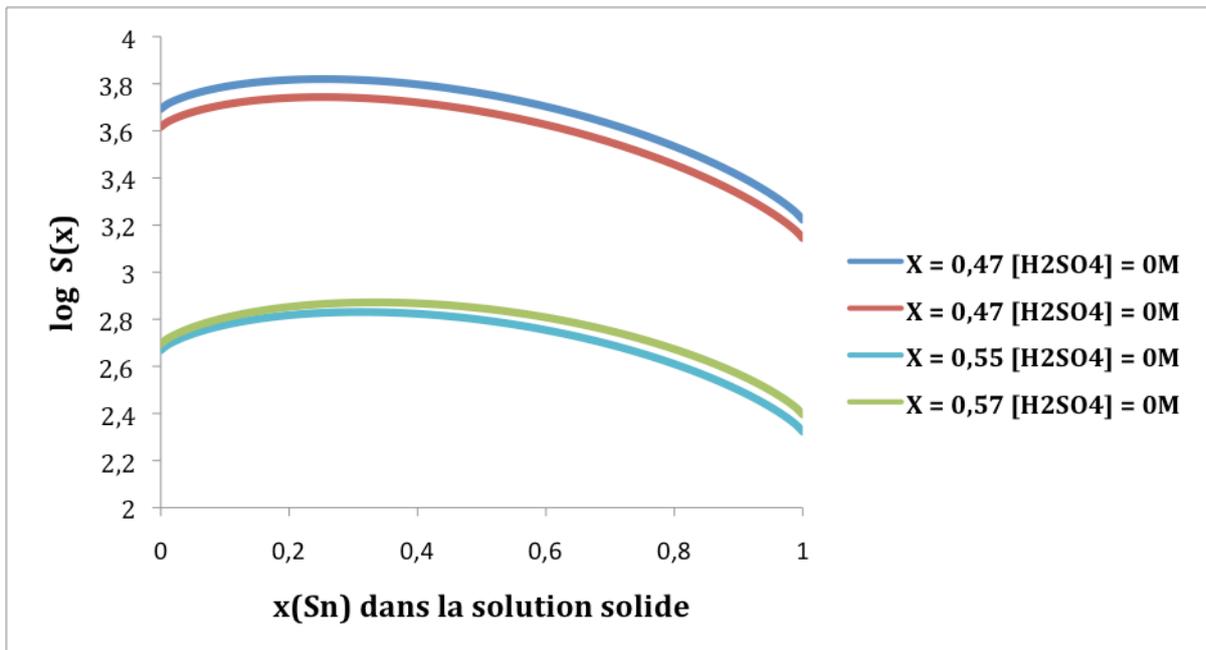


Figure 3-15.

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

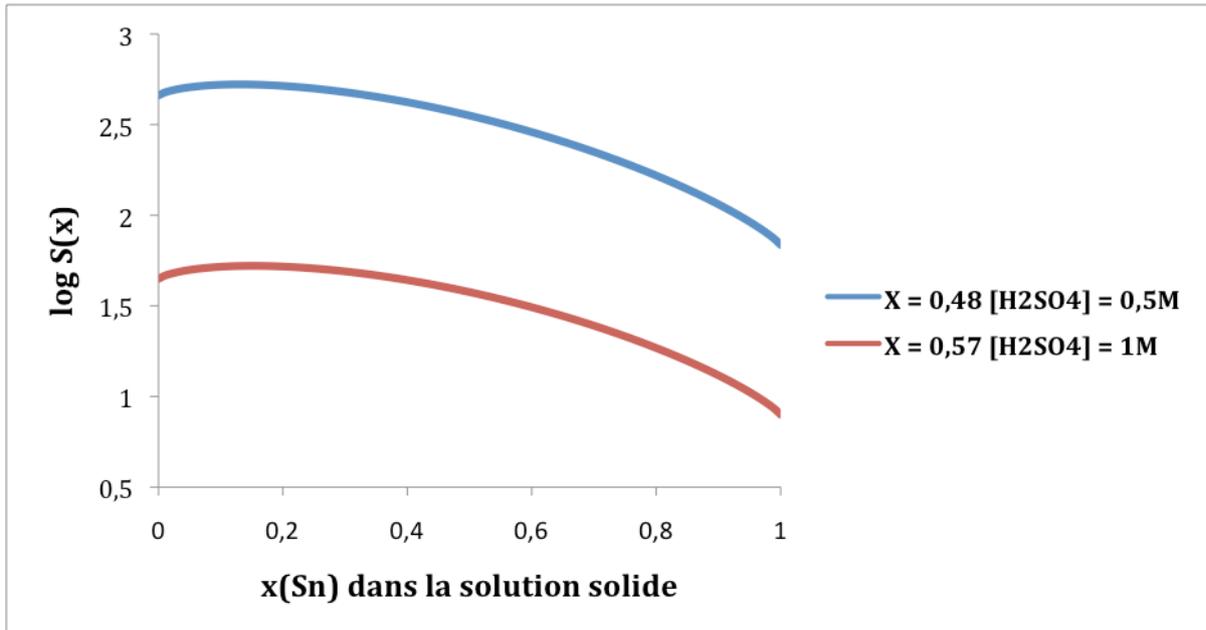


Figure 3-16.

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, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{ajouté}} = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ (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 $X(\text{Sn})$ 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}	<i>[H₂SO₄] ajouté</i>	<i>x(Sn) mesuré</i>	<i>log S_{max}</i>	<i>x(Sn) 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.

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

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 $X_{\text{Sn, aq}} = 0,47$ au départ et $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0 \text{ mol.l}^{-1}$. La figure 3-17 représente ainsi la variation du terme exponentiel en fonction de x_{Sn} dans le solide, pour $\gamma = 0,4 \text{ J.m}^{-2}$, et la figure 3-18 représente la variation de ce même terme pour $\gamma = 1,0 \text{ J.m}^{-2}$.

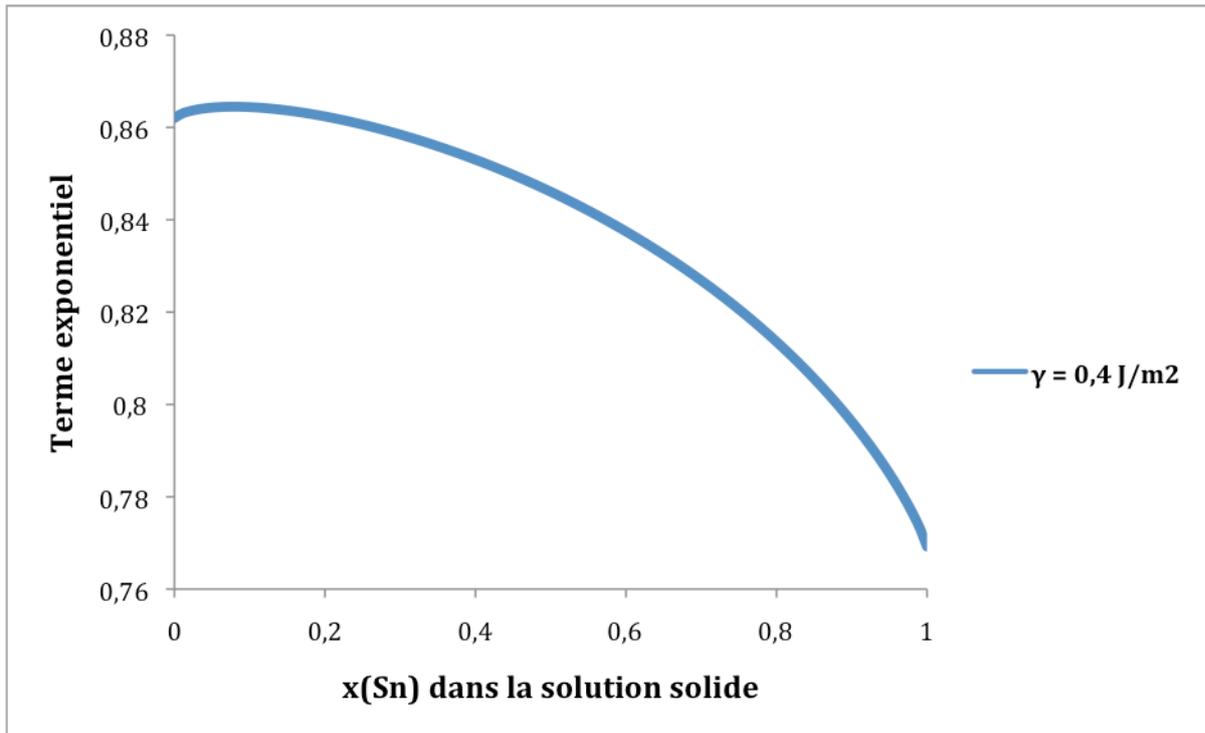


Figure 3-17.

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

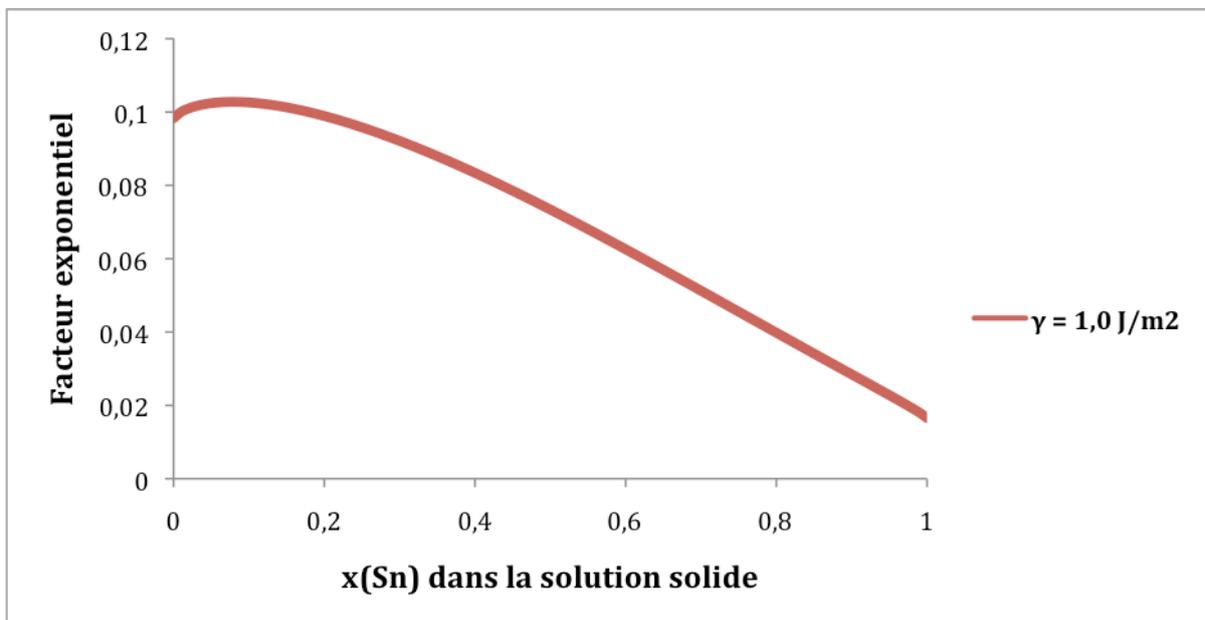


Figure 3-18.

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.

Chapitre 4 Synthèse d'oxydes mixtes à faibles teneurs en étain : application à la photocatalyse

Ce chapitre s'intéresse à la question suivante. En l'absence d'étain, le dioxyde de titane cristallise sous forme anatase. Avec une quantité d'étain suffisante (d'au moins 20% dans la solution réactive), une solution solide de structure analogue au rutile est obtenue. Mais entre les deux, que se passe-t-il ?

4.1 Synthèse et caractérisation des particules

4.1.1 Mode opératoire

La démarche expérimentale pour la synthèse de particules mixtes à faible teneur en étain est identique à celle présentée dans le chapitre 3 : Les poudres commerciales $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 14023-1KG, CAS 13825-74-6) et $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 244678-1KG, 98%, CAS 10026-06-9) sont dissoutes dans l'eau distillée acidifiée avec H_2SO_4 (Sigma Aldrich, CAS 7664-93-9) de manière à avoir une concentration totale en métal de $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ et une concentration apparente en sulfate de 2 mol.l^{-1} . La fraction d'étain introduite en solution est noté $X_{\text{Sn}} = [\text{Sn(IV)}]/([\text{Ti(IV)}]+[\text{Sn(IV)}])$ et varie de 0 à 0,25. Les solutions limpides sont placées dans des tubes en téflon et chauffées au four à micro-ondes (Synthos 3000, Anton Paar) sans agitation. Le chauffage atteint une température de consigne de 120°C à une vitesse de chauffe de 5°C par minute, le chauffage est ensuite maintenu à 120°C pendant une heure avant un refroidissement à température ambiante d'environ $-5^\circ\text{C}/\text{min}$. Dans tous les cas, un précipité blanc est obtenu et celui-ci est lavé à l'eau distillée par centrifugations successives avant d'être lyophilisé.

Les poudres obtenus sont caractérisées par diffractions des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 utilisant la radiation $\text{K}\alpha_1$ du cobalt, $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$. La surface spécifique des particules obtenues par adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil ASAP2000 Micromeritics.

La nanostructure des particules a été étudiée par Microscopie Electronique en Transmission à l'aide d'un FEI TECNAI 20FST.

Enfin, la proportion x d'étain dans les particules mixtes $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ synthétisées est déterminée suivant la même procédure qu'au chapitre 3 : Les particules ($0,5 \text{ g}$) sont

dissoutes dans l'aide sulfurique concentré (10 mol.l^{-1}) à chaud et sous agitation. La quantité de Ti(IV) est mesurée par spectroscopie UV-Vis (Jasco V550) après réaction avec H_2O_2 et reprise dans l'acide sulfurique dilué, tandis que la quantité de Sn(IV) est mesurée par spectroscopie d'absorption atomique (Solaar S2, ThermoElectron) après dilution dans l'acide chlorhydrique.

4.1.2 Résultats des synthèses

4.1.2.1 Proportion d'étain obtenue dans les particules

La figure 4-01 représente la proportion moyenne, notée x , d'étain dans les particules mixtes $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ tracée en fonction de la proportion introduite X_{Sn} introduite dans la solution de départ :

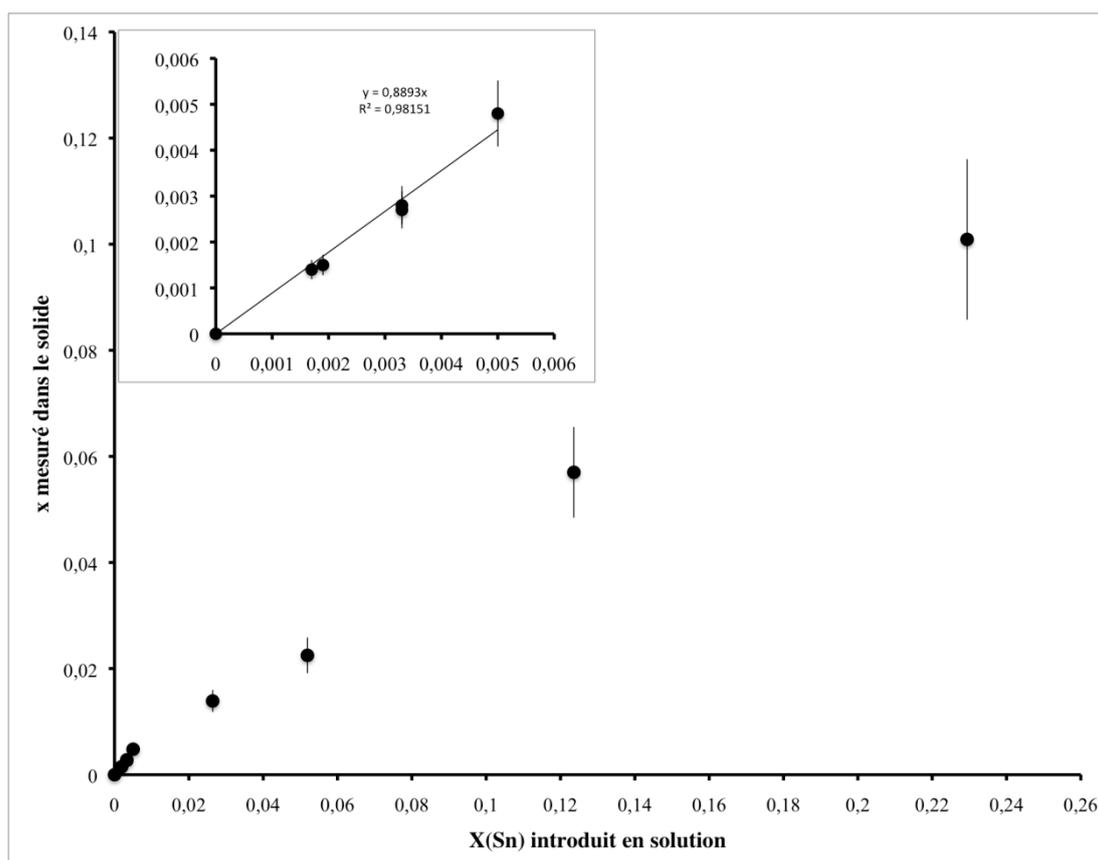


Figure 4-01.

Ratio x obtenu dans le solide en fonction de la proportion d'étain en solution avant thermohydrolyse

Cette figure montre qu'à faible teneur en solution ($X_{Sn} < 0,005$) la loi $x = 0,89X_{Sn}$ obtenue est proche de la loi $x = X_{Sn}$ pour laquelle il y a coprécipitation quantitative des deux éléments. Mais la pente de la fonction $x = f(X_{Sn})$ diminue avec l'augmentation de X_{Sn} : une nouvelle loi est obtenue pour $0,005 < X_{Sn} < 0,23$ avec l'équation $x = 0,0021 + 0,43X_{Sn}$. La loi de coprécipitation quantitative $x = X_{Sn}$ a été obtenue dans une précédente étude[73] à des proportions d'étain en solution plus importante, mais le mode d'obtention des particules consistait à précipiter un amorphe suivi d'une étape de cristallisation.

En résumé, dans nos conditions de synthèse, il y a coprécipitation quantitative de l'étain avec le titane dans les cas où la proportion d'étain en solution est inférieure à $X_{Sn} = 0,005$ mais cet effet s'estompe lorsque cette proportion augmente, ce qui rejoint les résultats décrits dans l'étude générale sur la coprécipitation du chapitre précédent.

Dans la suite de ce chapitre, la composition des particules est décrite par la proportion x mesurée dans le solide.

4.1.2.2 Caractérisations des particules

La caractérisation des particules par DRX est montrée sur les figures 4-02 et 4-03 ci-dessous.

Pour $x = 0$, seule la forme anatase du dioxyde de titane est obtenue, tandis que la forme rutile apparaît dès lors que $x > 0$. On peut trouver dans la littérature une relation exprimant la fraction de rutile obtenue dans les poudres en fonction de données issues de la DRX[74] :

$$X_R = \frac{I_R(110)}{0,884 \times I_A(101) + I_R(110)} \quad (4.1)$$

I_R étant l'intensité intégrée du pic (110) de la phase rutile, et I_A l'intensité intégrée du pic (101) de la phase anatase, après une opération de déconvolution du diffractogramme obtenu. La proportion de rutile au sein des particules est ainsi tracée en fonction de la composition x de ces dernières sur la figure 4-04.

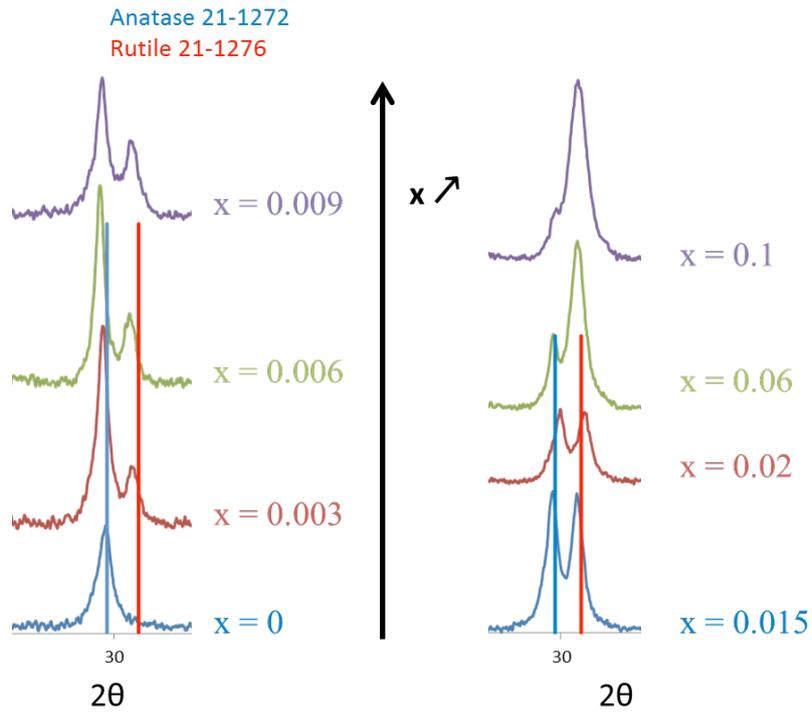


Figure 4-02.

Evolution des diffractogrammes en fonction de la composition x des solides

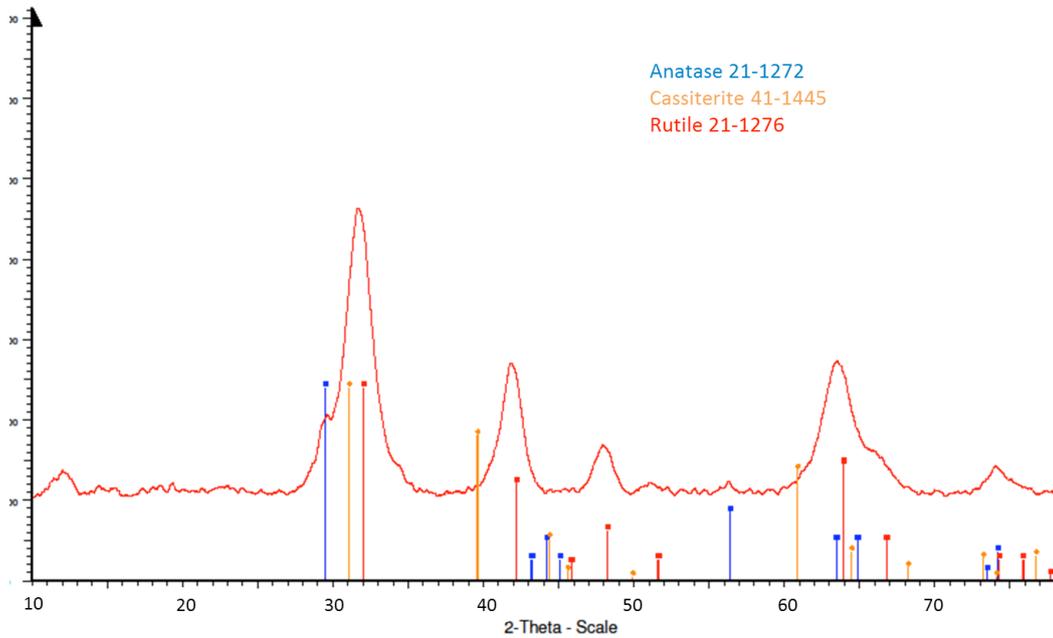


Figure 4-03.

Diffractogramme complet du solide de composition $x = 0,1$ mettant en évidence l'absence de la phase cassitérite.

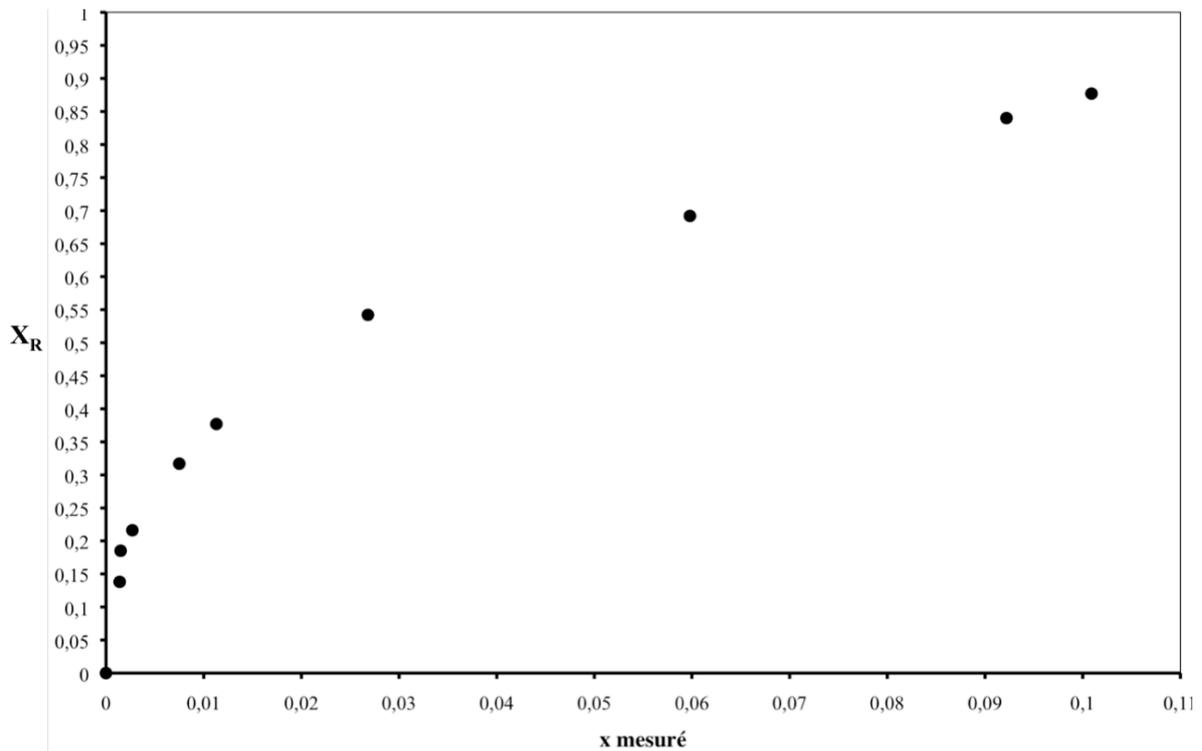


Figure 4-04.

Proportion de rutile X_R obtenue dans le solide en fonction de la composition x mesurée

Une augmentation de la proportion de rutile est observée avec l'augmentation de la composition en étain dans le solide suivant deux régimes : Pour $x < 0,005$ la variation est quasiment linéaire avec une pente d'environ 90, l'extrapolation de ce régime aboutit à l'obtention d'une proportion théorique de rutile de 1 pour une composition en étain de 0,011 alors que de l'anatase est toujours observée à $x = 0,1$ (cf. figure 4-02). En revanche, pour $x > 0,025$ la pente calculée par interpolation est seulement de 4,5. Ces résultats issus des caractérisations par DRX sont en cohérence avec l'hypothèse selon laquelle l'incorporation de Sn(IV) dans la solution solide induit la formation contrôlée de la phase rutile. Il est ainsi possible d'établir un modèle simple impliquant l'existence d'une quantité minimale d'étain $x_{\min,R}$ par particule de rutile tandis que les particules d'anatase ne sont pas censées contenir d'étain. La relation linéaire obtenue aux très faibles compositions en étain peut ainsi s'expliquer par la variation de la proportion de particules d'anatase sans étain par rapport aux particules de rutile qui contiennent la composition minimale d'étain nécessaire à leur formation. L'extrapolation de cette loi obtenue aux très faibles compositions à $X_R = 1$ donne en réalité la valeur de cette composition minimale en étain dans les particules de rutile, en l'occurrence $x_{\min,R} = 0,011$ (1,1 mol% d'étain).

Lors de l'augmentation de la proportion d'étain dans le solide ($0,005 < x < 0,011$), on peut penser que les particules de rutile incorporent plus d'étain que la teneur minimale $x_{\min,R}$ nécessaire puisque les solutions solides Ti-Sn contenant une répartition aléatoire des atomes d'étain se forment facilement. Du fait des très faibles teneurs en étain et des petites tailles des cristallites, il n'est pas raisonnable de déduire la quantité d'étain dans les grains de rutile à partir de paramètres de maille mesurés, l'EDX n'est par ailleurs pas non plus une méthode exploitable en raison des trop faibles teneurs impliquées. Toutefois, l'interprétation proposée ici paraît la plus simple et la plus cohérente avec la stratégie utilisée. Il est, par ailleurs, intéressant de comparer les résultats obtenus par thermohydrolyse avec ceux de Zhao et al.[75] qui consistent en une cristallisation hydrothermale d'un amorphe issu d'une coprécipitation : ces auteurs trouvent une composition minimale en étain de 4% pour l'obtention de rutile, un mélange anatase-rutile est obtenu pour $0,04 < x < 0,06$ et l'obtention de la phase rutile seule quand $x > 0,06$. Nous obtenons de notre côté une composition voisine de $x = 0,11$ mol% au-delà de laquelle seule la phase rutile cristallise. Il n'est pas surprenant d'obtenir deux comportements différents pour la coprécipitation du titane et de l'étain avec de telles différences dans les systèmes chimiques et les conditions opératoires choisies, mais dans les deux études, des phases mixtes anatase-rutile sont obtenues avec des compositions en étain similaires (< 10 mol%). Il apparaît néanmoins clairement que la précipitation homogène par thermohydrolyse permet un contrôle plus fin et plus précis de la proportion anatase-rutile via le contrôle de la teneur d'étain, que dans les conditions de précipitations plus brusques utilisées par Zhao et al.[75]

Tous ces résultats montrent ainsi que des nanoparticules de dioxyde de titane peuvent être produites par synthèse « one-pot » avec des mélanges anatase-rutile de proportion contrôlable par la simple introduction d'une quantité définie de Sn(IV) dans le système chimique.

Toutes les surfaces spécifiques des poudres synthétisées sont rassemblées dans le tableau 4-01 ci-dessous. Les valeurs sont comprises entre 150 et 200 m²/g ce qui correspond à la surface de particules sphériques d'environ 7 à 10 nm.

Le diamètre moyen des particules indiqué est un équivalent dans le cas de particules sphériques individualisées, ce qui ne correspond pas à la réalité de nos échantillons mais sert de point de référence.

X_{Sn} introduit	Composition x du solide	$S_{spécifique}$ (m^2/g)	D_{BET} (nm)
0	0	197	7,81
0,0017	0,0014	201	7,65
0,0019	0,0015	180	8,55
0,0033	0,0028	171	9,00
0,0033	0,0027	150	10,26
0,0050	0,0048	188	8,18
0,0264	0,0139	145	10,61
0,0519	0,0225	163	9,44

Tableau 4-01.

Calcul de la taille moyenne des particules synthétisées d'après les mesures BET

4.1.2.3 Etude de la nanostructure des particules mixtes anatase-rutile

L'objet de ce paragraphe est d'étudier la distribution spatiale des phases anatases et rutile ainsi que le type d'interfaces entre elles par Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM). L'échantillon de composition $x = 0,0225$ pour lequel une proportion de phase rutile d'environ 50% a été obtenue, a été choisie comme étant représentatif des nanocomposites mixtes obtenus, permettant ainsi de faciliter l'étude par rapport à des poudres présentant un ratio anatase-rutile moins équilibré.

La figure 4-05 montre un agglomérat de nanocristallites d'environ 2-5 nm. Ces cristallites sont plus petits que la taille attendue d'après la mesure des surfaces spécifiques mais ces particules apparaissent très agglomérées et semblent par conséquent partager plusieurs faces, la surface libre est donc plus réduite que pour des particules isolées. De plus, le centre de l'agglomérat pourrait être moins poreux qu'en surface. Le même type d'objets avait été obtenu pour les conditions de thermohydrolyse à plus forte teneur en étain ne donnant que la phase rutile.

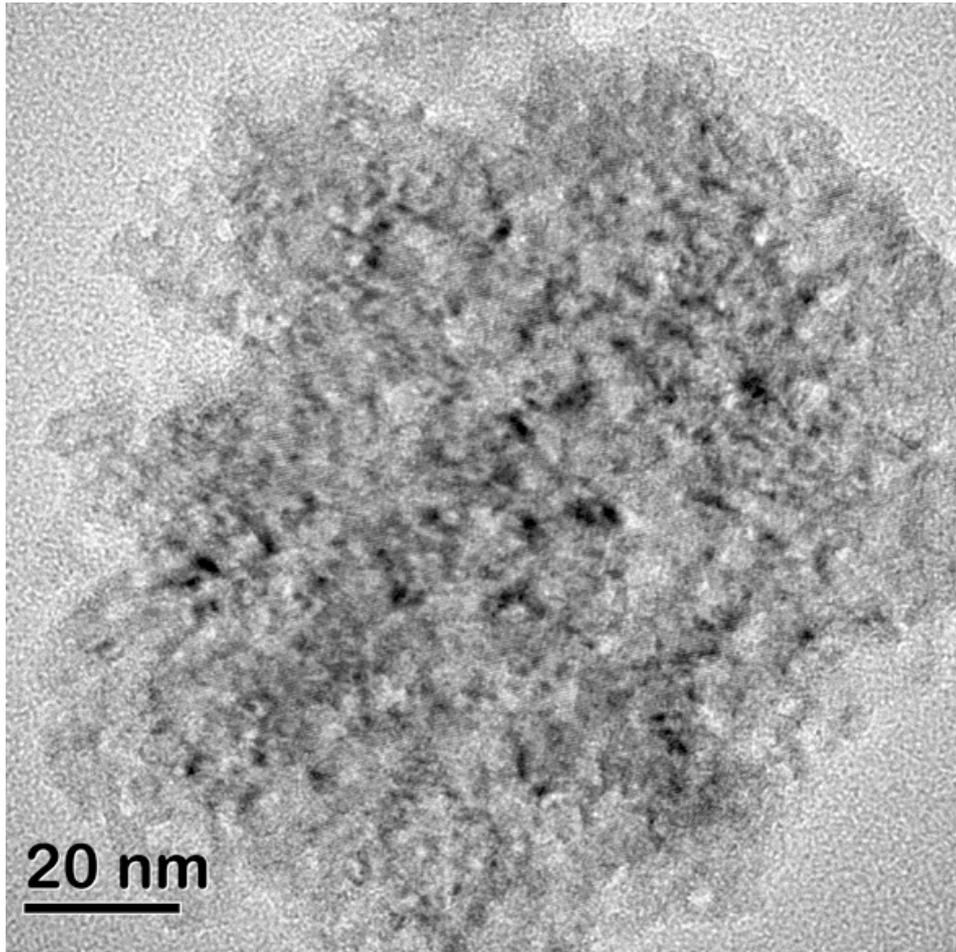


Figure 4-05.

Image MET d'un agglomérat de nanoparticules ($x = 0,0225$; $X_R = 0,5$)

Une transformée de Fourier rapide, présentée sur la figure 4-06, montre une superposition orientée des motifs de diffraction de l'anatase et du rutile : les plans $\{2\ 0\ 0\}$ de l'anatase et $\{2\ 1\ 0\}$ du rutile apparaissent parallèles et présentent une distance inter-réticulaire de 1,89 Å et 2,05 Å respectivement.

En effectuant une transformée de Fourier inverse (figure 4-07), construite à l'aide des spots correspondant aux plans $\{2\ 0\ 0\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$ de l'anatase (en bleu sur la figure 4-06) et au plan $\{2\ 1\ 0\}$ du rutile (en rouge sur la figure 4-06), il est ainsi possible d'établir un cliché colorisé sur lequel chaque cristallite peut être identifié comme étant de forme anatase ou rutile.

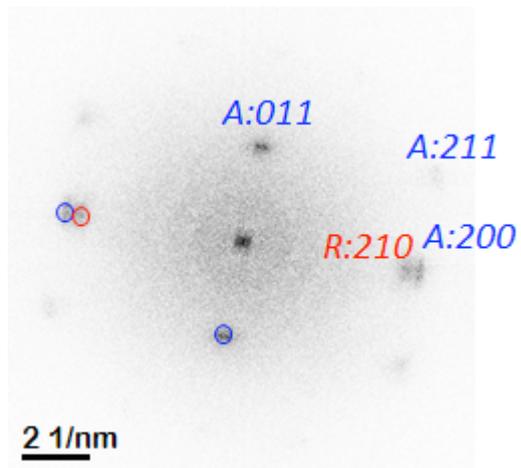


Figure 4-06.

Transformée de Fourier de l'image obtenue en MET à haute résolution

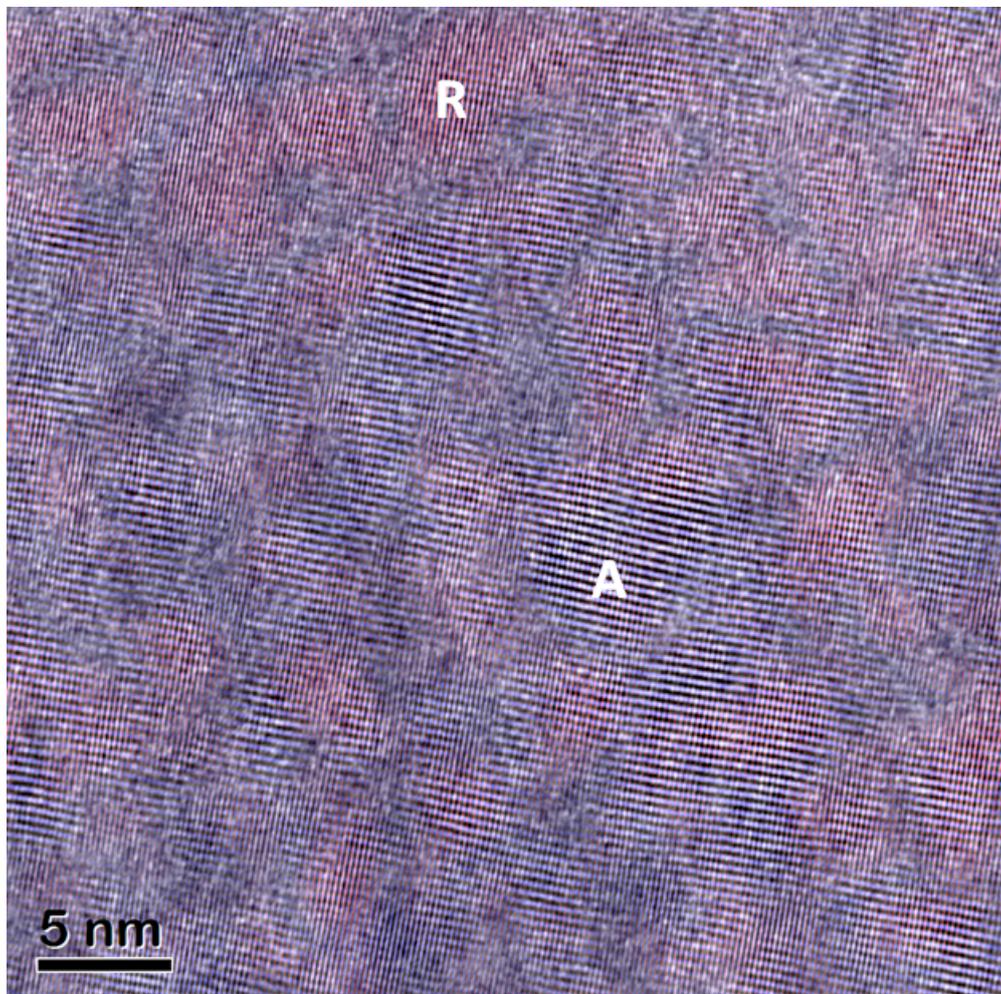


Figure 4-07.

Image obtenue par MET à haute résolution, et colorisée par une opération de transformée de Fourier inverse. Les cristallites d'anatase (A) sont en bleu, les cristallites de rutile (R) en rouge.

L'étude microscopique de la poudre obtenue montre ainsi l'obtention de cristallites d'anatase et de rutile interconnectés et orientés. Les particules présentées dans ce paragraphe ne sont pas simplement des nanoparticules agglomérées mais des nanocomposites anatase-rutile poreux avec des interfaces visibles et bien définies entre ces deux phases. Par ailleurs, le parallélisme observé des plans {200} de l'anatase et {210} du rutile révèle qu'il existe une relation d'épitaxie entre ces deux phases ; l'une des deux a pu orienter la croissance de l'autre.

La formation de nanocomposites poreux anatase-rutile dont le taux de rutile est parfaitement contrôlé par la quantité d'étain introduite nous a incités à évaluer leurs performances photocatalytiques pour les raisons que nous développons à présent.

4.2 Introduction bibliographique à la photocatalyse

4.2.1 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est une méthode efficace de dépollution de l'air et de l'eau qui permet notamment la dégradation d'un polluant organique après adsorption de celui-ci à la surface d'un matériau. Le principe de la photocatalyse repose sur la génération d'une paire électron-trou concomitante à l'irradiation du matériau. Ce dernier doit être un semi-conducteur et la création de la paire électron-trou n'est effective que si l'énergie de l'irradiation est supérieure à celle du band-gap du matériau. Lorsque cette paire est créée, le trou est formé au niveau de la bande de valence et l'électron est porté au niveau de la bande de conduction. Ces porteurs de charges peuvent ou bien se recombiner ou bien migrer en surface et réagir avec des espèces adsorbées telles que H_2O , OH^- ou encore O_2 pour former des espèces radicalaires à fort potentiel d'oxydation. La figure 4-08 ci-dessous illustre le processus de photocatalyse:

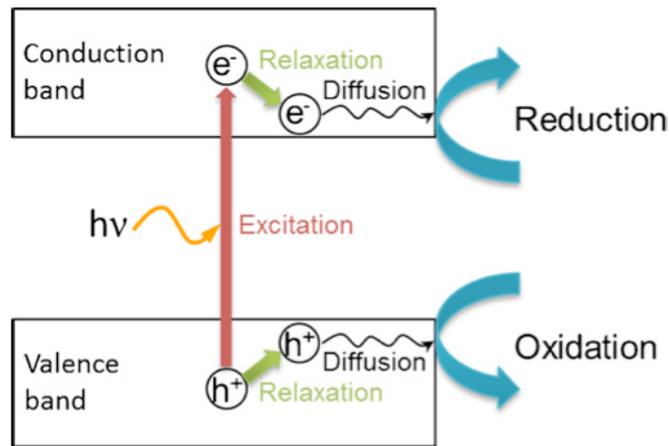
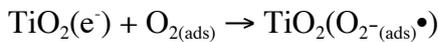
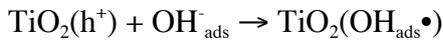
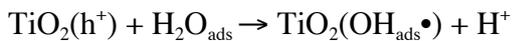


Figure 4-08.

Mécanisme général de la photocatalyse lors de l'irradiation d'un matériau semi-conducteur[76]

Ces espèces formées réagissent ensuite avec le polluant organique adsorbé (noté R) suivant le mécanisme ci-dessous[77] :



Le choix du dioxyde de titane comme matériau photocatalytique présente plusieurs avantages. Outre son caractère semi-conducteur, celui-ci est peu toxique, il est biologiquement et chimiquement inerte, stable sur une longue période et est produit industriellement à un faible coût[78].

La forme anatase de l'oxyde de titane est réputée présenter une meilleure activité photocatalytique que les phases rutile et brookite du fait notamment d'une recombinaison moins rapide des porteurs de charge, de leur mobilité plus importante ainsi que d'une densité de groupements hydroxyls plus importante en surface de particules d'anatase[79] .

L'étude cinétique de la décomposition du polluant repose souvent sur l'utilisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood selon lequel la vitesse de la réaction catalytique en surface du matériau est proportionnelle à la surface couverte par le substrat. Mais selon Grabowska et al.[78] la fiabilité de ce modèle peut être faussée par plusieurs facteurs et notamment le fait que la saturation de la surface du catalyseur entraîne une diminution de la vitesse de

catalyse, ou encore le fait que cette vitesse peut être affectée par l'accumulation de composés intermédiaires en surface du catalyseur. Grabowska et al.[78] citent par ailleurs des phénomènes probables qui ne sont pas pris en compte dans l'utilisation de ce modèle : la modification des équilibres d'adsorption/désorption lors de l'irradiation, l'influence du flux de photons sur la réaction catalytique, la diffusion possible de OH• en solution aboutissant à une catalyse en solution, ou encore la « modification » de la surface par l'irradiation aboutissant par exemple à une désagrégation des particules qui entraînerait une augmentation des hydroxyls de surface.

En dépit de ces limitations, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est utilisé dans plusieurs travaux[80–82] afin de décrire la cinétique de dégradation d'un polluant organique par TiO₂ sous irradiation. Certaines études utilisent même une loi cinétique de pseudo premier ordre qui est un cas particulier du modèle de Langmuir Hinshelwood quand on suppose que Kc est très inférieur à 1. Cette hypothèse conduit à la relation suivante :

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1 + Kc} \quad (4.2)$$

r : vitesse de la réaction catalytique

c : concentration du polluant organique

K : constante de l'équilibre d'adsorption du polluant

k : constante de vitesse de la réaction catalytique

L'obtention d'une droite lorsque 1/r est tracé en fonction de 1/c est en cohérence avec une cinétique de premier ordre. Cette dépendance linéaire est obtenue par Zhao et al.[83] qui déterminent et comparent l'activité catalytique de leurs particules indépendamment de l'adsorption avant irradiation et de la concentration du polluant (le phénol) en solution.

4.2.2 Optimisation de l'activité photocatalytique d'un matériau

Il existe différentes stratégies pour améliorer l'activité photocatalytique d'un matériau. Dans le cas de l'utilisation du rayonnement solaire, une stratégie consiste à améliorer son absorption et donc a priori son activité dans le visible grâce à un dopage cationique ou anionique. Le dopage introduit des niveaux d'énergie supplémentaires permettant la

réduction du band gap et peut avoir des bénéfices supplémentaires comme la limitation de la recombinaison des porteurs de charge[78].

D'autres voies d'amélioration de l'activité photocatalytique du dioxyde de titane consistent en une déposition d'un métal (Ag, Au, Pt, Pd) en surface des particules: cette stratégie crée un piège à électron en surface, favorisant les réactions photocatalytiques contre la recombinaison des porteurs de charge [84].

Il est également possible d'améliorer l'activité photocatalytique par couplage du TiO_2 avec un autre semi-conducteur. Dans ce cas on cherche à séparer l'électron et le trou sur deux matériaux différents, ce qui empêche la recombinaison. Il en existe plusieurs exemples parmi lesquelles ZnO/TiO_2 [85,86]; CdS/TiO_2 [87,88]; $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ [89,90] ou encore $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$ [91,92].

En plus de la modification chimique du matériau, il est également possible d'améliorer les performances photocatalytiques par le contrôle de la nano architecture et de la morphologie des particules[76]. En effet, les structures tridimensionnelles sont généralement des structures poreuses avec d'importants rapports surface/volume, permettant l'adsorption de composés (notamment organiques).

Toutes ces stratégies peuvent par ailleurs être combinées pour améliorer l'activité photocatalytique du matériau. Parmi les combinaisons possibles, la création d'interfaces à l'échelle nanométrique entre la phase anatase et la phase rutile paraît judicieuse[93,94] : d'une part, le P25 (Degussa®) dont la structure est constituée à 20% de rutile et 80% d'anatase[78] montre que d'excellentes propriétés peuvent être attendues, et d'autre part, ce type de matériau peut être obtenu par des procédés simples et efficaces. L'efficacité de ce type de structure pour la photocatalyse est illustrée par la figure 4-09 ci-dessous. Lors de l'irradiation du matériau induisant la création de la paire électron-trou, un transfert électronique se produit de la bande de conduction de la phase anatase vers celle de la phase rutile, située à un niveau d'énergie légèrement inférieur, tandis que le trou n'a pas tendance à migrer sur le rutile dont le niveau de la BV n'est pas supérieur à celle de l'anatase. La recombinaison des porteurs de charge est ainsi limitée et l'activité photocatalytique du matériau s'en trouve améliorée.

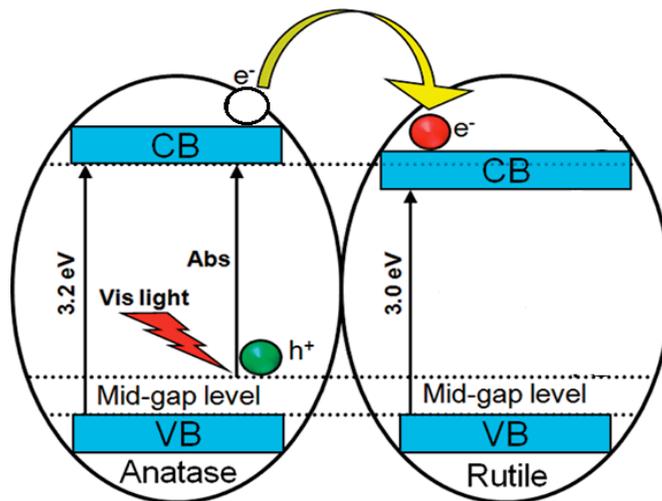


Figure 4-09.

Transfert électronique au niveau de l'interface anatase-rutile

4.2.3 Méthodes de synthèses existantes des interfaces anatase/rutile.

La précipitation homogène par thermohydrolyse de précurseurs de Ti(IV) en solution aqueuse acide est un moyen simple d'obtenir des particules de TiO₂ mais la proportion anatase-rutile dans le solide obtenu est difficile à contrôler et reste très sensible aux conditions physico-chimiques[15,95]. Les particules de dioxyde de titane produites par thermohydrolyse ont une taille généralement inférieure au micron et se présentent sous forme de sous-unités nanocristallines agglomérées.

La méthode que nous avons développée permet de créer ces interfaces anatase-rutile par thermohydrolyse « one-pot » comme cela est démontré en début de chapitre. La stratégie consiste à se placer dans les conditions physico-chimiques où Ti(IV) seul précipite en TiO₂ anatase et à ajouter de faibles quantités de Sn(IV) (0-10 mol%) qui va induire la cristallisation du rutile lors de la coprécipitation de ce dernier avec le titane.

Il est vrai qu'une variante de cette stratégie a été précédemment utilisée par Fresno et al. par coprécipitation de ces deux éléments sous forme d'amorphe, via le bulk d'une part[96,97] ou par micelles inverses d'autre part[98]. Dans les deux cas, l'amorphe ainsi obtenu subit un traitement thermique et les poudres obtenues présentent de bonnes performances photocatalytiques. Toutefois l'inconvénient principal de ce mode opératoire est le recuit à l'air qui, bien qu'améliorant la cristallinité du produit, peut être préjudiciable pour la surface spécifique et l'homogénéité des produits, rendant ainsi hasardeuse toute optimisation des

résultats de synthèse. Ces auteurs montrent comme nous des composites avec une répartition homogène des phases anatase et rutile à une échelle nanométrique plus grande que la nôtre du fait d'un traitement thermique aboutissant à des nanocristallites de plus grande taille. Les composites produits par ces auteurs ne montrent toutefois pas de relation d'épithaxie visible sur leur étude microscopique (HRTEM).

On notera aussi que Zhao et al.[75] ont obtenu des particules mixtes $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ par coprécipitation de Sn(IV) et Ti(IV) à partir de précurseurs de type peroxy suivie d'un traitement hydrothermal. Leurs travaux montrent une meilleure dégradation du phénol par les particules dopées par rapport aux non dopées, mais cette amélioration ne semble pas due à des interfaces anatase-rutile. Ces auteurs attribuent l'amélioration des performances à une surface spécifique élevée, et à une meilleure cristallinité.

En conclusion, notre méthode nous semble simple, souple et originale pour piloter la formation d'interfaces anatase-rutile propices à une bonne activité photocatalytique. Nous avons alors cherché à l'évaluer.

4.3 Activité photocatalytique des composites

Il est connu que l'évaluation de l'activité photocatalytique de particules est sensible au choix du système chimique et du type de photoréacteur. De façon pragmatique, nous avons commencé par un test simple puis grâce à une collaboration avons pu obtenir des résultats dans des conditions plus normalisées.

4.3.1 Tests en phase liquide

4.3.1.1 Mode opératoire des tests photocatalytiques

Nous avons testé la photodégradation d'un composé organique : le phénol. Sa cinétique de photodégradation a été déterminée de la façon suivante : 20 mg de particules sont dispersées dans 50 ml d'une solution aqueuse de phénol à $7,5 \text{ mg.l}^{-1}$ préparée à partir du produit commercial Sigma Aldrich, 328111, $\geq 99\%$. La suspension est laissée une nuit, et le pH est stabilisé aux alentours de 7 afin d'évaluer la dépollution d'eaux a priori plutôt neutres. Les suspensions ainsi préparées sont irradiées à l'aide d'une lampe à UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) placée juste au-dessus des béchers (cf. figure 4.11). Des prélèvements sont ensuite régulièrement

effectués : ceux-ci sont centrifugés et la quantité de phénol restant dans le surnageant est mesurée à l'aide de la hauteur de son pic d'adsorption (cf. figure 4.10). Dans tous les cas, une suspension de référence préparée avec du P25 est également testée.

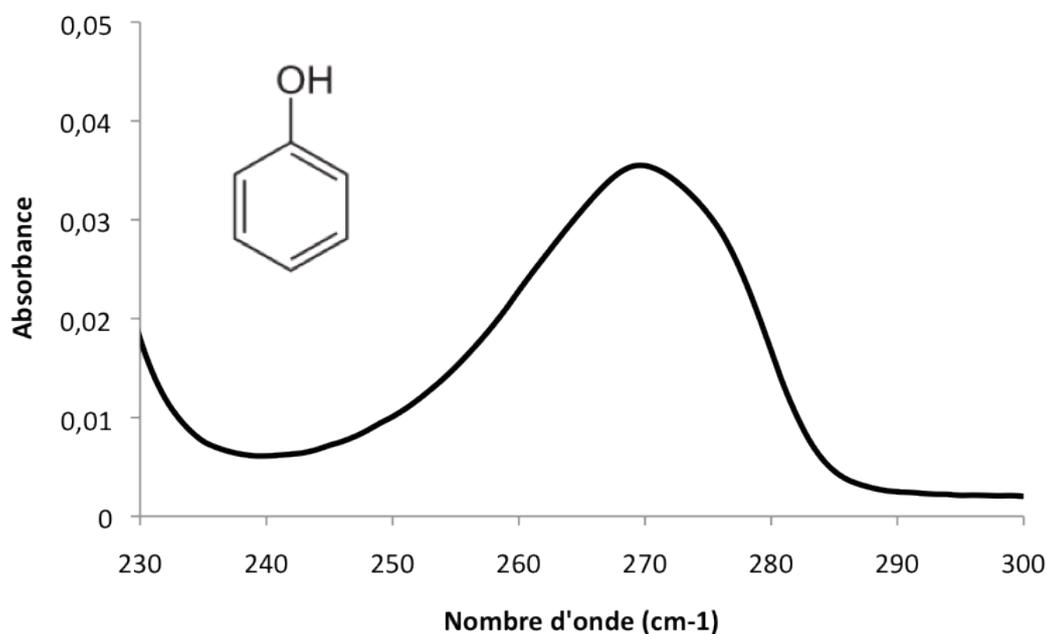


Figure 4-10.

Spectre UV Vis du phénol

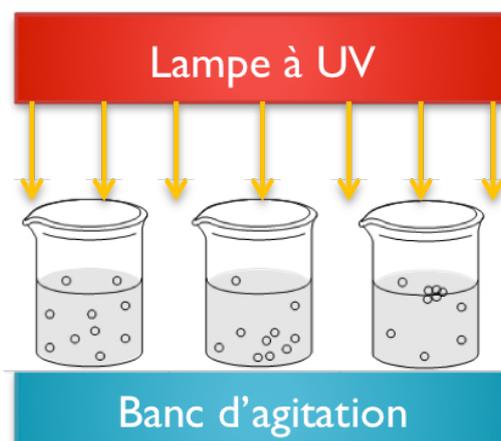


Figure 4-11.

Schéma du montage utilisé pour les réactions de photocatalyse

4.3.1.2 Résultats des tests photocatalytiques

4.3.1.2.1 Optimisation du taux de phase rutile

Les caractéristiques des particules testées dans ce paragraphe sont rassemblées dans le tableau 4-02 suivant :

<i>Composition $x(Sn)$</i>	<i>Composition en rutile X_R</i>
0	0
0,0014	0,15
0,0015	0,19
0,0028	0,24
0,0075	0,30

Tableau 4-02.

Caractéristiques des poudres utilisées

Les résultats de ces tests sont montrés sur la figure 4.12 ci-dessous. Ils montrent qu'il existe une composition optimale x en étain dans le solide d'environ 0,0014-0,0015 et correspondant à une teneur en rutile $X_R = 0,15-0,19$. L'étude de la loi cinétique est illustrée par la figure 4-13 ci-après et les données cinétiques qui en résultent sont rassemblées dans le tableau 4-03.

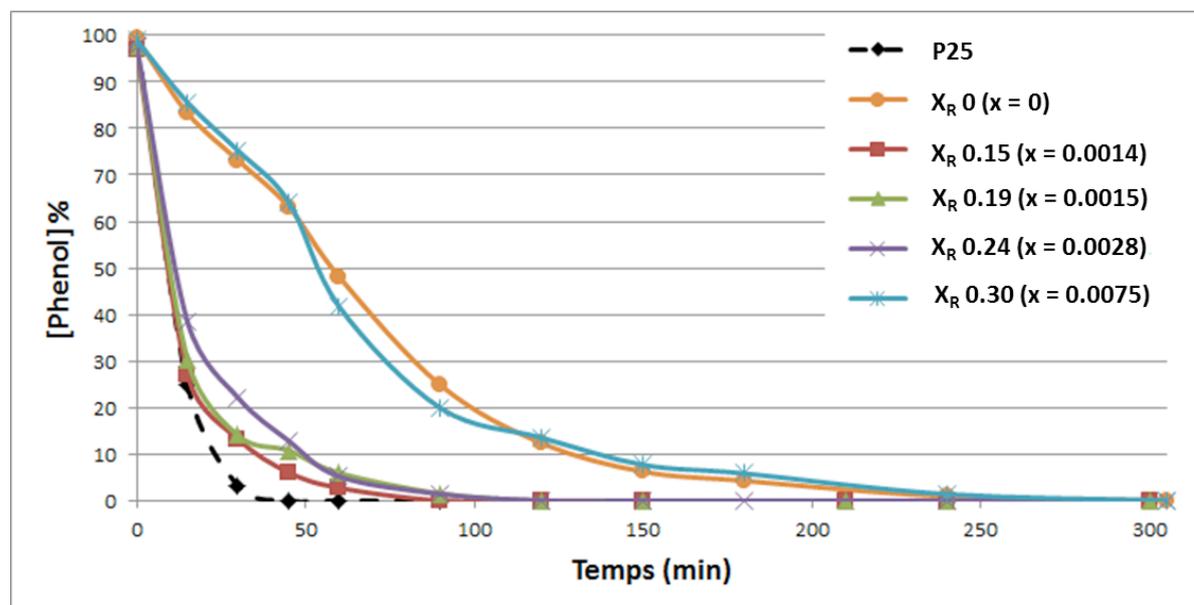


Figure 4-12.

Cinétique de photodégradation du phénol par des échantillons contenant 0 à 30% de rutile. Le P25 sert ici d'échantillon de référence.

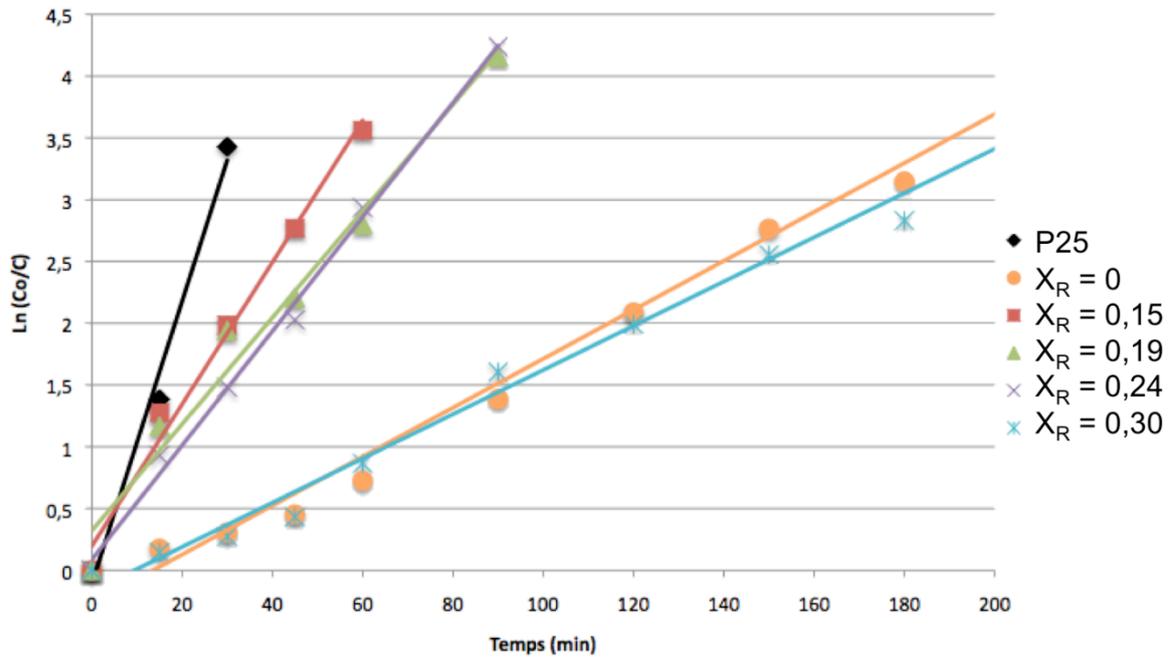


Figure 4-13.

Tracé de $\ln(C_0/C) = f(t)$ pour les matériaux testés à la figure 4-12.

En faisant l'hypothèse d'une cinétique de dégradation du phénol du premier ordre, on doit vérifier :

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (4.3)$$

C_0 étant la concentration initiale en phénol, cette relation est tracée sur la figure 4.13 ci-dessus pour chaque matériau dont l'activité est montrée sur la figure 4.12. L'hypothèse d'une cinétique de pseudo-premier ordre apparaît validée du fait de l'obtention de tendances linéaires. Les données cinétiques issues de ce modèle sont rassemblées dans le tableau 4-03 ci-dessous :

<i>Echantillon testé</i>	<i>k_{app}</i>	<i>Comparaison avec P25</i>
P25	0,1143	/
Anatase pure	0,0198	0,17
Rutile 15%	0,0574	0,50
Rutile 19%	0,0431	0,38
Rutile 24%	0,0462	0,40
Rutile 30%	0,0179	0,16

Tableau 4-03.

Constantes cinétiques apparentes de dégradation du phénol, déterminées pour chaque échantillon de particules

La composition optimale est obtenue avec 15% de rutile dans les particules, et elle fournit une activité catalytique environ 3 fois plus active que la phase anatase pure, mais néanmoins moitié moins active que le P25. Il est par ailleurs intéressant de constater que la composition anatase-rutile optimale est proche de celle du P25. La composition en étain des poudres les plus actives est très faible ce qui permet d'attribuer la principale cause de cette variation d'activité à la présence des interfaces anatase-rutile générées par la coprécipitation de l'étain plutôt qu'à une modification des propriétés électroniques du TiO₂ issue d'un dopage avec l'étain.

De fait, le produit présentant la meilleure activité photocatalytique est très similaire à l'un de ceux obtenus dans les travaux de Fresno et al.[98] en terme de rapport anatase-rutile, tandis que la quantité d'étain est plus élevée dans leur étude.

4.3.1.2.2 Produits intermédiaires issus de la dégradation du phénol

La photodégradation du phénol par les particules testées produit des intermédiaires réactionnels visibles par spectroscopie UV. En effet, au cours des tests catalytiques, le suivi de la composition du surnageant indique non seulement une diminution de l'intensité du pic à 270 nm (correspondant au phénol) mais aussi l'apparition d'un pic à 248 nm. Celui-ci augmente au cours des tests jusqu'à l'obtention d'un maximum avant de diminuer et de disparaître totalement (cf figure 4-14 ci-dessous) et correspond vraisemblablement à la p-benzoquinone[99].

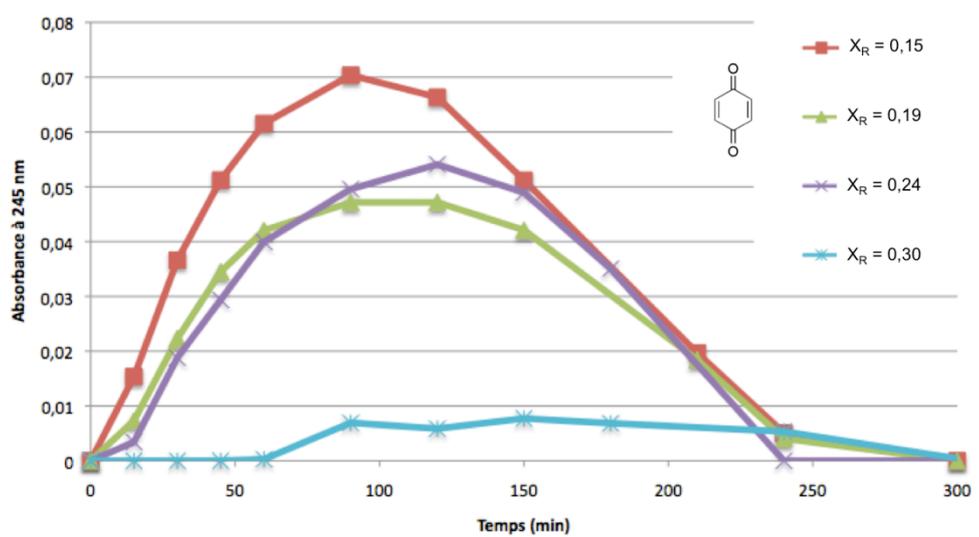


Figure 4-14.

Evolution au cours des tests catalytiques de l'absorbance des surnageants à 245 nm, ce pic étant attribué à la présence de la p-benzoquinone

La figure 4-17 montre une apparition vraisemblable et rapide de p-benzoquinone au cours des tests photocatalytiques. La formation de ce produit de dégradation pourrait expliquer par conséquent la rapide dégradation du phénol observée précédemment. Les tests en phase gazeuse présentés dans le paragraphe suivant ont pour but notamment, de regarder la minéralisation d'un autre polluant organique (l'acétone) par les mêmes échantillons de nanoparticules.

4.3.2 Tests en phase gazeuse

4.3.2.1 Introduction

Les manipulations présentées dans ce paragraphe ont été réalisées par Sylvie Lacombe et Mickael Le Behec à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (UMR 5254, Pau).

Quatre échantillons de poudre de TiO₂ dont le ratio anatase/rutile diffère ont été testés en phase gazeuse pour la minéralisation de l'acétone afin de quantifier leur activité photocatalytique. Le montage choisi est une circulation d'air en boucle dans laquelle est injecté un polluant (acétone). Cet air passe de nombreuses fois à la surface de l'échantillon et la diminution de la concentration en acétone de même que l'augmentation de la concentration en CO₂ sont enregistrés au cours du temps.

Les paramètres expérimentaux sont maintenus constants d'un test à l'autre : température, hygrométrie, débit de circulation d'air, concentration initiale en acétone, intensité lumineuse. D'autres paramètres affectant l'activité doivent être pris en compte : masse de produit photo-catalytique, porosité, capacité d'adsorption, phase cristalline, surface utile (accessible au polluant et à la lumière)...

Les résultats sont présentés après soustraction des fuites et pondérés par la masse de TiO₂. A partir des cinétiques observées (ordre apparent zéro), des constantes de vitesse apparentes expérimentales sont obtenues : $k_{\text{acétone}}$ en ppmV acétone oxydé.min⁻¹.g⁻¹ et k_{CO_2} en ppmV.min⁻¹.g⁻¹.

4.3.2.2 Mode opératoire des tests

4.3.2.2.1 Préparation des lames

Les lames en verre sont lavées à l'eau savonneuse puis dégraissées à l'isopropanol. Par chaque échantillon, une suspension de particules à 20 g.l⁻¹ est préparée et passée aux ultrasons pendant 30 secondes. La lame étant posée dans une boîte de Pétri, la suspension est déposée à l'aide d'une pipette Pasteur jusqu'à recouvrement total de cette lame qui est ensuite laissée à sécher. L'opération de dépôt de particules est répétée jusqu'à obtention d'une masse de particules déposées d'environ 15 mg. Les caractéristiques des échantillons testés sont rassemblées dans le tableau 4-04 ci-dessous :

<i>Composition en rutile X_R</i>	<i>Masse déposée (mg)</i>
0,20	15
0	10,8
0,15	13
0,30	15,2

Tableau 4-04.

Composition des lames testées en phase gazeuse.

4.3.2.2.2 Description du montage utilisé

Le montage expérimental (figure 4-15) se compose d'un réacteur, d'un réservoir, d'une pompe, d'une source lumineuse et d'un analyseur GC-FID-Méthaniseur. Le média est introduit dans le réacteur (figure 4-16). Le circuit est conditionné en air synthétique sec sans CO₂ (ce qui nous permet de déterminer la quantité de CO₂ formée au cours de l'analyse). L'hygrométrie est ajustée à 15% par injection de 25 µL d'eau dans le réservoir (18L). L'acétone est introduite de la même façon par injection dans le réservoir (2,6 µL soit 50 ppmV). La vitesse de l'air est ajustée par un débitmètre à 3,3 L.min⁻¹, la pression est contrôlée par un manomètre, la température et l'hygrométrie sont enregistrées par une sonde Testo calibrée. Après injection du polluant, sa concentration ainsi que celle du CO₂ sont suivies par analyse GC au cours du temps, en présence ou en absence de lumière. En comparant ces deux analyses, il est possible de déterminer les proportions dues aux fuites du montage (impossibles à éliminer totalement) et celles dues à la minéralisation photocatalytique.

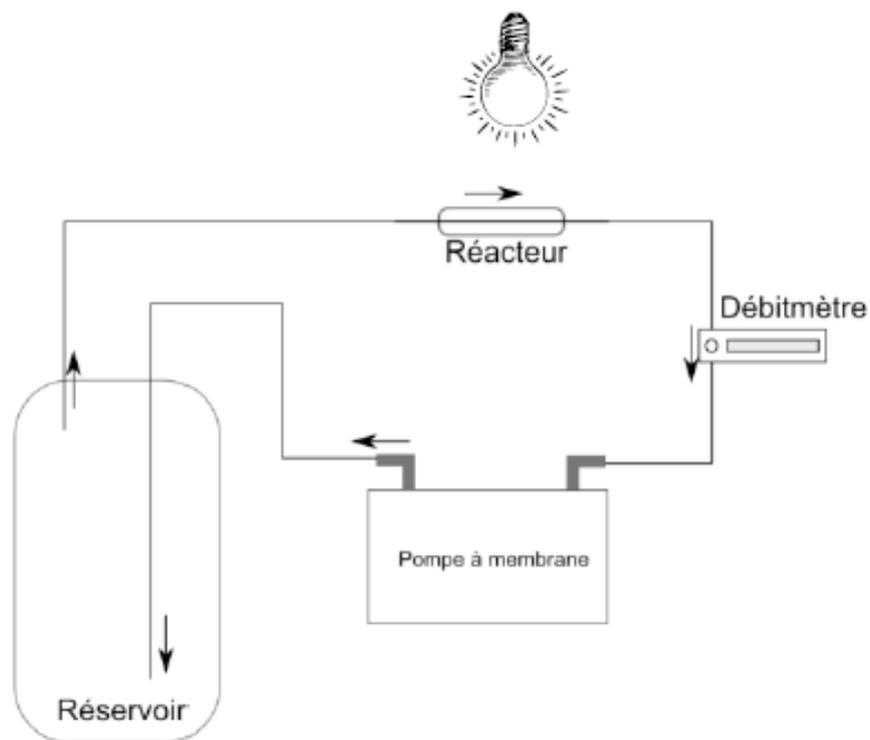


Figure 4-15.

Schéma global du montage : boucle photo-catalytique contenant une pompe, un débitmètre, un réservoir, un réacteur et une source lumineuse.

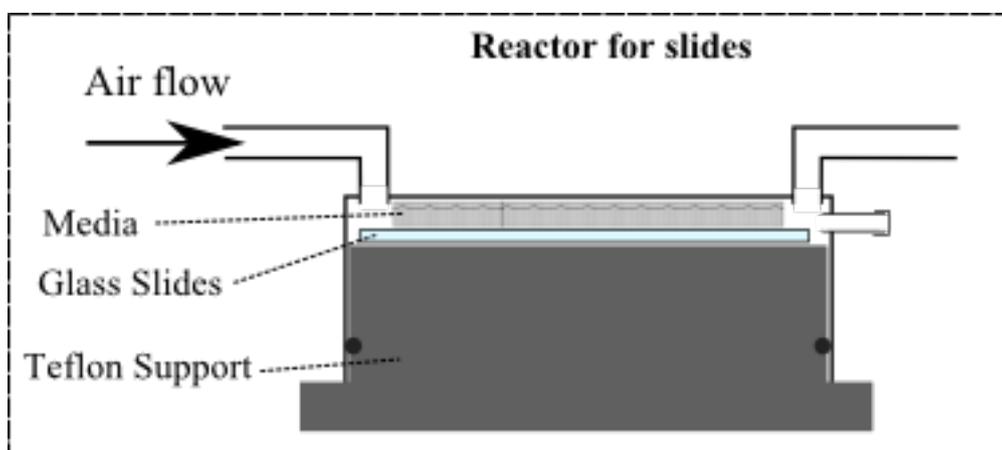


Figure 4-16.

Schéma du réacteur photo-catalytique connecté à la boucle d'air.

Le réacteur a été spécialement dessiné pour des produits photo-catalytiques déposés sur lame de verre. Il se compose de deux parties : la première est un cylindre de téflon de 10 cm de diamètre dans lequel une tranchée de 3 cm de large sur 1,2 cm de profond est creusée. La deuxième partie est un couvercle en verre sur lequel sont connectées une entrée et une sortie d'air, reliées au reste du circuit. Une troisième connexion fermée par un septum peut être utilisée pour injecter un produit directement sur l'échantillon. Le couvercle en verre est placé sur le support en téflon et peut être ajusté de façon à contraindre le flux d'air contre l'échantillon. La section de la tranchée étant de 30 x 1,2 cm, le flux d'air passe donc sur l'échantillon à une vitesse d'environ 0.15 m.s^{-1} lorsque le débit mètre est réglé à $3,3 \text{ L.min}^{-1}$. La source lumineuse composée de 4 tubes fluorescents est placée juste au-dessus du couvercle et délivre une intensité lumineuse d'environ 5 mw.cm^{-2} d'UVA avec un maximum d'émission à 366 nm. L'intensité lumineuse passant au travers du couvercle est de l'ordre de $3,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ d'UVA. Ce réacteur n'est pas régulé en température.

4.3.2.2.3 Etapes des tests photo-catalytiques

Le protocole expérimental se décompose de 3 étapes :

4.3.2.2.3.1 Test d'émission en absence de polluant

Le montage est conditionné en air synthétique (sans CO_2). L'hygrométrie relative est ajustée en injectant 25 μL d'eau (humidité relative 15%). Cette humidité relative a été choisie après un test comparatif réalisé sur du media commercial Quartzel (Saint Gobain). Les lampes sont allumées et l'analyse GC commence avec des injections régulières. Ce test permet de contrôler si des composés organiques volatiles sont émis par le média mais aussi de suivre la quantité de CO_2 générée (soit par minéralisation photocatalytique de polluants adsorbés, soit par oxydation du média lui-même lorsque celui-ci est de nature organique).

4.3.2.2.3.2 Test Lumière

Le montage est purgé, reconditionné en air synthétique. L'eau et l'acétone sont introduits dans le réservoir, les lampes sont éteintes et l'analyse GC est relancée. Pendant une heure environ, le montage s'équilibre à l'obscurité puis les lampes sont rallumées (concentration stabilisée en polluant) et l'analyse se poursuit pendant environ 20 heures.

4.3.2.2.3.3 Test Obscurité

Le montage est purgé, reconditionné en air synthétique. L'eau et l'acétone sont introduits dans le réservoir puis l'analyse GC est lancée *sans allumer la source lumineuse* pendant environ 20 heures. Cette analyse permet de contrôler les fuites (sortie de polluant et entrée de CO₂) sur la même durée que le test « lumière ».

4.3.2.2.4 Résultats

Voici ci-dessous un exemple de résultats bruts obtenus avec l'échantillon P25. Les vitesses initiales pour l'expérience à l'obscurité sont mesurées sur les 500 minutes (Figure 4-17) du test tandis que pour les tests sous irradiation UV, les vitesses initiales sont déterminées sur les 200 premières minutes (Figure 4-18). Les résultats sont résumés dans le Tableau 4-05 et le Tableau 4-06.

<i>Echantillon</i>	<i>Mesure obscurité (ppmV.min⁻¹)</i>	<i>Mesure sous irradiation (ppmV.min⁻¹)</i>	<i>Vitesse corrigée (ppmV.min⁻¹)</i>	<i>k_{acétone} (ppmV.min⁻¹.g⁻¹)</i>
P25	-0,032	-0,207	-0,175	11,6
Anatase	-0,031	-0,154	-0,123	11,3
Rutile 0,15	-0,033	-0,143	-0,110	8,46
Rutile 0,30	-0,027	-0,136	-0,109	7,03

Tableau 4-05.

Activités photocatalytiques : suivi de la dégradation de l'acétone

<i>Echantillon</i>	<i>Mesure obscurité (ppmV.min⁻¹)</i>	<i>Mesure sous irradiation (ppmV.min⁻¹)</i>	<i>Vitesse corrigée (ppmV.min⁻¹)</i>	<i>k_{acétone} (ppmV.min⁻¹.g⁻¹)</i>
P25	0,167	0,470	0,303	20,2
Anatase	0,156	0,348	0,192	17,8
Rutile 0,15	0,154	0,330	0,176	13,5
Rutile 0,30	0,154	0,338	0,184	11,9

Tableau 4-06.

Activités photocatalytiques : suivi de l'augmentation du CO₂

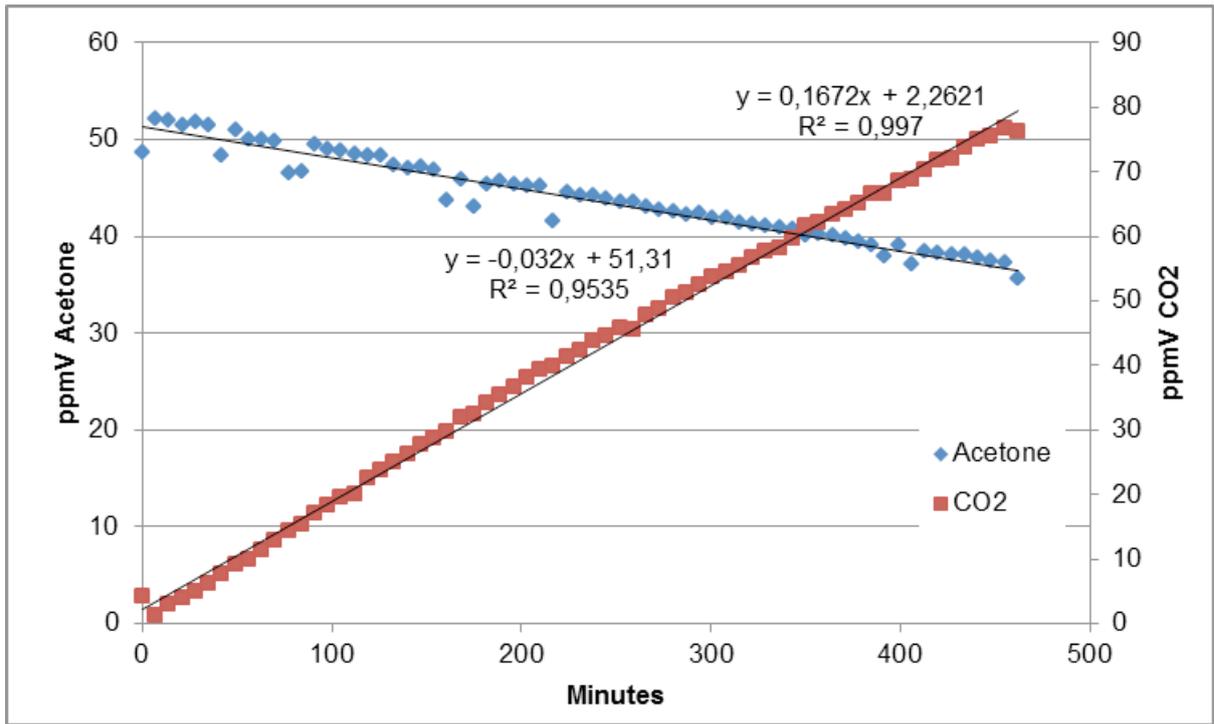


Figure 4-17.

Suivi de l'acétone et du CO2 à l'obscurité pour l'échantillon TiO₂ P25

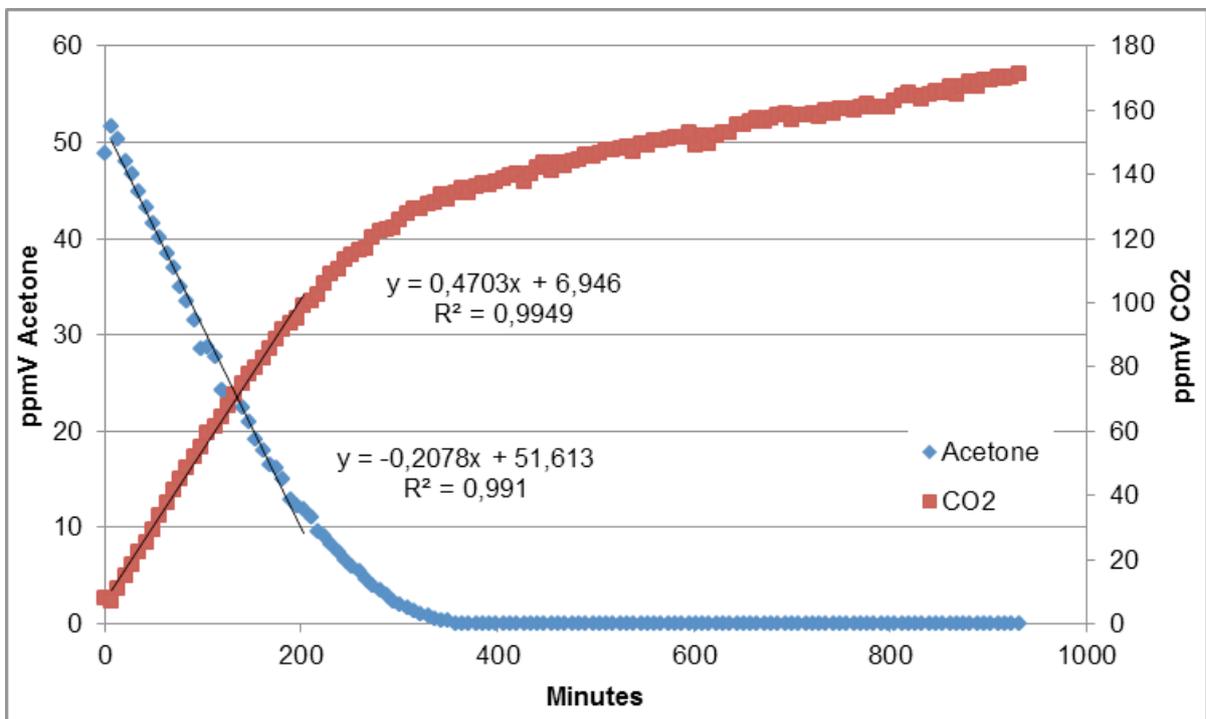


Figure 4-18.

Suivi de l'acétone et du CO2 sous irradiation UV pour l'échantillon TiO₂ P25

Deux constantes de vitesse apparentes sont ainsi mesurées pour chaque échantillon : k_{acetone} et k_{CO_2} . Ces constantes permettent de mesurer l'activité catalytique et de classer les 4 échantillons. Ce classement est le même que l'on suive la décroissance de l'acétone ou la croissance du CO_2 . Il apparaît d'après ces résultats que l'anatase pur est quasiment aussi actif que le P25, tandis que la présence de rutile à 15 puis 30 % diminue leur efficacité. Ces résultats ne sont donc pas équivalents à ceux obtenus sur le phénol en solution, où un optimum était obtenu pour environ 15-20% de rutile. De même avec le phénol l'échantillon à 15% de rutile était nettement meilleur que celui à 30%, ce qui n'est pas le cas en phase gaz où ils sont très proches. Nous avons observé que le phénol n'était pas minéralisé mais qu'un produit secondaire était formé lors de sa photodégradation : ceci montre que l'évaluation de performances photocatalytiques dépend des réactions cibles choisies, voire des réacteurs, des dispositifs d'analyse, etc. et que ces choix peuvent modifier les comparaisons et le classement de matériaux somme toute assez ressemblants. L'application en photocatalyse ne constituant pas le coeur de cette thèse, nous n'avons pas cherché à tester d'autres réactions.

4.4 Conclusions et perspectives

Des nanoparticules présentant des interfaces anatase-rutile et par conséquent potentiellement actives pour la photocatalyse peuvent être produites facilement par thermohydrolyse à l'aide d'une faible quantité d'étain (moins de 0,5 mol%) jouant le rôle d'inducteur de la cristallisation de la phase rutile. Le principal intérêt de la précipitation par thermohydrolyse est sa facilité à mettre en œuvre et l'obtention plus directe de particules cristallisées que lors de la précipitation d'un amorphe nécessitant l'application d'un traitement thermique dans un deuxième temps. Du fait du rôle de l'étain, le contrôle de sa quantité introduite dans la solution de départ permet de contrôler la proportion de rutile dans les particules synthétisées. Ce point s'explique par le contrôle de la sursaturation de Sn(IV) dans le système chimique choisi où celui-ci ne peut précipiter séparément du titane, induisant ainsi la formation de rutile. Les agglomérats obtenus dans le présent chapitre présentent une nanoarchitecture poreuse avec une surface spécifique importante ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) et des interfaces anatase/rutile, le parallélisme des plans $\{200\}$ de l'anatase et $\{210\}$ du rutile indique en outre une relation d'épitaxie entre ces deux phases.

Les performances de photodégradation du phénol en solution aqueuse des particules nanocomposites anatase-rutile ne sont pas aussi bonnes que celle du P25, les tests ayant été réalisés sur les particules après synthèse et n'ayant subi par conséquent aucun post-traitement. Un optimum de performance apparaît pour une proportion de rutile de l'ordre de 15-20%. Les tests en phase gazeuses de minéralisation de l'acétone donnent une tendance tout autre : ils ne montrent pas d'amélioration liée à l'introduction d'étain dans la structure de l'oxyde et d'autre part et c'est l'anatase pure qui est le meilleur photocatalyseur. Ces observations doivent être reliés à la nature différente des réactions considérées, la rapide dégradation du phénol se traduisant par la production d'un produit secondaire et non pas par sa minéralisation.

Conclusion générale

La synthèse d'oxydes purs TiO_2 , SnO_2 et mixtes par thermohydrolyse produit des agglomérats de nanocristaux. L'analyse des poudres a montré que les particules mixtes cristallisent en une seule phase cristallographique de type rutile avec un paramètre de maille intermédiaire à celui des phases pures, montrant ainsi la cristallisation sous forme de solution solide. Il a été vu que la composition de ces solutions solides varie d'une particule à une autre mais reste centrée autour d'une composition moyenne déterminée par dosage.

Ces observations ont été confrontées à un modèle thermodynamique reposant sur un calcul de sursaturation. Pour calculer cette sursaturation et ainsi modéliser l'équilibre liquide-solide, il était nécessaire de connaître non seulement la solubilité des oxydes, mais aussi la spéciation des solutions préparées. Les données thermodynamiques de la littérature se sont avérées parfois contradictoires, et souvent lacunaires. Une analyse critique nous a toutefois permis d'obtenir les données nécessaires à la température ambiante et des mesures de solubilité ont permis de faire des choix parmi les données disponibles, et de sélectionner le meilleur modèle pour extrapoler les données choisies avec la température.

Le calcul de sursaturation, devenu ainsi possible à la température de thermohydrolyse, rend bien compte d'une différence de réactivité du titane et de l'étain mais ne l'explique pas totalement : une étude cinétique serait nécessaire pour bien expliquer la précipitation de SnO_2 à plus faible niveau de sursaturation.

L'étude des mixtes a montré que l'équilibre thermodynamique est quasiment atteint en fin de synthèse. Les calculs de sursaturation, basés sur une loi de mélange pour estimer la solubilité d'un mixte à partir de celles des purs, ne donnent pas de résultats assez précis pour être réellement prédictifs en raison des incertitudes qui persistent sur les valeurs de certaines constantes, de notre approche solutions idéales forcément incorrecte, et sur une dépendance trop peu marquée de la sursaturation en fonction de la composition du solide. Ils montrent toutefois des tendances cohérentes avec les résultats observés et une étude cinétique qui donnerait une vraie loi (même empirique) de nucléation (et de croissance), qui ferait un bilan de matière au cours du temps et qui recalculerait les sursaturations à chaque pas de temps apparaît, là encore, nécessaire pour affiner la modélisation.

Enfin, le cas particulier des composites anatase-rutile à faible teneur en étain a été étudié et les particules présentent une nanostructure originale au sein de laquelle les phases anatase et

rutile sont en relation d'épitaixie. Ces nanocomposites ont été testés en photocatalyse : les tests en phase liquide montrent une rapide dégradation du phénol mais l'apparition concomitante d'un produit secondaire. Les tests en phase gazeuse montrent quant à eux, de moins bons résultats : la mesure de CO₂ produit ne montre pas d'amélioration de l'activité des mixtes par rapport à la phase pure TiO₂ anatase. La rapide dégradation observée en phase liquide est donc seulement liée à la production d'un composé secondaire et non à la minéralisation totale du phénol.

Finalement, notre méthode, couplant expériences et modélisation, donne des outils pour maîtriser la coprécipitation mais il est critique de disposer de données thermodynamiques fiables. C'est ce point qui a le plus ralenti nos travaux et n'a pas permis d'affiner jusqu'à introduire la non-idéalité des solutions ni d'aborder la cinétique. Outre cette perspective, l'extension à d'autres types de matériaux (hydroxydes, sulfures....) incluant les questions de dopage ou d'autres voies de précipitation homogène semble très attrayante.

Annexe A. Dosage du titane par spectroscopie UV-Visible

Principe[100,101]

La technique de dosage par spectroscopie UV-Visible a été utilisée principalement dans cette thèse pour doser le titane en solution. Cette méthode est utilisée également dans le chapitre 5 afin de suivre la dégradation du phénol et du bleu de méthylène lors des tests photocatalytiques.

Le principe de cette technique repose sur les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules, induites par un rayonnement incident.

Lorsqu'une lumière monochromatique traverse une solution absorbante de concentration C , une partie du rayonnement est absorbé par l'échantillon et une partie est transmise. L'intensité de la lumière monochromatique ainsi absorbée décroît de façon exponentielle suivant la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-klC) \quad (\text{A.1})$$

Dans cette expression, I est l'intensité transmise, I_0 est l'intensité du rayon incident, k est une constante caractéristique de l'échantillon et l la distance parcourue par le rayon (cm).

L'absorbance est alors définie par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{A.2})$$

A partir de ces relations, on obtient la relation de Beer-Lambert, ϵ étant le coefficient d'extinction molaire qui est caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) :

$$A = \epsilon lC \quad (\text{A.3})$$

Un spectre UV est notamment caractérisé par une ou plusieurs bandes d'absorption liées aux composés présents dans la solution. Chaque bande d'absorption est déterminée par sa position en longueur d'onde λ_{max} et par son intensité qui est reliée au coefficient ϵ_{max} . La

position du maximum d'absorption correspond ainsi à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique.

Pour doser le titane, O'Sullivan et al.[101] proposent une méthode consistant à faire réagir le titane dissous avec l'eau oxygénée dans l'acide sulfurique à 1 mol.l^{-1} . La solution devient jaune, et une bande d'absorption apparaît à 405 nm caractéristique, selon eux, de la présence de l'ion TiO_2^{2+} . La figure A-01 illustre un spectre obtenu après ajout d'eau oxygénée à une solution de titane. Cette méthode est utilisée dans d'autres travaux[19,102] et, selon Pottier[19], le dosage peut être effectué avec des solutions de concentration en titane n'excédant pas $2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

C'est cette méthode que nous mettrons en œuvre.

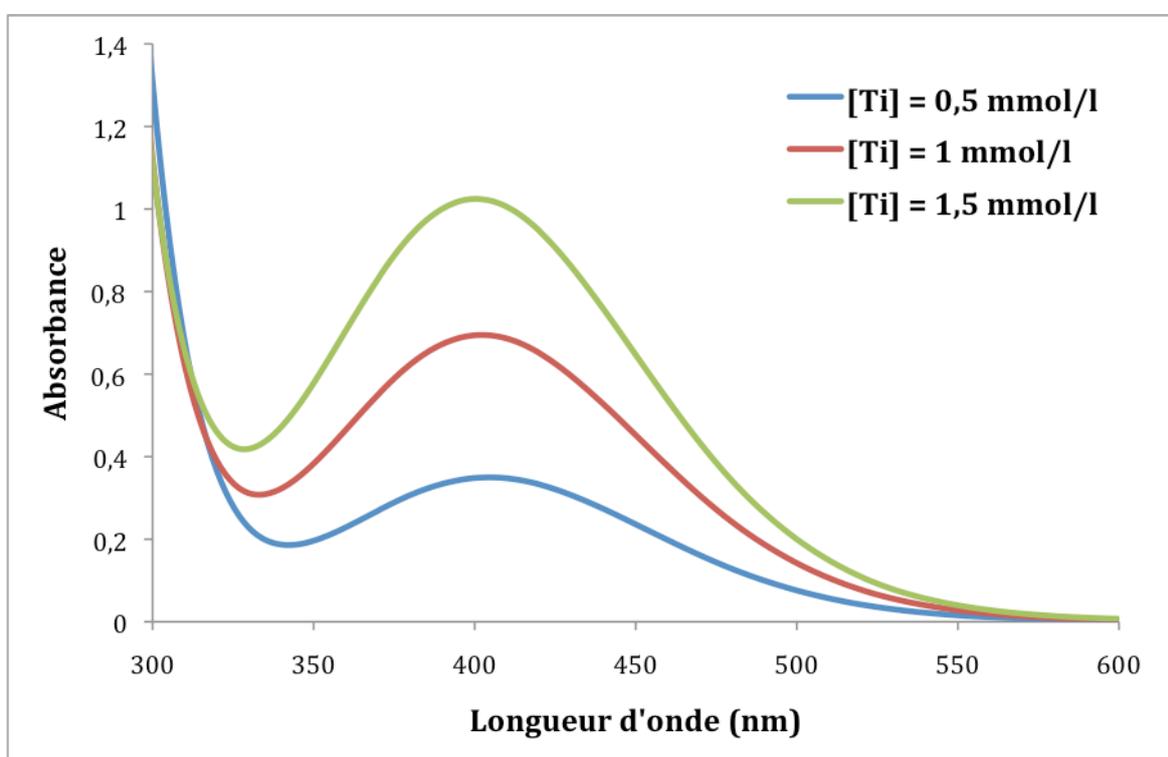


Figure A-01.

Spectre d'absorption UV du composé TiO_2^{2+}

Préparation des solutions

Les dosages sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible Jasco V550. Les solutions analysées doivent posséder une concentration dont l'absorbance se situe dans la gamme de réponse linéaire de l'appareil. Elles nécessitent donc une dilution, et le protocole

est le suivant : un volume adéquat de solution à analyser est mis en contact avec 6 ml de H_2O_2 et le mélange est complété à 100 ml avec une solution d'acide sulfurique (2 mol.l^{-1}). La courbe d'étalonnage a été réalisée en analysant des solutions préparées à partir d'une solution de Ti(IV) standard (1 mg/l , Sigma-Aldrich 274933), elle est présentée sur la figure A-02.

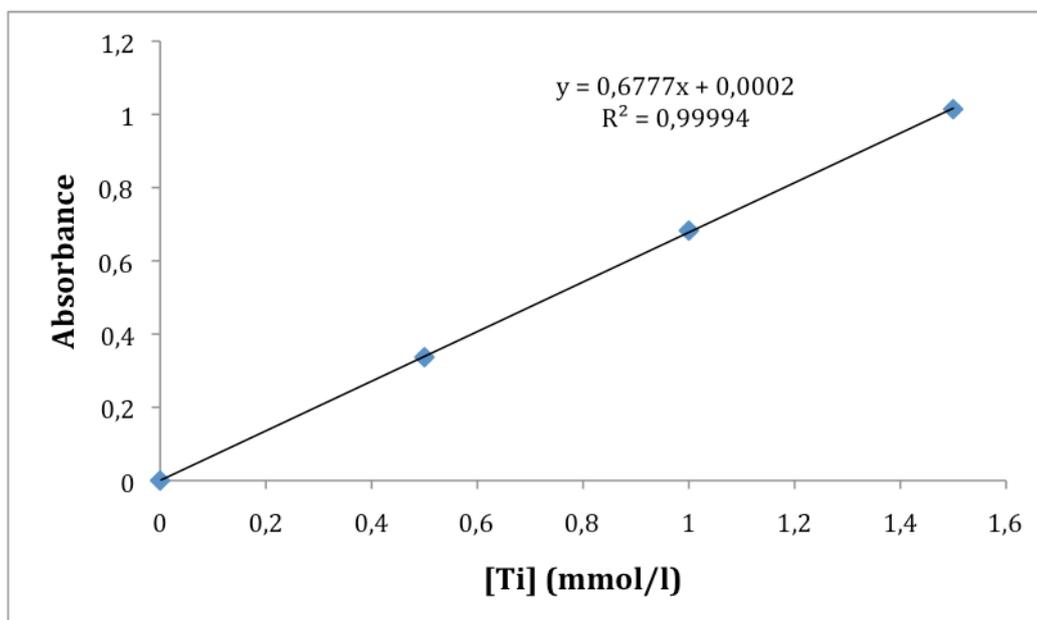


Figure A-02.

Droite d'étalonnage du spectromètre UV-Visible : L'absorbance à 405 nm est tracée en fonction de la concentration en titane.

Les solutions avant précipitation et dans les surnageants une fois la synthèse terminée, sont ainsi dosées, en utilisant $50 \mu\text{l}$ de la solution initiale ou $500 \mu\text{l}$ du surnageant. Des essais de reproductibilité ont montré qu'une précision de $\pm 2 \%$ est obtenue sur la valeur de la concentration en titane.

La proportion de titane dans les particules mixtes est aussi déterminée par cette méthode après une étape de redissolution des poudres : $0,5 \text{ g}$ de poudre sont mises en suspension dans 40 ml d'acide sulfurique à 10 mol.l^{-1} , le mélange est agité et chauffé jusqu'à obtention d'une solution limpide. La solution est alors dosée en diluant 1 ml selon le protocole décrit.

Caractérisation du précurseur commercial $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Le précurseur utilisé pour les synthèses de particules contenant du titane est $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 14023-1KG, CAS 13825-74-6). La composition de cette poudre commerciale n'étant pas clairement définie, le degré d'hydratation et la proportion de soufre sont déterminés par dosage du titane et dosage du soufre.

Une solution de titane est préparée par dissolution de 47,27 g de précurseur dans 100 ml d'eau distillée de façon à avoir une concentration d'environ 2 mol/l. C'est le dosage de cette solution qui est décrit dans les paragraphes qui suivent.

- Dosage du rapport Ti/S

Le dosage du soufre est effectué avec une solution de chlorure de baryum à 1 mol/l préparée à partir d'une poudre commerciale BaCl_2 (Sigma Aldrich 342920-50G, CAS 10361-37-2). 5 ml de la solution d'oxysulfate de titane sont complétés à 20 ml avec de l'eau distillée, la solution diluée est toujours limpide. Cette dernière est agitée et la solution de chlorure de baryum est ajoutée à l'aide d'une burette. Un précipité blanc apparaît et l'addition du chlorure de baryum est arrêtée lorsqu'il n'y a plus de formation de ce précipité. La suspension est alors centrifugée, le précipité blanc lavé est ensuite mis à l'étude pendant une nuit et pesé.

La quantité de titane est déduite du dosage UV-Visible (50 μl de solution diluée selon le protocole décrit), tandis que la quantité de soufre est donnée par la pesée du sulfate de baryum obtenu. Les résultats sont présentés dans le tableau A-01 :

<i>$n(\text{Ti})$ issu du dosage UV (mol)</i>	0,18
<i>$m(\text{BaSO}_4)$ (g)</i>	64,2
<i>$n(\text{BaSO}_4)$ (mmol)</i>	0,275
<i>Rapport S/Ti</i>	1,53

Tableau A-01.

Résultats des dosages de 47,27 g de précurseur: UV pour le titane, volumétrique pour la quantité de soufre.

Le rapport molaire S/Ti est alors estimé à 1,53.

- Détermination de la masse molaire du précurseur anhydre :

Deux structures peuvent être envisagées pour le précurseur commercial :

- a) TiOSO_4 : $M = 160$ g/mol, avec 1 soufre pour 1 titane

b) $\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2$: $M = 258,1 \text{ g/mol}$, avec 2 sulfures pour 1 titane

Le rapport S/Ti calculé à l'issue du dosage du soufre indique que ces deux structures sont présentes en proportion équivalente. Le calcul de la masse molaire sans l'hydratation est donc le suivant :

$$M (\text{précurseur anhydre}) = 0,5 * M(\text{TiOSO}_4) + 0,5 * M(\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2) = 209,05 \text{ g.mol}^{-1}$$

Ainsi la dissolution d'un équivalent de Ti(IV) entraîne la mise en solution de 1,5 équivalent d'ions SO_4^{2-} et d'un équivalent d'ions H^+ .

- Détermination de la masse molaire du précurseur hydraté

Le dosage du nombre de mole du titane présent dans les 47,27 g de précurseur et précédemment décrit permet de déduire la masse molaire du précurseur hydraté, la stoechiométrie de Ti valant 1 :

$$M_{\text{hydraté}} = \frac{m_{(g)}}{n_{(mol)}} = \frac{47,27}{0,18} = 262,6 \text{ g.mol}^{-1}$$

- Détermination du degré d'hydratation :

Le degré d'hydratation est déterminé par différence entre la masse molaire du précurseur hydraté et celle du précurseur anhydre, et en divisant cette différence par la masse molaire de l'eau :

$$y = \frac{M_{\text{hydraté}} - M_{\text{anhydre}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{262,6 - 209,05}{18} \approx 3$$

Ainsi la dissolution d'un équivalent de Ti(IV) entraîne la mise en solution de 1,5 équivalent d'ions SO_4^{2-} et d'un équivalent d'ions H^+ et la libération de 3 molécules d'eau.

Annexe B. Dosage de l'étain par spectroscopie d'absorption atomique

Principe[103–106]

La spectroscopie d'absorption atomique a été utilisée principalement dans cette thèse pour doser l'étain en solution. Cette technique repose sur l'absorption par l'élément à doser à l'état atomique d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode creuse ou à décharge. Compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l'élément à analyser, ainsi son spectre d'émission correspond exactement au spectre d'absorption à analyser. En d'autres termes, les photons issus de la lampe remplissent les conditions de résonance pour les atomes « cibles » et donc induisent des transitions électroniques provoquant de fait l'absorption.

Les mesures sont réalisées sur des éléments à l'état d'atomes libres. Pour ce faire, l'échantillon est porté à une température de plusieurs milliers de degrés à l'aide d'une flamme, un gaz d'atomes libres est alors obtenu. La source de lumière délivre alors un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose et donc de l'élément à analyser. Le faisceau lumineux rencontre ainsi la flamme dans laquelle se trouvent les atomes « cibles ». Malgré la température élevée, la grande majorité de ces atomes reste à l'état fondamental, mais sous l'effet du rayonnement et du fait que la condition de résonance est remplie, les atomes à analyser passent de l'état fondamental à l'état excité et une partie du rayonnement est ainsi absorbé.

Fonctionnement de l'appareil

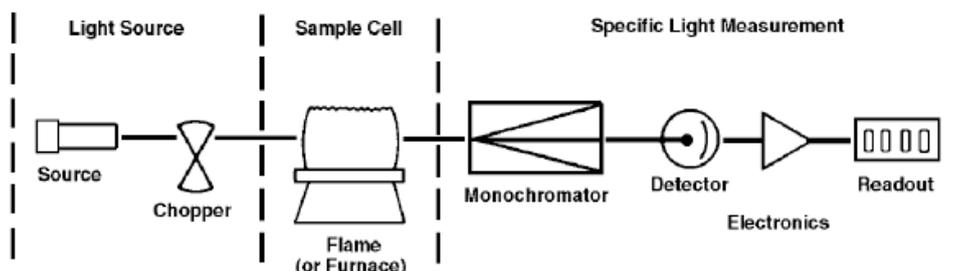


Figure B-01.

Schéma de l'appareillage de spectroscopie d'absorption atomique

La source de lumière est une lampe à cathode creuse. Elle est constituée d'un cylindre creusé à l'une de ses extrémités, la cathode, d'une anode et d'une enceinte scellée en verre remplie d'argon ou de néon à basse pression (quelques Pa).

Une tension électrique de l'ordre de 300 à 400 V est appliquée entre l'anode et la cathode entraînant l'ionisation du gaz neutre (Ar^+ ou Ne^+) et l'accélération de ceux-ci vers la paroi de la cathode, arrachant de fait des atomes métalliques de cette dernière par pulvérisation ou sputtering. Les chocs avec les ions Ar^+ ou Ne^+ vont porter les atomes à un état excité dont le retour à l'état fondamental est accompagné de l'émission d'une lumière caractéristique. Les cathodes sont en général réalisées dans des métaux de très haute pureté et produisent ainsi des spectres d'émission très purs, les raies parasites dues aux impuretés ayant de très faibles intensités.

Le chopper a pour but de moduler le faisceaux lumineux de manière à avoir une amplification sélective du signal. Il s'agit ainsi d'éviter l'amplification de signaux qui ne proviennent pas de la lampe.

La flamme est générée par un bruleur alimenté par un mélange gazeux combustible/comburant, sa base est un rectangle de 100 mm de longueur et 1 mm de largeur. L'axe optique est ainsi aligné avec la grande dimension de la flamme qui correspond ainsi à la longueur intervenant dans la relation de Beer-Lambert. L'échantillon à doser est alors aspiré et nébulisé, c'est à dire que de très fines gouttelettes vont se retrouver dans le mélange gazeux. Le rayon lumineux issu de la source « traverse » ainsi la flamme avec les éléments à doser à l'état atomique. Seule une partie de la solution aspirée est

utilisée pour l'analyse : les plus fines gouttelettes sont entraînées dans la tête du brûleur, le reste est évacué de la chambre de mélange à l'aide d'un drain.

Le monochromateur sert à sélectionner une bande étroite de longueur d'onde au centre de laquelle se trouve la raie d'absorption de travail, et il est constitué de miroirs et d'un réseau. Le faisceau issu de la flamme est collimaté par une fente d'entrée puis réfléchi par un miroir sur le réseau aboutissant ainsi à la dispersion des longueurs d'onde. Après un second miroir, la fente de sortie de laisse sortir que le rayonnement compris dans la bande étroite choisie.

Le détecteur est un tube photomultiplicateur constitué d'une photocathode et de dynodes portées à des potentiels électriques négatifs dans une enceinte sous vide. Le rayonnement sortant du monochromateur frappe ainsi la photocathode qui va libérer des électrons par effet photoélectriques qui vont être accélérés vers une première dynode où d'autres électrons vont ensuite être arrachés à leur tour et être accélérés. La répétition de cette opération aboutit à la libération de 10^5 à 10^7 électrons délivrant ainsi une tension proportionnelle au nombre de photons incidents.

Protocole de mesure

L'appareil utilisé est un Solaar S2 (ThermoElectron). Les caractéristiques de la mesure sont indiquées dans le tableau B-01 :

Type de flamme	Acetylene/N ₂ O
Débit de gaz	4,5 l.min ⁻¹
Bande passante	0,5 nm
Longueur d'onde	224,6 nm
Limite de détection	0,43 mg.l ⁻¹

Tableau B-01.

Paramètres d'utilisation du spectromètre d'absorption atomique.

Les solutions étalon sont préparées à partir d'une solution de départ préparée par dissolution de SnCl₄ dans l'eau distillée. Cette solution est diluée avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.l⁻¹ de manière à obtenir 3 étalons de concentration 100, 200 et 300 mg.l⁻¹ en étain.

Lors des synthèses de particules, l'étain est dosé dans les solutions de départ et dans les surnageant suivant le mode opératoire suivant : 100 µl de solution complétés à 100 ml avec une solution d'acide chlorhydrique 2 mol.l⁻¹.

Dans le cas de la détermination du ratio étain/titane dans les particules mixtes, celles-ci sont dissoutes suivant la même procédure que décrite précédemment, et 3 ml du mélange obtenu est complété à 100 ml avec HCl 2 mol.l⁻¹.

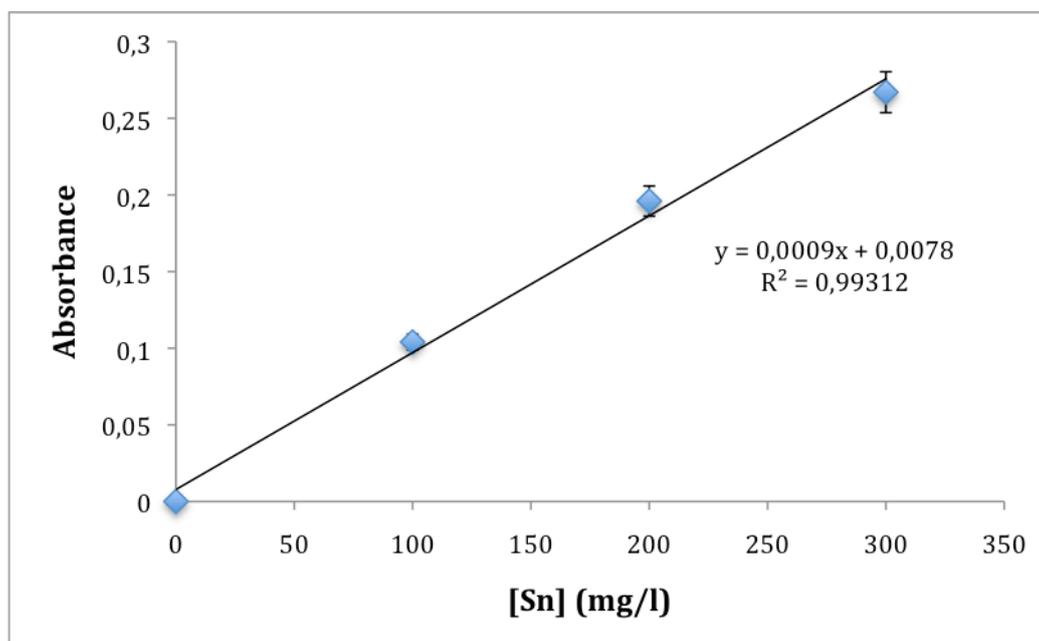


Figure B-02.

Exemple de droite d'étalonnage obtenue en spectroscopie d'absorption atomique

La figure B-02 montre un exemple de droite d'étalonnage. Sur cette figure, les barres d'erreur correspondent à la variation de l'absorbance au cours de la mesure, celle-ci est de l'ordre de 5% autour d'une absorbance moyenne. Dans certains cas, la valeur de l'absorbance varie. Ainsi, l'étalonnage est effectué avant chaque série de dosage pour s'assurer de la relation linéaire de l'absorbance avec la concentration dans la gamme choisie. De plus, la valeur de l'absorbance mesurée à concentration donnée n'étant pas toujours stable au cours de l'acquisition, une solution étalon est utilisée comme référence externe et passée avant et après chaque solution à doser afin de normaliser la réponse de celle-ci. Avec cette référence externe, l'erreur expérimentale sur la concentration en étain mesurée est de $\pm 2,5\%$.

Bibliographie

- [1] Jolivet, J.-P.; Henry, M. *De la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*; InterEditions: Paris, **1994**.
- [2] Michel-Gressel, E. *Thermohydrolyse Micro-Onde, Des Nanoparticules Aux Films Minces: Application à SnO₂ et TiO₂ Rutile et Anatase*, Université de Bourgogne, **2003**.
- [3] Coudun, C. *Effets Du Dodécylsulfate Sur La Précipitation D"hydroxydes de Nickel*, Ecole des Mines de Paris, **2006**.
- [4] Balancie, J. *Synthèse de Nanoparticules Photocatalytiques Activables Par Rayons X Pour La Mise Au Point D'une Nouvelle Thérapie Anticancéreuse Par Voie Physique*, Ecole des Mines de Paris, **2008**.
- [5] Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 3893–3946.
- [6] Pacary, V. *Étude Des Procédés de Décontamination Des Effluents Liquides Radioactifs Par Coprécipitation: De La Modélisation à La Conception de Nouveaux Procédés*, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, **2008**.
- [7] Pina, C.M.; Enders, M.; Putnis, A. The Composition of Solid Solutions Crystallising from Aqueous Solutions: The Influence of Supersaturation and Growth Mechanisms. *Chem. Geol.*, **2000**, *168*, 195–210.
- [8] Galema, S.A. Microwave Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 233.
- [9] Zhu, Y.-J.; Chen, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 6462–6555.
- [10] Mingos, D.M.P.; Baghurst, D.R. Tilden Lecture. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, *20*, 1.
- [11] Rao, K.J.; Vaidhyanathan, B.; Ganguli, M.; Ramakrishnan, P.A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 882–895.
- [12] Choi, M.; Yong, K. A Facile Strategy to Fabricate High-Quality Single Crystalline Brookite TiO₂ Nanoarrays and Their Photoelectrochemical Properties. *Nanoscale*, **2014**, *6*, 13900–13909.
- [13] Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.*, **2011**, *46*, 855–874.
- [14] Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Prog. Surf. Sci.*, **2005**, *79*, 47–154.
- [15] Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.-P. Selective Synthesis of Brookite, Anatase and Rutile Nanoparticles: Thermolysis of TiCl₄ in Aqueous Nitric Acid. *J. Mater. Sci.*, **2007**, *42*, 6689–6695.
- [16] Charbonneau, C.; Gauvin, R.; Demopoulos, G.P. Nucleation and Growth of Self-Assembled Nanofibre-Structured Rutile (TiO₂) Particles via Controlled Forced Hydrolysis of Titanium Tetrachloride Solution. *J. Cryst. Growth*, **2009**, *312*, 86–94.
- [17] Ding, K.; Miao, Z.; Liu, Z.; Zhang, Z.; Han, B.; An, G.; Miao, S.; Xie, Y. Facile Synthesis of High Quality TiO₂ Nanocrystals in Ionic Liquid via a Microwave-Assisted Process. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6362–6363.
- [18] Komarneni, S.; Rajha, R.K.; Katsuki, H. Microwave-Hydrothermal Processing of Titanium Dioxide. *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, *61*, 50–54.

- [19] Pottier, A.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Mazerolles, L.; Jolivet, J.-P. Synthesis of Brookite TiO₂ Nanoparticles by Thermolysis of TiCl₄ in Strongly Acidic Aqueous Media. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1116–1121.
- [20] Yang, H.G.; Liu, G.; Qiao, S.Z.; Sun, C.H.; Jin, Y.G.; Smith, S.C.; Zou, J.; Cheng, H.M.; Lu, G.Q. (Max). Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4078–4083.
- [21] Yasir, V.A.; MohanDas, P.; Yusuff, K.K.. Preparation of High Surface Area TiO₂ (anatase) by Thermal Hydrolysis of Titanyl Sulphate Solution. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, *3*, 593–596.
- [22] Dambournet, D.; Belharouak, I.; Amine, K. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties †. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1173–1179.
- [23] Yin, H.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Kambe, S.; Murasawa, S.; Mori, H.; Sakata, T.; Yanagida, S. Hydrothermal Synthesis of Nanosized Anatase and Rutile TiO₂ Using Amorphous Phase TiO₂. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1694–1703.
- [24] Yanagisawa, K.; Ovenstone, J. Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7781–7787.
- [25] Dufour, F.; Cassaignon, S.; Durupthy, O.; Colbeau-Justin, C.; Chanéac, C. Do TiO₂ Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven? *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *2012*, 2707–2715.
- [26] Broussous, L.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; Craievich, A.F. SAXS Study of Formation and Growth of Tin Oxide Nanoparticles in the Presence of Complexing Ligands. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 2855–2860.
- [27] Fujihara, S.; Maeda, T.; Ohgi, H.; Hosono, E.; Imai, H.; Kim, S.-H. Hydrothermal Routes To Prepare Nanocrystalline Mesoporous SnO₂ Having High Thermal Stability. *Langmuir*, **2004**, *20*, 6476–6481.
- [28] Michel, E.; Stuerger, D.; Chaumont, D. Microwave Flash Synthesis of Tin Dioxide Sols from Tin Chloride Aqueous Solutions. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, *20*, 1593–1595.
- [29] Jouhannaud, J.; Rossignol, J.; Stuerger, D. Rapid Synthesis of Tin (IV) Oxide Nanoparticles by Microwave Induced Thermohydrolysis. *J. Solid State Chem.*, **2008**, *181*, 1439–1444.
- [30] Dong, Y.; Wang, X.; Chen, J.; Chai, F.; Liu, X. One-Step Fabrication of Sn_xTi_{1-x}O₂ Rutile-Type Core-Shell Microspheres and Their Electrochemical Properties: One-Step Fabrication of Sn_xTi_{1-x}O₂ Rutile-Type Core-Shell Microspheres. *Cryst. Res. Technol.*, **2013**, *48*, 538–545.
- [31] Yang, Y.-L.; Hu, C.-C.; Hua, C.-C. Preparation and Characterization of Nanocrystalline TixSn1-xO2 Solid Solutions via a Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis Process. *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 5638.
- [32] Yu, J.; Liu, S.; Zhou, M. Enhanced Photocatalytic Activity of Hollow Anatase Microspheres by Sn⁴⁺ Incorporation. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 2050–2057.
- [33] Trotochaud, L.; Boettcher, S.W. Synthesis of Rutile-Phase Sn_xTi_{1-x}O₂ Solid-Solution and (SnO₂)_x/(TiO₂)_{1-x} Core/Shell Nanoparticles with Tunable Lattice Constants and Controlled Morphologies. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 4920–4930.
- [34] Baes, C.F.; Mesmer, R.E. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley, **1976**.
- [35] Liberti, A.; Chiantella, V.; Corigliano, F. Mononuclear Hydrolysis of Titanium (IV) from Partition Equilibria. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1963**, *25*, 415–427.
- [36] Nabivanets, B.I.; Lukachina, V.V. *Ukr. Khim Zhur*, **1964**, *30*, 1123.

- [37] Lobanov, F.I.; Savostina, V.M.; Serzhenko, L.V.; Peshkova, V.M. Distribution Study of Complex Formation by Titanium (IV) with Thenoyltrifluoroacetate and Hydroxide Ions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1969**, *14*, 562–565.
- [38] Nazarenko, V.A.; Antonovich, V.P.; Nevskaya, E.M. Spectrophotometric Determination of the Constants for the Mononuclear Hydrolysis of Titanium (IV) Ions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1971**, *16*, 530–533.
- [39] Schmidt, J.; Vogelsberger, W. Aqueous Long-Term Solubility of Titania Nanoparticles and Titanium(IV) Hydrolysis in a Sodium Chloride System Studied by Adsorptive Stripping Voltammetry. *J. Solut. Chem.*, **2009**, *38*, 1267–1282.
- [40] Sugimoto, T.; Zhou, X.; Muramatsu, A. Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by Gel–Sol Method. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *252*, 339–346.
- [41] Ziemniak, S.E.; Jones, M.E.; Combs, K.E.S. Solubility Behavior of titanium(IV) Oxide in Alkaline Media at Elevated Temperatures. *J. Solut. Chem.*, **1993**, *22*, 601–623.
- [42] Testino, A.; Bellobono, I.R.; Buscaglia, V.; Canevali, C.; D'Arienzo, M.; Polizzi, S.; Scotti, R.; Morazzoni, F. Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO₂ by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A Systematic Approach. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3564–3575.
- [43] Knauss, K.G.; Dibley, M.J.; Bourcier, W.L.; Shaw, H.F. Ti(IV) Hydrolysis Constants Derived from Rutile Solubility Measurements Made from 100 to 300°C. *Appl. Geochem.*, **2001**, *16*, 1115–1128.
- [44] Ziemniak, S.E. Metal Oxide Solubility Behavior in High Temperature Aqueous Solutions. *J. Solut. Chem.*, **1992**, *21*, 745–760.
- [45] Helgeson, H.C. Thermodynamics of Complex Dissociation in Aqueous Solution at Elevated Temperatures. *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, 3121–3136.
- [46] Schmidt, J.; Vogelsberger, W. Aqueous Long-Term Solubility of Titania Nanoparticles and Titanium(IV) Hydrolysis in a Sodium Chloride System Studied by Adsorptive Stripping Voltammetry. *J. Solut. Chem.*, **2009**, *38*, 1267–1282.
- [47] Chase, M.W.; Curnutt, J.L.; Prophet, H.; McDonald, R.A.; Syverud, A.N. JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1975**, *4*, 1.
- [48] Nabivanets, B.I. Determination of the Composition and Stability of Sulphato-Complexes of the Titanyl Ion by Ion-Exchange Chromatography. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1962**, *7*, 352–354.
- [49] Babko, A.K.; Mazurenko, E.A.; Nabivanets, B.I. The Sulphato-Complexes of Titanium (IV) in Solution. *Russ J Inorg Chem*, **1969**, *14*, 1091–1093.
- [50] Sole, K.C. Recovery of Titanium from the Leach Liquors of Titaniferous Magnetites by Solvent Extraction: Part 1. Review of the Literature and Aqueous Thermodynamics. *Hydrometallurgy*, **1999**, *51*, 239–253.
- [51] Beukenkamp, J.; Herrington, K.D. Ion-Exchange Investigation of the Nature of Titanium(IV) in Sulfuric Acid and Perchloric Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 3025–3031.
- [52] Baillon, F.; Provost, E.; Fürst, W. Study of titanium(IV) Speciation in Sulphuric Acid Solutions by FT-Raman Spectrometry. *J. Mol. Liq.*, **2008**, *143*, 8–12.
- [53] Szilágyi, I.; Königsberger, E.; May, P.M. Characterization of Chemical Speciation of Titanyl Sulfate Solutions for Production of Titanium Dioxide Precipitates. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2200–2204.
- [54] Jackson, K.J.; Helgeson, H.C. Chemical and Thermodynamic Constraints on the Hydrothermal Transport and Deposition of Tin: I. Calculation of the Solubility of Cassiterite at High Pressures and Temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1985**, *49*, 1–22.

- [55] Kelsall, G.H.; Robbins, D.J. Thermodynamics of Ti-H₂O-F(-Fe) Systems at 298 K. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1990**, 283, 135–157.
- [56] Nabivanets, B.I.; Kudritskaya, L.N. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1967**, 12, 789.
- [57] Szilágyi, I.; Königsberger, E.; May, P.M. Spectroscopic Characterisation of Weak Interactions in Acidic Titanyl Sulfate–iron(ii) Sulfate Solutions. *Dalton Trans.*, **2009**, 7717.
- [58] Rai, D.; Yui, M.; Schaef, H.T.; Kitamura, A. Thermodynamic Model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) Solubility in the Aqueous Na⁺–H⁺–OH[–]–Cl[–]–H₂O System. *J. Solut. Chem.*, **2011**, 40, 1155–1172.
- [59] Nazarenko, V.A.; Antonovich, V.P.; Nevskaya, E.M. Spectrophotometric Determination of the Hydrolysis Constants of tin(IV) Ions. *Russ J Inorg Chem*, **1971**, 15, 980–982.
- [60] Duro, L.; Grivé, M.; Cera, E.; Domènech, C.; Bruno, J. *Update of a Thermodynamic Database for Radionuclides to Assist Solubility Limits Calculation for Performance Assessment*; TR-06-17; Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, **2006**.
- [61] Fatouros, N.; Rouelle, F.; Chemla, M. Influence de La Formation de Complexes Chlorures Sur La Réduction électrochimique de SnIV En Milieu Perchlorique Acide. *J Chim Phys Phys-Chim Biol*, **1978**, 75, 477–483.
- [62] Gajda, T.; Sipos, P.; Gamsjäger, H. The Standard Electrode Potential of the Sn⁴⁺/Sn²⁺ Couple Revisited. *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.*, **2009**, 140, 1293–1303.
- [63] Benson, L.V.; Teague, L.S. *Tabulation of Thermodynamic Data for Chemical Reactions Involving 58 Elements Common to Radioactive Waste Package Systems*; LBL-11448, 6824146; **1980**.
- [64] Brubaker, C.H. An Examination of Tin(IV) Solutions in Sulfuric Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 4269–4271.
- [65] Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J. *De la solution a l'oxyde*; InterEditions; CNRS: Paris, **1994**.
- [66] Finnegan, M.P.; Zhang, H.; Banfield, J.F. Phase Stability and Transformation in Titania Nanoparticles in Aqueous Solutions Dominated by Surface Energy. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1962–1968.
- [67] Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.*, **2011**, 46, 855–874.
- [68] Oskam, G. Metal Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 37, 161–164.
- [69] Bhatt, P.A.; Mishra, S.; Jha, P.K.; Pratap, A. Size-Dependent Surface Energy and Tolman Length of TiO₂ and SnO₂ Nanoparticles. *Phys. B Condens. Matter*, **2015**, 461, 101–105.
- [70] Jolivet, J.-P.; Froidefond, C.; Pottier, A.; Chanéac, C.; Cassaignon, S.; Tronc, E.; Euzen, P. Size Tailoring of Oxide Nanoparticles by Precipitation in Aqueous Medium. A Semi-Quantitative Modelling. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3281.
- [71] Noguera, C.; Fritz, B.; Clément, A.; Amal, Y. Simulation of the Nucleation and Growth of Binary Solid Solutions in Aqueous Solutions. *Chem. Geol.*, **2010**, 269, 89–99.
- [72] Pina, C.M.; Enders, M.; Putnis, A. The Composition of Solid Solutions Crystallising from Aqueous Solutions: The Influence of Supersaturation and Growth Mechanisms. *Chem. Geol.*, **2000**, 168, 195–210.
- [73] Hochepped, J.-F.; Berger, M.-H.; Dynys, F.; Dessombz, A.; Sayir, A. Aqueous Co-Precipitated Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ Nanopowders as Precursors for Dense Spinodally Decomposed Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, 94, 4226–4230.

- [74] Zhang, H.; Banfield, J.F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 . *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 3481–3487.
- [75] Zhao, Y.; Liu, J.; Shi, L.; Yuan, S.; Fang, J.; Wang, Z.; Zhang, M. Surfactant-Free Synthesis Uniform $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ Nanocrystal Colloids and Their Photocatalytic Performance. *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, *100*, 68–76.
- [76] Nakata, K.; Fujishima, A. TiO_2 Photocatalysis: Design and Applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **2012**, *13*, 169–189.
- [77] Wu, C.-H.; Chern, J.-M. Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 6450–6457.
- [78] Grabowska, E.; Reszczyńska, J.; Zaleska, A. Mechanism of Phenol Photodegradation in the Presence of Pure and Modified- TiO_2 : A Review. *Water Res.*, **2012**, *46*, 5453–5471.
- [79] Etacheri, V.; Seery, M.K.; Hinder, S.J.; Pillai, S.C. Nanostructured $\text{Ti}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_{2-y}\text{N}_y$ Heterojunctions for Efficient Visible-Light-Induced Photocatalysis. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7164–7173.
- [80] Chen, D. Photocatalytic Kinetics of Phenol and Its Derivatives over UV Irradiated TiO_2 . *Appl. Catal. B Environ.*, **1999**, *23*, 143–157.
- [81] Sopyan, I.; Hafizah, N.; Jamal, P. Immobilization of TiO_2 with Cement: Photocatalytic Degradation of Phenol and Its Kinetic Studies. *Indian J. Chem. Technol.*, **2011**, *18*, 263–270.
- [82] Sobczyński, A.; Duczmal, Ł.; Zmudziński, W. Phenol Destruction by Photocatalysis on TiO_2 : An Attempt to Solve the Reaction Mechanism. *J. Mol. Catal. Chem.*, **2004**, *213*, 225–230.
- [83] Zhao, Y.; Liu, J.; Shi, L.; Yuan, S.; Fang, J.; Wang, Z.; Zhang, M. Solvothermal Preparation of Sn^{4+} Doped Anatase TiO_2 Nanocrystals from Peroxo-Metal-Complex and Their Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, *103*, 436–443.
- [84] Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O’Shea, K.; Entezari, M.H.; Dionysiou, D.D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, *125*, 331–349.
- [85] Chen, D.; Zhang, H.; Hu, S.; Li, J. Preparation and Enhanced Photoelectrochemical Performance of Coupled Bicomponent ZnO-TiO_2 Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 117–122.
- [86] Agrawal, M.; Gupta, S.; Pich, A.; Zafeiropoulos, N.E.; Stamm, M. A Facile Approach to Fabrication of ZnO-TiO_2 Hollow Spheres. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 5343–5348.
- [87] Zhu, J.; Yang, D.; Geng, J.; Chen, D.; Jiang, Z. Synthesis and Characterization of Bamboo-like CdS/TiO_2 Nanotubes Composites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *J. Nanoparticle Res.*, **2008**, *10*, 729–736.
- [88] Liu, S.; Zhang, N.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. Synthesis of One-Dimensional CdS@TiO_2 Core-Shell Nanocomposites Photocatalyst for Selective Redox: The Dual Role of TiO_2 Shell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 6378–6385.
- [89] Bessekhoud, Y.; Robert, D.; Weber, J. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ and CdS/TiO_2 Heterojunctions as an Available Configuration for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2004**, *163*, 569–580.

- [90] Lu, J.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Zhou, X. Hydrothermal Synthesis of Bi₂S₃ Nanorods from a Single-Source Precursor and Their Promotional Effect on the Photocatalysis of TiO₂. *J. Nanomater.*, **2013**, *2013*, 1–6.
- [91] Li, S.; Lin, Y.-H.; Zhang, B.-P.; Li, J.-F.; Nan, C.-W. BiFeO₃/TiO₂ Core-Shell Structured Nanocomposites as Visible-Active Photocatalysts and Their Optical Response Mechanism. *J. Appl. Phys.*, **2009**, *105*, 054310.
- [92] Zhu, A.; Zhao, Q.; Li, X.; Shi, Y. BiFeO₃/TiO₂ Nanotube Arrays Composite Electrode: Construction, Characterization, and Enhanced Photoelectrochemical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 671–679.
- [93] Kumar, S.G.; Devi, L.G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 13211–13241.
- [94] Zachariah, A.; Baiju, K.V.; Shukla, S.; Deepa, K.S.; James, J.; Warriar, K.G.K. Synergistic Effect in Photocatalysis As Observed for Mixed-Phase Nanocrystalline Titania Processed via Sol–Gel Solvent Mixing and Calcination. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11345–11356.
- [95] Di Paola, A.; Bellardita, M.; Ceccato, R.; Palmisano, L.; Parrino, F. Highly Active Photocatalytic TiO₂ Powders Obtained by Thermohydrolysis of TiCl₄ in Water. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15166–15174.
- [96] Fresno, F.; Coronado, J.M.; Tudela, D.; Soria, J. Influence of the Structural Characteristics of Ti_{1-x}Sn_xO₂ Nanoparticles on Their Photocatalytic Activity for the Elimination of Methylcyclohexane Vapors. *Appl. Catal. B Environ.*, **2005**, *55*, 159–167.
- [97] Fresno, F.; Tudela, D.; Coronado, J.M.; Fernández-García, M.; Hungria, A.B.; Soria, J. Influence of Sn⁴⁺ on the Structural and Electronic Properties of Ti_{1-x}Sn_xO₂ Nanoparticles Used as Photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 2421.
- [98] Fresno, F.; Tudela, D.; Coronado, J.M.; Soria, J. Synthesis of Ti_{1-x}Sn_xO₂ Nanosized Photocatalysts in Reverse Microemulsions. *Catal. Today*, **2009**, *143*, 230–236.
- [99] Sirajuddin; Bhangar, M.; Niaz, A.; Shah, A.; Rauf, A. Ultra-Trace Level Determination of Hydroquinone in Waste Photographic Solutions by UV–vis Spectrophotometry. *Talanta*, **2007**, *72*, 546–553.
- [100] Brisdon, A.K. *Inorganic Spectroscopic Methods*; Oxford chemistry primers; Oxford University Press: Oxford; New York, **1998**.
- [101] O’Sullivan, D.W.; Tyree, M. The Kinetics of Complex Formation between Ti(IV) and Hydrogen Peroxide. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2007**, *39*, 457–461.
- [102] Baillon, F. Procédé de Synthèse Du Dioxyde de Titane: Analyse et Modélisation Des Solutions Titane-Sulfate; Influence Des Ultrasons Sur La Précipitation, Ecole des Mines de Paris, **2002**.
- [103] Gallez, P. Absorption Atomique & émission de Flamme. In *Cours Techniques Spectroscopiques d’analyse*; IUT d’Annecy, **2011**.
- [104] L’vov, B.V. The Analytical Use of Atomic Absorption Spectra. *Spectrochim. Acta*, **1961**, *17*, 761–770.
- [105] Walsh, A. The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis. *Spectrochim. Acta*, **1955**, *7*, 108–117.
- [106] Russell, B.J.; Shelton, J.P.; Walsh, A. An Atomic-Absorption Spectrophotometer and Its Application to the Analysis of Solutions. *Spectrochim. Acta*, **1957**, *8*, 317–328.

Copréciptation d'oxydes mixtes de titane et d'étain en solution aqueuse

RESUME : La synthèse de particules d'oxydes mixtes en solution aqueuse est souvent difficile à contrôler en raison de la réactivité potentiellement différente des espèces qui copréciptent. L'objectif de la thèse est de tenter de comprendre et piloter la synthèse dans le cas du système de particules d'oxydes mixtes de titane et d'étain, choisi en raison de l'existence d'une solution solide sur toute la gamme de composition et de la possibilité de recourir à une précipitation homogène plus simple à modéliser que le mélange réactif. Les synthèses sont réalisées par thermohydrolyse avec chauffage micro-ondes de solutions acides, fournissant des particules directement cristallisées avec des temps de réaction réduits. Les résultats des synthèses, à savoir le rendement et la composition du solide, sont modélisés par un calcul de sursaturation nécessitant la connaissance de la spéciation des solutions préparées. Cette dernière est calculée par la détermination à la température de thermohydrolyse des constantes d'équilibres en solution à partir de données bibliographiques et de mesures de solubilité à basse température d'une part et d'autre part de modélisation de la dépendance thermique des grandeurs thermodynamiques. Enfin, des nanocomposites Anatase-Rutile ont été obtenus par copréciptation de titane avec de petites quantités d'étain et les propriétés photocatalytiques de ces nanoparticules ont été testées.

Mots clés : Thermohydrolyse, Titane, Etain, Copréciptation, Sursaturation, Spéciation, Photocatalyse.

Coprecipitation of mixed oxides of titanium and tin in aqueous solution

ABSTRACT : The synthesis of mixed oxide particles in aqueous solution is often difficult to control because of the potentially different reactivity of coprecipitating species. The aim of the thesis is to try to understand and control the synthesis in the case of mixed titanium oxide particles and tin system, chosen because of the existence of a solid solution over the entire range composition and the possibility of using a simpler homogeneous precipitation to model the reactant mixture. The syntheses are carried out by thermal hydrolysis of acidic solutions with microwave heating, providing particles directly crystallized with reduced reaction times. The results of the synthesis, namely the yield and composition of the solid, are modeled by a calculation of the supersaturation requiring knowledge of the speciation of the prepared solutions. This is calculated by determining the temperature of thermal hydrolysis in solution equilibrium constants from bibliographic data and low-temperature solubility measurements on the one hand and on the other hand, modeling of the temperature dependence of the thermodynamic. Finally, Anatase-Rutile nanocomposites were obtained by coprecipitation of titanium with small amounts of tin and the photocatalytic properties of these nanoparticles were tested

Keywords : Thermohydrolysis, Titanium, Tin, Coprecipitation, Supersaturation, Speciation, Photocatalysis.