Étude de la réduction du TiO₂ en phase Magnéli Ti_nO_{2n-1} par MET in situ

Léon Schmidt¹, Sharmin Sharna¹, Ileana Florea², Ovidiu Ersen¹, Clément Sanchez³

¹Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), 67034 Strasbourg, France ²Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM), Ecole Polytechnique, IP-Paris, 91228 Palaiseau, France ³Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), 75005 Paris, France

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

La phase Magnéli est une forme réduite dérivée du TiO₂ rutile, auquel sont introduites des lacunes d'oxygène, donnant la stæchiométrie générale Ti_nO_{2n-1} , où $4 \le n \le 10$. Ces matériaux possèdent des propriétés intéressantes, notamment une conductivité exaltée vis-à-vis du TiO₂.

Concernant la transition rutile \rightarrow Magnéli, le mécanisme réactionnel a été relativement peu étudié, et il manque de données expérimentales permettant d'observer de quelle manière cette transition opère.

Buts de l'étude :

- Observer l'initiation et la propagation de la transition structurale en temps réel
- Mettre en évidence le plan de cisaillement cristallographique (121)

3 possibilités de synthèse :

```
TiO_2 + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + CO
(2n-1)TiO_2 + Ti \rightarrow 2Ti_nO_{2n-1}
TiO_2 + H_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + H_2O
```

Pour remédier à cela, nous proposons d'utiliser la microscopie électronique en transmission (MET) in situ, permettant de suivre en temps réel le processus de réduction, ce qui est indispensable pour pouvoir proposer un vrai model phénoménologique.





[1] "TEM Environmental Gas Cell: Atmosphere," Protochips. https://www.protochips.com/products/at mosphere/



DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

MET *in situ* gaz (cellule fermée)

• TiO₂ nanométrique dispersé dans EtOH

Goutte déposée sur fenêtre d'observation puis assemblage de la cellule

• Chauffage via effet Joule & flux $H_2 \Rightarrow$ conditions in situ

 $TiO_2 + H_2 \xrightarrow{\Delta} Ti_nO_{2n-1} + H_2O$

Cette expérience a été effectuée sur un microscope JEOL 2100F équipé d'un correcteur d'aberration sphérique.

RÉSULTATS & DISCUSSION

Pour suivre les changements d'état de l'échantillon, des acquisitions en mode imagerie classique pour le suivi de la morphologie, ainsi que imagerie haute résolution (HRTEM) et diffraction électronique (SAED) pour le suivi de la structure cristalline, ont été effectués en fonction de la température, du temps, et de l'environnement autour de l'échantillon.

MET in situ gaz (cellule fermée)

25 °C, Vide, **t** = **0** 1000 °C, 1 atm H₂, **t = 7 h**





Université

de Strasbourg

- Différence de réactivité entre les 2 systèmes \rightarrow paramètres : pression, flux de gaz, \bullet substrat...
- Discontinuité des plans atomiques \Rightarrow présence de défauts planaires dans la structure • introduits au cours de la réaction





 H_2



100% H₂

Colonne du ETEM

D'autres expériences en MET environnemental en considérant une montée en

température plus lente sont nécessaires pour ralentir la réaction et permettre une

