

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Bejaïa

Faculté des Sciences Exactes



Mémoire de Master

Présenté par :

- **M^r Zeghnoun Kouceila**

- **M^r Yargui Yacine**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

**Élaboration de nanoparticules de TiO₂ dopés Al et co-dopés Y et
étude de leurs propriétés optiques et structurales**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r Benmerad B	Chimie	Président
M ^e Idjouadiene L	Chimie	Examinateur
M ^r Djouadi Djamel	Technologie	Encadrant



Remerciements

Le présent travail a été effectué à l'université de Bejaia, faculté de science exacte
Département de Chimie.

Avant tout, nous remercions ALLAH qui a illuminé notre chemin et qui nous a armés
de courage pourachever nos études, le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience
qu'il nous a donnésdurant toutes ces longues années.

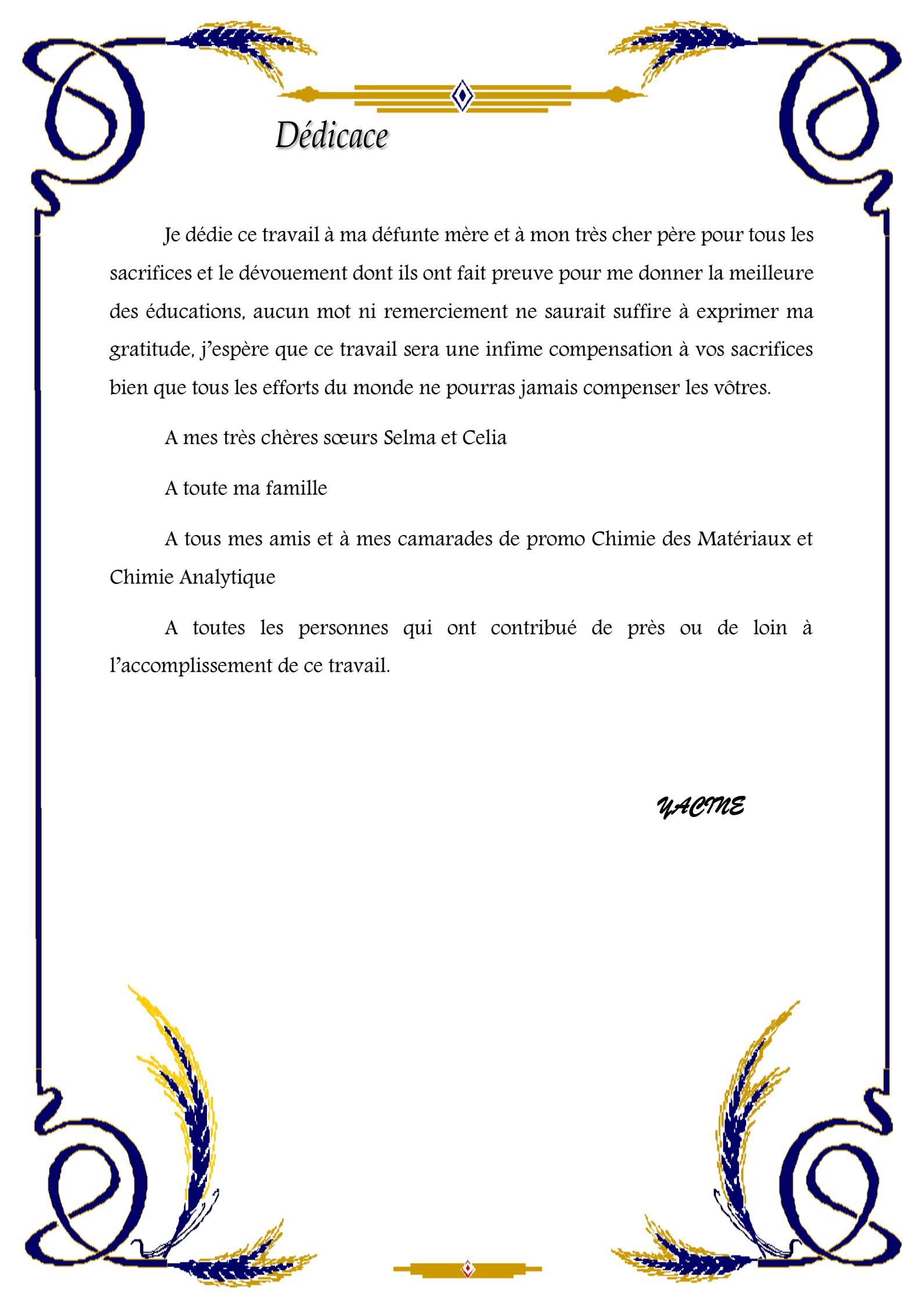
On tient à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui nous ont
soutenues tout au long de la réalisation de ce mémoire. Leur contribution précieuse et leur
soutien indéfectible ont été essentiels pour mener à bien ce travail de recherche.

Tout d'abord, on souhaite remercier notre encadreur de mémoire, pr **Djouadi Djamel**,
pour ses conseils éclairés, son expertise et sa disponibilité tout au long de ce projet. Il nous a
permis d'approfondir notre réflexion et de développer nos compétences en recherche. Nous
le remercions pour sa confiance, ses conseils et les efforts qu'il a déployés.

Nos remercions aussi PATC-CRAPC Tipaza pour nous avoir permis d'effectuer des
analyse MEB au sein de leur établissement.

On tient également à exprimer notre reconnaissance envers les membres du jury qui
ont accepté de consacrer leur temps et leur expertise à évaluer ce travail.

Nous les remercions également pour leur confiance, leurs conseils et les efforts qu'ils
ont déployés.



Dédicace

Je dédie ce travail à ma défunte mère et à mon très cher père pour tous les sacrifices et le dévouement dont ils ont fait preuve pour me donner la meilleure des éducations, aucun mot ni remerciement ne saurait suffire à exprimer ma gratitude, j'espère que ce travail sera une infime compensation à vos sacrifices bien que tous les efforts du monde ne pourras jamais compenser les vôtres.

A mes très chères sœurs Selma et Celia

A toute ma famille

A tous mes amis et à mes camarades de promo Chimie des Matériaux et Chimie Analytique

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

YACINE



Dédicace

À ma chère famille bien-aimée,

En cette journée où je termine ce mémoire, je souhaite vous dédier ces mots empreints de gratitude et d'affection. Votre soutien inébranlable, votre amour sans conditions et votre encouragement constant ont été les piliers essentiels de mon parcours académique.

À mes parents adorés, je vous exprime une reconnaissance infinie pour les sacrifices que vous avez consentis afin de me procurer une éducation solide et des opportunités illimitées. À mon cher grand frère Abed Malek et à ma merveilleuse petite sœur Chanez, je vous adresse tout mon amour et ma reconnaissance.

À tous mes amis et camarades de promotion en Chimie des Matériaux et Chimie Analytique,

Avec une profonde affection,

Kouceila

Table de matières

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	3
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DIOXYDE DE TITANE.....	3
I. GENERALITES.....	3
I.1 PROPRIETES STRUCTURALES DU TiO ₂	3
I.1.1 Anatase.....	3
I.1.2 Rutile	4
I.1.3 Brookite	4
I.2 PROPRIETES PHYSIQUES	5
I.3 PROPRIETES OPTIQUES.....	5
I.4 PROPRIETES ELECTRONIQUES	7
I.5 PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	8
I.6 TRANSFORMATION DU TiO ₂	8
I.7 APPLICATIONS DU TiO ₂	9
I.8 ALUMINIUM	9
I.9 LES TERRES RARES.....	10
I.10 YTTRIUM	10
I.11 NANOSTRUCTURES	11
I.12 LE DOPAGE DU TiO ₂	12
METHODES D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....	14
II.1. INTRODUCTION	13
II.2. METHODES DE SYNTHESE DE MATERIAUX NANOSTRUCTURES.....	13
II.3. METHODE SOL-GEL	13
II.3.1. UN PEU D'HISTOIRE.....	13
II.3.2. DEFINITION ET PRINCIPE.....	14
II.3.3. MECANISMES REACTIONNELS DANS LE PROCEDE SOL GEL.....	15
II.3.4. TRANSITION SOL-GEL.....	16
II.3.5. SECHAGE	16
II.3.6. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU PROCEDE SOL-GEL	18

II.4.	PRODUITS CHIMIQUES UTILISES	18
II.5.	MATERIELS UTILISES	19
II.6.	PROTOCOLE EXPERIMENTALE.....	20
II.7.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	21
II.7.1.	<i>Diffraction de rayon X (DRX).....</i>	21
II.7.2.	<i>Principe.....</i>	22
II.7.3.	<i>Calcul des paramètres de maille</i>	22
II.7.4.	<i>Taille des cristallites</i>	23
II.8.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	24
II.8.1.	<i>Principe</i>	24
II.9.	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	25
II.10.	LA SPECTROSCOPIE A REFLEXION TOTALE ATTENUEE (ATR)	26
II.11.	SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE.....	27
II.12.	SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE (PL)	28
	<i>CHAPITRE III.....</i>	30
	<i>RESULTATS, DISCUSSIONS ET INTERPRETATIONS.....</i>	30
III.1.	INTRODUCTION	29
III.2.	PROPRIETES STRUCTURALES.....	29
III.3.	PROPRIETES INFRAROUGES	33
III.4.	PROPRIETES MORPHOLOGIQUES	35
III.5.	PROPRIETES UV-VISIBLES.....	37
III.6.	PROPRIETES DE PHOTOLUMINESCENCE	39
	CONCLUSION GENERALE.....	39
	RESUME	43
	ABSTRACT	43

Liste des figures

Chapitre I Etude bibliographique sur le dioxyde de titane

FIGURE I.1: MOTIF DE BASE DU TiO ₂	3
FIGURE I.2: MAILLE ELEMENTAIRE DU TiO ₂ ANATASE (Ti EN BLEU ET O EN ROUGE).....	4
FIGURE I.3: MAILLE ELEMENTAIRE DU TiO ₂ RUTILE (Ti EN BLEU ET O EN ROUGE).....	4
FIGURE I.4: MAILLE ELEMENTAIRE DU TiO ₂ BROOKITE (Ti EN BLEU ET O EN ROUGE).....	5
FIGURE I.5: REFLECTANCE DU TiO ₂	7
FIGURE I.6: STRUCTURES DE BANDES DU RUTILE (A), DE L'ANATASE (B) ET DE LA BROOKITE (C).	7
FIGURE I.7: TRANSFORMATION DE PHASE DU TiO ₂	9
FIGURE I.8: GAMME DE TAILLES DES NANOPARTICULES COMPAREES A CELLE DES PRINCIPALES STRUCTURES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES.....	12

Chapitre II Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisations

FIGURE II.1: LES DIVERSES POSSIBILITES OFFERTEES PAR LE PROCEDE SOL-GEL.....	14
FIGURE II.2: ÉVOLUTION DE LA VISCOSITE DE LA SOLUTION ET DE LA CONSTANTE ELASTIQUE DU GEL, TG CORRESPOND AU TEMPS AU BOUT DUQUEL LA TRANSITION SOL—GEL EST ATTEINTE.....	16
FIGURE II.3: MATERIAUX OBTENUS PAR LES 2 MODES DE SECHAGE.....	17
FIGURE II.4: DIFFRACTION PAR DEUX PLANS (HKL)	22
FIGURE II.5: DETERMINATION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR (B) A PARTIR D'UN PIC (HKL)	24
FIGURE II.6: DIFFRACTOMETRE DE TYPE PANALYTICAL EMPYREAN.....	24
FIGURE II.7: MEB TYPE QUANTA -250.	25
FIGURE II.8: SPECTROMETRES FTIR ET ATR UTILISES.....	26
FIGURE II.9: UV- VISIBLE-IR DE TYPE EVOLUTION 220.	27
FIGURE II.10: SPECTROMETRE DE PHOTOLUMINESCENCE.....	28

Chapitre III : Résultats, discussions et interprétations

FIGURE III.1: DIFFRACTOGRAMMES DES ECHANTILLONS DE ATO, ATO: Y (0.5% AT.) ET ATO : Y (1% AT.). EN INSERTION EST REPRESENTEE LA DECONVOLUTION DU PIC (004).....	30
FIGURE III.2: FICHE ASTM N°00-021-1272.....	31
FIGURE III.3: DIFFRACTOGRAMMES DES PICS LES PLUS IMPORTANTS. EN INSERTION LE PIC (101).....	33
FIGURE III.4: SPECTRES FTIR DES NANOSTRUCTURES ELABOREES.	34
FIGURE III.5: SPECTRES ATR DES NANOSTRUCTURES ELABOREES.....	35
FIGURE III.6: IMAGES MEB DES NANOSTRUCTURES ELABOREES.....	36
FIGURE III.7: SPECTRES DE REFLECTANCE DIFFUSE DES NANOSTRUCTURES ELABOREES.....	37
FIGURE III.8: LES TRACES ENTIERS DES FONCTIONS DE F(R) HN)2 = F(HN) ET ESTIMATION DES GAPS OPTIQUES.	38
FIGURE III.9: SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE DE NANOSTRUCTURES ELABOREES.	39

Liste des tableaux

Chapitre I Etude bibliographique sur le dioxyde de titane

TABLEAU I.1: CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES STRUCTURES DE TiO ₂	5
TABLEAU I.2: INDICE DE REFRACTION ET GAP OPTIQUE DES DIFFERENTES PHASES DE TiO ₂	6
TABLEAU I.3: PROPRIETES DE L'ALUMINIUM	10
TABLEAU I.4: PROPRIETES CHIMIQUES DE L'YTTRIUM.....	11

Chapitre II Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisations

TABLEAU II. 1 : AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU SOL-GEL	18
TABLEAU II. 2 PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.....	18
TABLEAU II. 3 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS UTILISES.....	19
TABLEAU II. 4 : QUELQUES RELATIONS DE $dhkl$ EN FONCTION DES PARAMETRES DE MAILLE ET LES INDICES DE MILLER.....	23

Chapitre III : Résultats, discussions et interprétations

TABLEAU III. 1 VALEURS CALCULEES DES PARAMETRES STRUCTURAUX.....	32
---	----

Introduction générale

Introduction générale

Les nanostructures sont d'une grande importance dans de nombreux secteurs d'activité et font l'objet de recherches approfondies pour améliorer les procédés de développement. Bien qu'elles aient été élaborées à partir de diverses techniques, il est nécessaire d'apporter des améliorations pour atteindre les objectifs souhaités en termes de propriétés. Parmi les différents types de poudres, les semi-conducteurs à large bande interdite à base d'oxydes métalliques ont suscité un vif intérêt au sein de la communauté scientifique en raison de leurs remarquables propriétés optiques et électriques. Le dioxyde de titane est l'un de ces oxydes métalliques les plus importants en raison de ses propriétés uniques et intéressantes [1, 2]. Plusieurs méthodes de synthèse de nanostructures de TiO₂ ont été proposées dans la littérature (méthode hydrothermale, solvothermale, précipitation, irradiation ultrasonique et le sol-gel)[2].

Le dioxyde de titane est l'un des photocatalyseurs les plus efficaces, mais pour que les particules semi-conductrices de TiO₂ soient photoexcitées, la lumière doit avoir une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite de l'oxyde de titane. Cela signifie que seule une petite fraction ultraviolette du rayonnement solaire (environ 5%) peut être utilisée pour le processus de photo-excitation avec le TiO₂ pur. Cependant, si des ions métalliques ou de terres rares sont incorporés dans un réseau cristallin d'oxyde de titane, cela peut considérablement étendre l'absorption par les photocatalyseurs dans la région visible. Le succès de cette méthode dépend de plusieurs facteurs tels que la nature et la concentration du dopant ainsi que la méthode de préparation et le traitement thermique. Le dopage d'ions métalliques et de lanthanides dans le TiO₂ peut décaler l'absorption des UV vers la région visible, ce qui améliore la réponse photonique du TiO₂ en introduisant des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite de TiO₂[3].

Le travail entrepris ici porte sur l'élaboration de poudres de TiO₂ dopé Al (3% at.) (ATO) et de TiO₂ co-dopé Aluminium /Yttrium par la méthode sol-gel suivie d'un séchage dans des conditions supercritiques de l'éthanol. Cette voie de synthèse présente de nombreux avantages pour produire des matériaux plus homogènes et purs. L'objectif de ce travail est d'élaborer des nanostructures de ATO et d'étudier l'effet du co-dopage Y (0.5 % et 1% atomiques) sur leurs propriétés physico-chimiques.

Ce manuscrit est composé d'une introduction, de 3 chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique complète qui se focalise sur les propriétés et les phases du TiO₂ nanostructuré. Il explore les différentes caractéristiques de cette substance à l'échelle nanométrique ainsi que les phases possibles dans lesquelles elle peut apparaître. En outre, ce chapitre examine comment optimiser les propriétés du TiO₂ en utilisant des techniques de dopage, en mettant particulièrement en avant l'utilisation des terres rares et de l'yttrium.

Le deuxième chapitre traite de la présentation des méthodes utilisées pour produire des poudres de TiO₂ dopées à l'aluminium et co-dopées à l'yttrium. Il décrit en détail les techniques de caractérisation qui ont été employées au cours de cette étude, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), la spectroscopie à réflectance totale atténuée (ATR), la spectroscopie UV-Visible (réflectance) et la spectroscopie de photoluminescence (PL).

Dans le troisième chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation mentionnées précédemment sont rassemblés. Ce chapitre expose les données et observations issues de l'étude des échantillons élaborés. Il met en exergue les résultats les plus remarquables et les interprète scientifiquement, en soulignant les conclusions importantes qui peuvent être tirées des résultats expérimentaux.

Pour conclure ce mémoire, une conclusion générale sera présentée pour résumer les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and I. H. Al-Hussaini, "Review on: titanium dioxide applications," *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 17-29, 2019.
- [2] S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route," *Central European Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. 279-294, 2012.
- [3] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: a review," *Recent patents on engineering*, vol. 2, pp. 157-164, 2008.

Chapitre I

Etude bibliographique sur le dioxyde de titane

I. Généralités

Le dioxyde de titane est un composé chimique inorganique de formule TiO_2 et appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Il se présente sous forme de poudre blanche insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Il a une forte réflectivité de la lumière visible, ce qui en fait un pigment blanc très efficace. Il est également résistant à la corrosion et possède des propriétés photocatalytiques, c'est-à-dire qu'il peut décomposer certains polluants lorsqu'il est exposé à la lumière du soleil [1].

Il est principalement utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les encres, les plastiques, les cosmétiques et les aliments, ainsi que comme catalyseur dans certains processus industriels. Le dioxyde de titane est également utilisé comme filtre UV dans les crèmes solaires et les produits de protection solaire.

I.1 Propriétés structurales du TiO_2

Il existe différentes structures cristallines pour le TiO_2 , mais les trois formes allotropiques principales qui le distinguent sont l'Anatase, le Rutile et le Brookite. Le motif de base du TiO_2 est un atome de titane entouré par 6 atomes d'oxygène dans une structure octaédrique comme le montre la figure I.1.

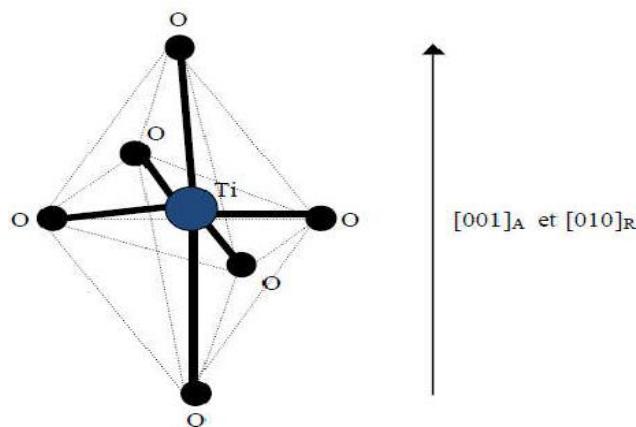


Figure I.1: Motif de base du TiO_2 .

I.1.1 Anatase

L'anatase est caractérisée par une structure cristalline tétragonale qui possède une symétrie décrite par le groupe spatial $I41/amd$ et un groupe de symétrie D_{4h} . Chaque maille cristalline contient 4 molécules. Les paramètres cristallins de l'anatase sont $a = b = 0,3785 \text{ nm}$ et $c = 0,9514 \text{ nm}$. À des températures élevées supérieures à 820°C , l'anatase subit une

transformation irréversible pour se convertir en rutile [1]. La maille élémentaire de l'anatase est représentée sur la figure I.2.

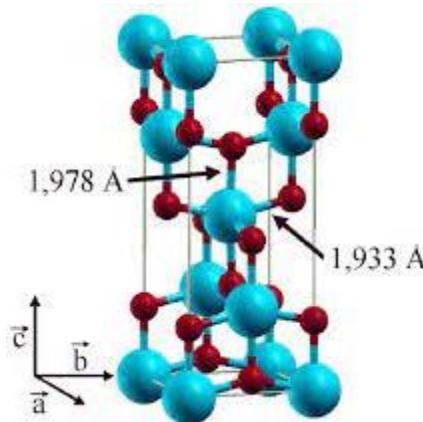


Figure I.2: Maille élémentaire du TiO_2 anatase (Ti en bleu et O en rouge).

I.1.2 Rutile

Le rutile représente la variante la plus stable du TiO_2 et a une densité supérieure à celle de l'anatase. Il est formé à des températures élevées et possède une symétrie tétragonale caractéristique appartenant au groupe d'espace $\text{P}4_2/\text{mm}$. Chaque maille cristalline contient deux molécules de rutile [1], avec des paramètres cristallins mesurés à $a = b = 0,4593$ nm et $c = 0,2959$ nm [2], la maille élémentaire de la phase rutile est représentée sur la figure I.3.

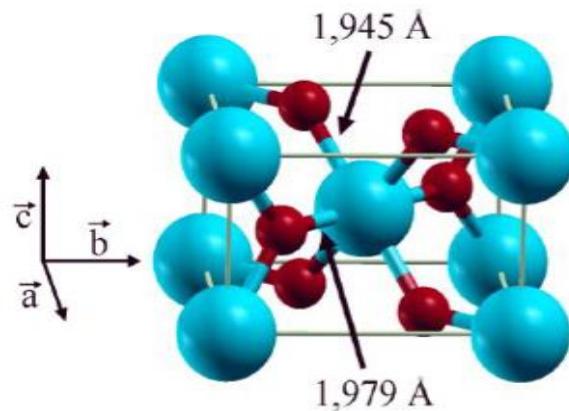


Figure I.3: Maille élémentaire du TiO_2 rutile (Ti en bleu et O en rouge).

I.1.3 Brookite

La brookite possède une structure cristalline orthorhombique symétrique représentée par le groupe spatial Pbca [3], et le groupe de symétrie D_{2h} . Chaque maille contient 8 molécules et ses paramètres de maille sont : $a=0,54558$ nm, $b=0,91819$ nm et $c=0,51429$ nm. À des températures élevées au-dessus de 750°C [1, 2]. La brookite subit une transformation en rutile. Une illustration de la maille élémentaire de la phase brookite est fournie dans la figure I.4.

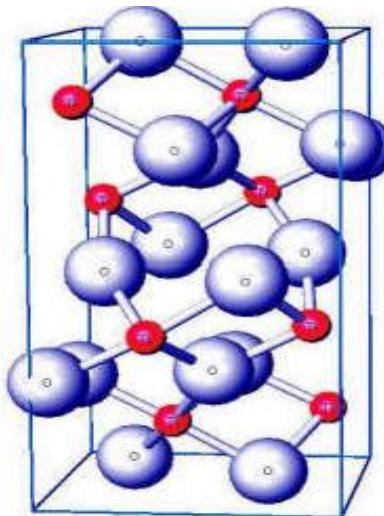


Figure I.4: Maille élémentaire du TiO_2 brookite (Ti en bleu et O en rouge).

I.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des 3 phases de TiO_2 sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Caractéristiques des différentes structures de TiO_2 [2, 4].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique I	Quadratique P	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I4_1/\text{amd}$	$P4_2/\text{mnm}$	$Pbca$
Paramètres de maille (Å)	$a=b=3,784$ $c=9,514$	$a=b=4,549$ $c=2,96$	$a=9,184$ $b=5,447$ $c=5,145$
Volume de la maille élémentaire (Å ³)	135,54	62,44	256,84
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,89	4,24	4,12
Nombre de molécules par maille	4	2	8
Compacité	0,645	0,705	0,655
Température de fusion (°C)	1843	1843	1830-1850
Dureté (échelle Mohs)	5,5-6,0	5,5-6,0	7,0-7,5
Liaison Ti-O (Å)	1,93-1,98	1,950-1,990	1,860-2,04
Liaison Ti-Ti (Å)	/	2,96	/

I.3 Propriétés Optiques

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un composé présentant des propriétés optiques importantes, en particulier dans le domaine de la photochimie et de la photocatalyse. Voici quelques-unes de ses principales propriétés optiques :

1. Transparence : Le TiO₂ est transparent dans le visible et l'ultraviolet, ce qui lui permet d'être utilisé comme filtre UV.
2. Réflectivité : Le TiO₂ est également hautement réfléchissant, ce qui signifie qu'il peut être utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et les papiers.
3. Photocatalyse : Le TiO₂ est capable d'absorber la lumière UV et de produire des électrons et des trous électroniques excités, qui peuvent ensuite interagir avec les molécules environnantes pour catalyser des réactions chimiques, telles que la dégradation de polluants organiques.
4. Propriétés électro-optiques : Le TiO₂ est également utilisé dans les cellules solaires et les afficheurs à cristaux liquides en raison de ses propriétés électro-optiques.

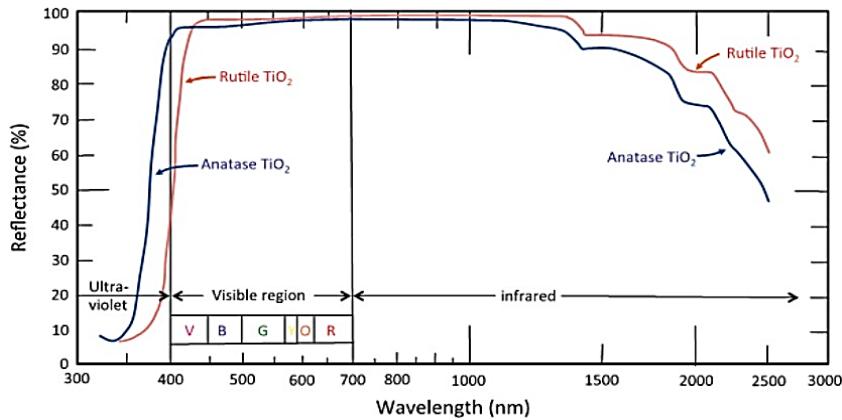
Ces propriétés optiques font du TiO₂ un matériau très polyvalent pour de nombreuses applications industrielles.

La phase rutile est l'une des trois phases cristallines du TiO₂ et elle se distingue par son indice de réfraction le plus élevé (comme on peut le voir dans le tableau 1.2). De plus, grâce à ses propriétés de couverture exceptionnelles, elle est largement utilisée comme pigment de choix dans l'industrie de la peinture. D'autre part, le gap optique d'un semi-conducteur représente l'énergie requise pour déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction par absorption optique. Dans le cas du TiO₂, cette valeur varie selon la phase dans laquelle il se trouve [5]. Les valeurs des indices de réfraction et des énergies des gaps optiques sont regroupées dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Indice de réfraction et gap optique des différentes phases de TiO₂ [6].

	Anatase	Rutile	Brookite
Indice de réfraction	2,48-2,56	2,61-2,89	2,58-2,70
Energie de gap	3,23 eV (384 nm)	3,02 eV (411 nm)	3,14 eV (395 nm)

En poudre, le TiO₂ a une grande capacité de diffusion pour le spectre visible, reflétant jusqu'à 96 % de la lumière et donnant ainsi une apparence blanche à l'œil nu. Pour obtenir une coloration et une réflectivité précises, il est important que les particules de TiO₂ aient une forme, une taille et une répartition granulométrique fines, avec un diamètre moyen compris entre 0,15 et 0,30 µm, afin d'obtenir une réflexion maximale de la lumière [7]. La figure I.5 montre la réflectance du TiO₂ pour toute la gamme, de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Figure I.5: Réflectance du TiO_2 [8].

I.4 Propriétés électroniques

Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur qui possède une bande interdite large, également appelée gap optique. Les différentes formes cristallines de TiO_2 , à savoir l'anatase, le rutile et la brookite, ont des énergies de gap respectives de 3,23 eV (soit une longueur d'onde de 384 nm), 3,02 eV (soit 411 nm) et 3,14 eV (soit 395 nm). Ces valeurs de gap indiquent que les photons impliqués dans les transitions électroniques se situent dans la région de l'ultraviolet du spectre électromagnétique. Les structures des bandes de ces phases sont représentées sur la figure I.6. Les zones grisées correspondent aux énergies en dessous de la bande de valence la plus élevée et au-dessus de la bande de conduction la plus basse, la zone blanche correspond à la bande interdite (gap) [9].

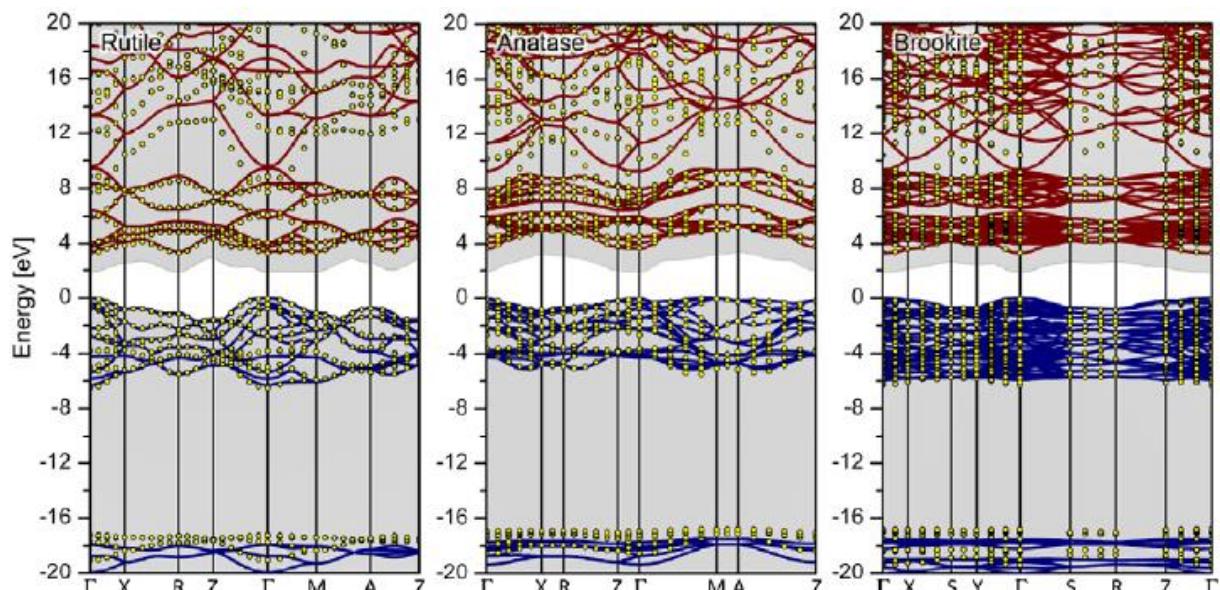


Figure I.6: Structures de bandes du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) [10].

I.5 Propriétés photocatalytiques

Le TiO_2 est un matériau photocatalytique largement utilisé en raison de ses excellentes propriétés photocatalytiques. Les principales propriétés photocatalytiques du TiO_2 sont les suivantes [7]:

- Sensibilité à la lumière UV : Le TiO_2 est sensible à la lumière UV avec une longueur d'onde inférieure à 387 nm.
- Bande interdite étroite : La bande interdite du TiO_2 est étroite, ce qui signifie que l'énergie d'activation requise pour générer des électrons et des trous est faible, permettant ainsi une réactivité élevée.
- Potentiel redox élevé : Le TiO_2 a un potentiel redox élevé, ce qui le rend capable d'oxyder de nombreux composés organiques et inorganiques.
- Stabilité chimique : Le TiO_2 est stable chimiquement et résistant à la corrosion, ce qui lui permet de conserver ses propriétés photocatalytiques pendant une longue période.
- Non-toxicité : Le TiO_2 est un matériau non toxique et respectueux de l'environnement, ce qui en fait un choix idéal pour de nombreuses applications environnementales.

Ces propriétés font du TiO_2 un matériau prometteur pour diverses applications photocatalytiques, telles que la dégradation des polluants organiques et inorganiques, la purification de l'eau potable, la production d'hydrogène et la désinfection de l'air et de l'eau.

I.6 Transformation du TiO_2

Le processus de transformation de l'oxyde de titane (TiO_2) en différentes phases, notamment le rutile, l'anatase et la brookite, est un sujet d'étude important dans les domaines scientifiques et techniques en raison de son importance pratique. Bien que le rutile soit la phase stable, les autres phases sont métastables. Cette transformation de phase peut être influencée par divers facteurs tels que la technique de préparation, la taille des grains et le dopage.

En général, la phase amorphe de TiO_2 se transforme en phase anatase vers 300°C et le recuit à des températures supérieures à 700°C conduit à la formation de la phase rutile, ce qui est une transformation irréversible. La transition de l'anatase au rutile a été étudiée en fonction de la température et de la pression, avec des résultats montrant que la transformation se produit vers 605°C et sous une pression de 1 atmosphère, comme illustré dans la figure I.7.

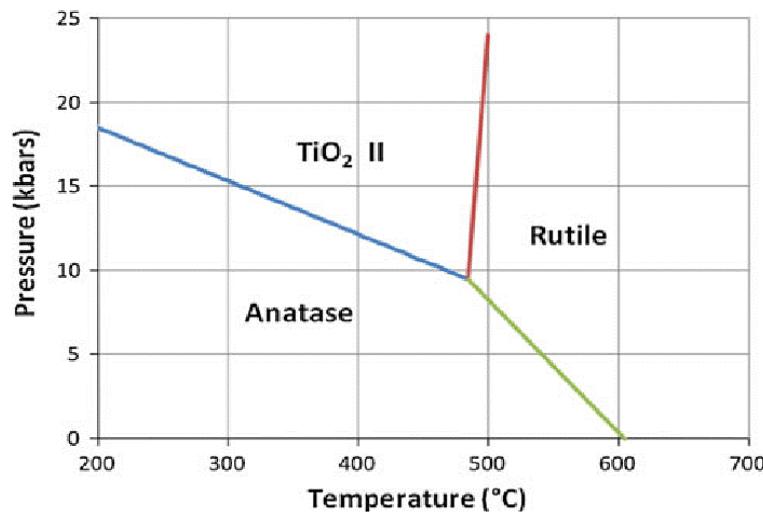


Figure I.7: Transformation de phase du TiO_2 [11].

I.7 Applications du TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) a de nombreuses applications, notamment [12]:

- ❖ **Pigments** : Le TiO_2 est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les revêtements, les plastiques et les papiers.
- ❖ **Protection solaire** : Il est également utilisé dans les écrans solaires pour protéger la peau des rayons UV.
- ❖ **Catalyseurs** : le TiO_2 peut être utilisé comme catalyseur dans divers processus chimiques tels que l'oxydation de l'eau ou de l'air.
- ❖ **Élimination des polluants** : Le TiO_2 est couramment utilisé comme matériau photocatalytique pour l'élimination des polluants dans l'eau, l'air et les surfaces.
- ❖ **Applications médicales** : Le TiO_2 est utilisé dans les implants dentaires et les prothèses, ainsi que dans certains traitements contre le cancer.
- ❖ **Autres applications** : Le TiO_2 est également utilisé dans de nombreuses autres applications telles que la fabrication de céramiques, de verre et d'alliages métalliques.

I.8 Aluminium

L'Aluminium est un élément chimique dont le symbole est Al et le numéro atomique est 13. Il appartient à la famille des métaux pauvres et constitue le métal le plus abondant sur la surface de la Terre, venant en troisième position après l'oxygène et le silicium en termes

d'abondance. Les propriétés les plus significatives de l'aluminium sont répertoriées dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Propriétés de l'aluminium

Symbole	Al
Numéro atomique	13
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	26,981
Masse volumique (g.cm ⁻³ à 20 °C)	2,7
Rayon atomique (nm)	0,125
Rayon ionique (nm)	0,143
Température de fusion °C	660,3
Température d'ébullition °C	2 470
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ¹

I.9 Les Terres Rares

Il existe 17 métaux appelés terres rares, qui comprennent le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides. Contrairement à ce que leur nom suggère, les terres rares sont assez courantes sur Terre et sont largement utilisées dans des technologies de pointe telles que les smartphones, les éoliennes et les véhicules électriques. Les terres rares sont divisées en deux sous-groupes : les terres rares légères ou terres cériques, qui incluent les éléments allant du lanthane 57 à l'europium 63, et les terres rares lourdes ou terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium 64 au lutétium 71, ainsi que l'yttrium. Le scandium, pour sa part, n'est généralement inclus dans aucune de ces deux catégories [3].

I.10 Yttrium

Johan Gadolin a identifié l'yttrium en 1789 sous forme d'oxyde. Cet élément a un numéro atomique de 39 et de symbole chimique Y. L'yttrium est un métal de transition qui partage des caractéristiques similaires avec les lanthanides. Il a été classé parmi les terres rares, tout comme le scandium et les lanthanides. L'isotope stable de cet élément est le ⁸⁹Y [13]. Un échantillon de l'yttrium naturel ainsi les propriétés physicochimiques les plus importantes de l'yttrium sont répertoriées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Propriétés chimiques de l'yttrium.

Symbole (Y)	
Numéro atomique	39
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	88.9059
Masse volumique (g.cm ⁻³ à 20 °C)	4.47
Rayon atomique (nm)	0,180
Rayon ionique (nm)	0,106
Température de fusion °C	1500
Température d'ébullition °C	3338
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹ 5s ²

I.11 Nanostructures

Les nanostructures sont des structures qui ont une taille à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m). Elles peuvent être naturelles ou artificielles et peuvent prendre différentes formes telles que des nanoparticules, des nanotubes, des nanofils, des nanocristaux, etc. Les propriétés physiques, chimiques et optiques des nanostructures diffèrent souvent de celles des matériaux macroscopiques en raison de leur petite taille et de leur grande surface spécifique. Cela les rend très intéressantes pour de nombreuses applications dans des domaines tels que la médecine, l'électronique, l'énergie et bien d'autres encore.

On distingue trois types de matériaux à l'échelle nanométrique, qui correspondent à des dimensions comprises entre 1 et 100 nm. Un matériau est considéré comme une nanoparticule si toutes les trois dimensions de l'espace sont inférieures à 100 nm. Si deux dimensions externes sont inférieures à 100 nm, on parle alors d'un nanotube. Enfin, si une seule dimension est à l'échelle nanométrique, le matériau est appelé nano feuillet ou nanoplaque. Sur la figure I.8 est représentée la gamme des tailles de nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [14].

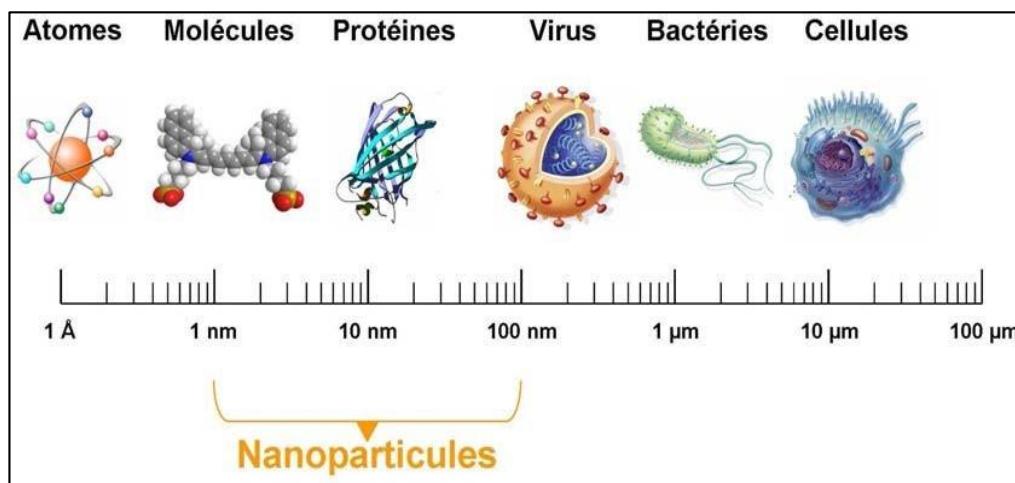


Figure I.8: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celle des principales structures chimiques et biologiques [15].

I.12 Le dopage du TiO₂

Le dopage de TiO₂ est une technique utilisée pour améliorer ses propriétés physiques, chimiques et électroniques en ajoutant des impuretés à la structure cristalline du dioxyde de titane. Les objectifs de cette technique peuvent être très variés, allant de l'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO₂ à l'augmentation de sa conductivité électrique.

L'un des types courants de dopage est le dopage par les éléments de transition tels que Fe, Co, Ni, Cr, V et Mn qui peuvent remplacer les atomes de Ti dans la structure de TiO₂. Ce type de dopage a été largement étudié car il peut améliorer considérablement la capacité photocatalytique de TiO₂, ce qui est important pour diverses applications telles que la dégradation des polluants organiques dans l'eau ou l'air.

Le dopage par les terres rares telles que La, Ce, Sm et Eu est également utilisé pour le dopage de TiO₂. Ces éléments peuvent remplacer les atomes de Ti ou être incorporés dans des sites interstitiels de TiO₂. Cela peut améliorer la stabilité thermique et la résistance à la corrosion de TiO₂, ainsi que sa capacité photocatalytique.

Le co-dopage, qui implique l'incorporation simultanée de deux ou plusieurs éléments dopants différents dans TiO₂, est également une méthode efficace pour améliorer les propriétés de TiO₂. Par exemple, le co-dopage avec du fer et de l'azote a été montré pour améliorer considérablement l'efficacité photocatalytique de TiO₂ pour la dégradation des polluants organiques [6].

Références bibliographiques

- [1] Mohamed, A., et al. *Ab-initio study of electronic, optical and thermoelectric properties of TiO₂ phases using mBJ approximation*. in *2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)*. 2020. IEEE.
- [2] Dehdouh, H. and R. Bensaha, *Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration*, Mémoire de Magister, Universite Mentouri-Constantine 2009.
- [3] Mekmouche, N. and F.E. Labrèche, *Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés ytterbium*, Mémoire de Master, Université de jijel. 2021.
- [4] Boubekeur, N., B.-E. Meziani, and D. Djouadi, *Synthèse et caractérisations des aérogels nanostructurés de TiO₂, TiO₂: Pb et TiO₂: Nd*, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2022 .
- [5] AMRAOUI, R., *Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium*, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [6] Boudjadar, S. and S. Mahmoudi, *Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques*. Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [7] Azouani, R., *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible* , Thèse de doctorat, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2009.
- [8] Bouhadoun, S., *Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse*, Thèse de doctorat, Université Paris Saclay (COMUE), 2015.
- [9] Asahi, R., et al., *Electronic and optical properties of anatase TiO₂*. Physical Review B, 2000. **61**(11): p. 7459.
- [10] Landmann, M., E. Rauls, and W. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂*. Journal of physics: condensed matter, 2012. **24**(19): p. 195503.
- [11] Hanaor, D.A. and C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials science, 2011. **46**: p. 855-874.
- [12] Gazaout, S., S. Djebabrah, and K. Guergouri, *Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO₂ pure et dopées par Ag préparées par Sol-Gel*, Mémoire de master, Université Oum El Bouaghi, 2018.
- [13] Touati, B., *Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent*, Mémoire de master, University of Jijel, 2020.
- [14] Keghouche, N. and D.E. Belfennache, *Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂*, Mémoire de magister, Universite Mentouri-Constantine, 2017.
- [15] Goutayer, M., *Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques: étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo*. These de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et techniques

de caractérisations

II.1. Introduction

Ce chapitre traite de la méthode de synthèse sol-gel, ainsi que des différentes techniques utilisées pour élaborer et caractériser les nanostructures de dioxyde de titane dans le cadre de ce travail. Les dispositifs expérimentaux sont également décrits, ainsi que les techniques de caractérisation structurale, morphologique et optique telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la réflectance totale atténuée (ATR), l'UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence.

II.2. Méthodes de synthèse de matériaux nanostructurés

Les techniques d'élaboration de nanomatériaux peuvent être regroupées en trois principales catégories :

- **Mécaniques** : tels que la mécano-synthèse, procédés de la métallurgie des poudres, la consolidation, la densification, ...
- **Physiques** : comme l'évaporation, la condensation, la pyrolyse laser, l'irradiation ionique, le bombardement électronique, ...etc.
- **Chimiques** : on site les méthodes sol-gel, hydrothermale, solvothermale, sol-gel associé au séchage supercritique.

II.3. Méthode Sol-Gel

II.3.1. Un peu d'histoire

En 1845, le chimiste français J.J. Ebelmen a réalisé la première synthèse sol-gel d'un verre de silicium. Il a observé qu'en présence d'une atmosphère humide, un éther silicique se transformait en une masse solide transparente qui était de la silice semblable au cristal de roche le plus limpide. Ce procédé, appelé "sol-gel", est né de cette observation. Au cours des années 1930, les matériaux sol-gels ont commencé à être utilisés, coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères et permettant de comprendre les mécanismes d'hydrolyse et de condensation. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle avant que l'industrie verrière ne reprenne cette idée. En 1939, Schott Glaswerke a déposé le premier brevet pour la réalisation de rétroviseurs sol-gel en Allemagne. Ces rétroviseurs ont été commercialisés en 1959 et ont été suivis par de nombreux autres produits, notamment des revêtements antireflets améliorant les propriétés optiques des vitrages pour bâtiment [1].

II.3.2. Définition et principe

La dénomination "sol-gel" vient de "solution-géification". Cette méthode implique la conversion d'un mélange de précurseurs liquides (ou sol) en un solide stable (ou gel) par une série de réactions chimiques de type polymérisation à une température modérée proche de la température ambiante. Cette technique permet de produire divers réseaux d'oxydes sous différentes formes telles que des monolithes, des films minces, des poudres et des fibres, en utilisant une chimie douce qui permet d'obtenir des matériaux très purs et stoechiométriques. Le temps requis pour la transformation du sol en gel est appelé temps ou point de gel. Cette méthode est largement utilisée dans divers domaines tels que la science des matériaux, la nanotechnologie, les revêtements, l'optique, etc [2].

Il y a deux voies de synthèse qui diffèrent en fonction des précurseurs utilisés [3]:

- La voie inorganique ou colloïdale* est obtenue à partir de sels métalliques (comme les chlorures, nitrates et oxychlorures) dissous dans de l'eau. Bien que peu coûteuse, cette méthode est difficile à contrôler, ce qui explique pourquoi elle est peu utilisée. Cependant, elle est couramment employée pour la fabrication de matériaux céramiques.
- La voie métallo-organique ou polymérique* est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette méthode est relativement coûteuse mais permet un contrôle plus facile de la réaction.

La figure II.1 montre les différentes voies pour obtenir de nanostructures par le procédé sol-gel.

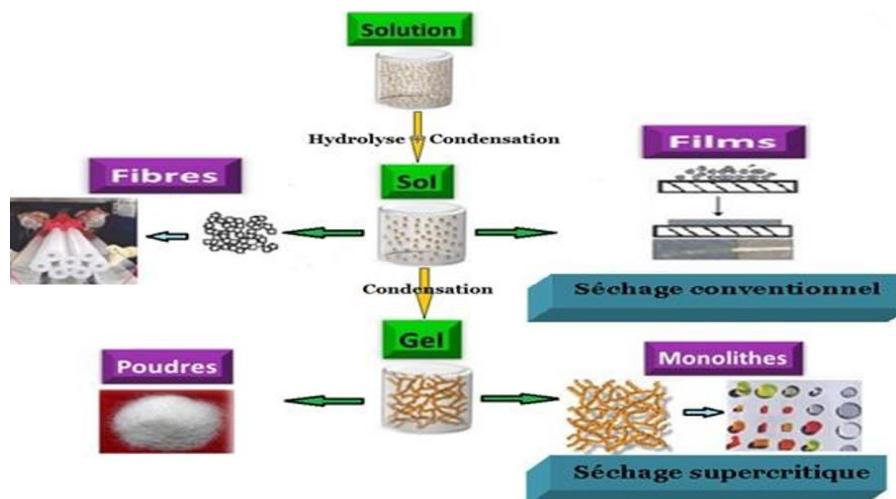


Figure II.1: Les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [3].

II.3.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol gel

La méthode sol-gel repose sur deux réactions chimiques, à savoir l'hydrolyse et la condensation des précurseurs, également appelée polymérisation.

✓ Réaction d'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse est initiée par addition d'eau à la solution organique d'alcoxyde ; elle entraîne la création d'un groupement hydroxyle sur le monomère et l'élimination de l'alcool.



$\mathbf{M(OR)_n}$: alcoxyde métallique,

$\mathbf{M(OR)_{n-x}(OH)_x}$: alcoxyde partiellement hydrolysé,

$\mathbf{R(OH)}$: molécule d'alcool dégagée

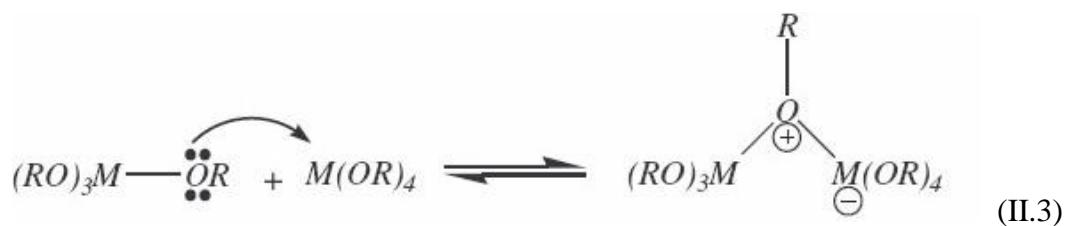
✓ Alcoxolation

Cette réaction passe entre deux alcoxydes métalliques dont un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse.



✓ Alcoolation

Le ligand nucléophile OR d'alcoxyde s'additionne sur l'orbitale vacante du centre métallique. Cette réaction ne nécessite pas d'hydrolyse, elle se passe entre deux monomères non hydrolysés (Equation II.3)



✓ Olation

L'olation présente de nombreuses similitudes avec l'alcoolation, mais elle implique une étape préalable d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique.



II.3.4. Transition sol-gel

Le processus de gélification suit généralement un schéma où des chaînes polymériques en croissance se condensent pour former des amas. Au fur et à mesure que les réactions d'hydrolyse et de condensation avancent, ces amas polymériques augmentent en taille. Lorsqu'un de ces amas atteint une dimension infinie, c'est-à-dire qu'il remplit pratiquement tout le récipient, la viscosité devient également infinie, marquant le point de transition sol-gel. À partir de ce moment, l'amas infini, appelé "fraction gel", continue de grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits [4]. Les allures générales de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel en fonction du temps de réaction sont représentées sur la figure II.2.

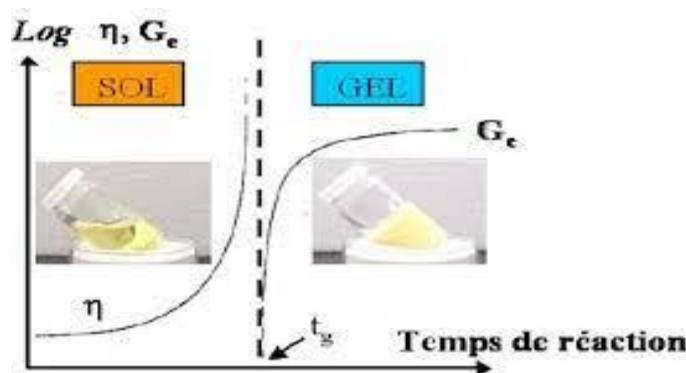


Figure II.2: Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel, t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [5].

II.3.5. Séchage

Pour obtenir un matériau à partir du gel, il est nécessaire de le sécher pour éliminer le solvant et ainsi solidifier sa structure. Ce processus de séchage peut causer une diminution du volume du matériau. Dans le procédé de fabrication du matériau par sol-gel, le séchage est essentiel car cela permet à l'alcool ou à l'eau de s'échapper simultanément avec la solidification du gel. Cette évaporation se produit à travers les pores et les canaux présents dans le matériau poreux. Il existe deux méthodes de séchage qui conduisent à la production de deux types différents de matériaux [6].

II.3.5.1 Séchage conventionnel (par évaporation)

Ce type de séchage est assez simple. On peut le réaliser en laissant le gel sécher dans des conditions normales de température et de pression, ou en accélérant le processus en

augmentant la température ou en diminuant la pression (en créant un vide). Ce type de séchage conduit à la formation d'un matériau appelé xérogel, qui subit généralement une perte de volume de 5 à 10 % et peut se fissurer. Ces phénomènes sont causés par les forces capillaires exercées sur les parois des pores à l'interface solide-liquide-gaz.

II.3.5.1 Séchage supercritique

Ce type de séchage permet d'éviter les dommages causés lors du séchage traditionnel en éliminant les contraintes capillaires [7]. Il fonctionne en retirant le solvant contenu dans les pores du gel à l'aide de conditions de pression et de température (au-delà du point critique) où il n'y a qu'une seule phase homogène, ce qui aboutit à la formation d'un matériau appelé aérogel. Plusieurs paramètres ont une influence sur la formation monolithique de l'aérogel, tels que sa composition, la nature et la quantité de précurseur et de solvant, la vitesse de chauffage, les dimensions du gel, la température de gélification et le vieillissement préalable du gel [8].

Les différences entre ces 2 modes de séchage sont résumées dans la figure II.3.

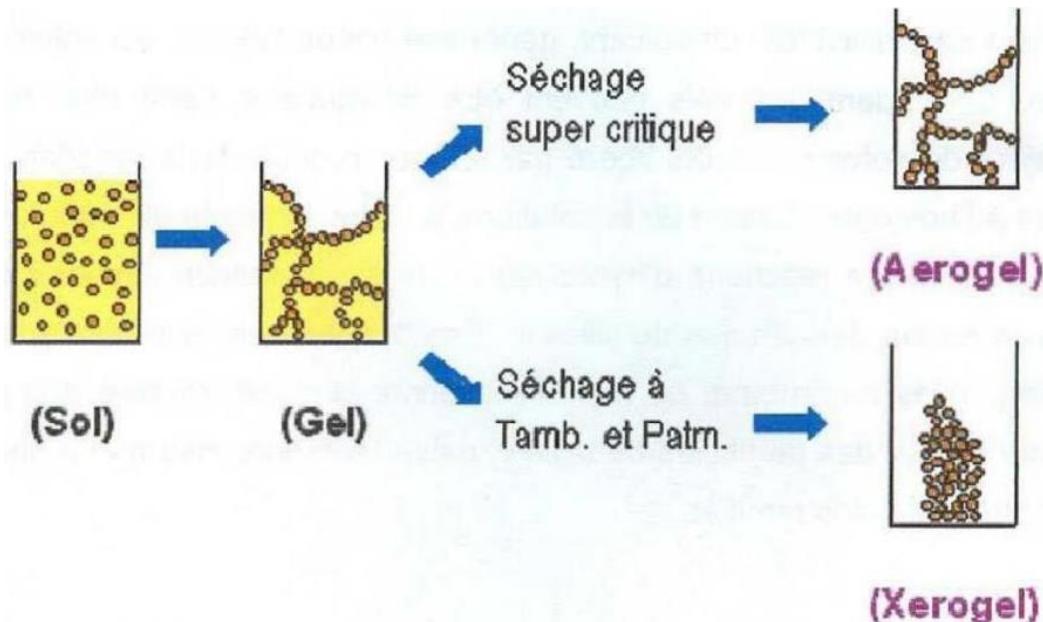


Figure II.3: Matériaux obtenus par les 2 modes de séchage [9].

II.3.6. Avantages et inconvénients du procédé *sol-gel*

Le tableau II.1 met en évidence les avantages et les inconvénients majeurs du procédé sol-gel.

Tableau II.1: Avantages et inconvénients du sol-gel [10, 11].

Les avantages du procédé <i>sol-gel</i> .	Les inconvénients du procédé <i>sol-gel</i> .
Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.	Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
Simple et performante avec un faible coût.	Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.	Manipulation d'une quantité importante de solvants.
Faisable dans diverses conditions.	Faible épaisseur de dépôt.
Facilité de dopage (en grande quantité de l'ordre de 10 %) sur l'une ou les deux faces du support en une seule opération.	Manipulation de produits organiques volatils et parfois toxiques sans précaution de base.

II.4. Produits chimiques utilisés

Le tableau II.2 recense les différents produits qui ont été employés pendant la synthèse des échantillons de dioxyde de titane dopé Al et co-dopé Al-Y (aluminium-yttrium), ainsi que les fonctions qu'ils ont remplies dans le processus de synthèse. Leurs propriétés physico-chimiques sont répertoriées dans le tableau II.3.

Tableau II.2: Produits chimiques utilisés.

Produit	Rôle
Tétrra-isopropoxyde de titane (TiTP)	Précurseur (source des ions de Ti^{4+})
Méthanol	Solvant
Éthanol	Co-solvant (fluide supercritique)
Acide acétique	Catalyseur
Nitrate Aluminium 3%	Source des ions Al^{3+}
Yttrium (Y) métallique	Co-dopant (source d'ions Y^{3+})

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques des produits utilisés.

Produit chimique	Tétra-isopropoxydeder Titane (TiTP)	Méthanol	Acide Acétique	Ethanol	Nitrate Aluminium 3%	Yttrium (Y)
Formule chimique	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	CH_3OH	CH_3COOH	C_2H_6O	$Al(NO_3)_3$	Y
Masse molaire (g/mol)	284,23	32,04	60,05	46,08	212,996	88.905
Masse Volumique (g/cm ³)	0,955	0,792	1,05	789	1,72	4.47
T° Fusion(°C)	16-20	-98	17	-114,1	73	1526
T° ébullition (°C)	232	64,7	117 à 118	78,37	135	3338
Apparence	Liquide Incolore transparent à jaune	Liquide Incolore	Liquide Incolore	liquide incolore	Solide inodore sous forme de cristaux blancs	Poudre noire

II.5. Matériels utilisés

✓ Verrerie

Pour la réalisation de notre travail nous avons utilisé la verrerie suivante :

- Pipette de 2 (ml)
- Pipette de 10 (ml)
- Becher de 50 (ml)
- Becher de 10 (ml)
- Éprouvette graduée de 500 (ml)

✓ Appareillage

Concernant l'appareillage nous avons utilisé les appareils suivants :

- Agitateur magnétique.
- Etuve (séchage de la verrerie) de modèle Memmert UN55.
- Balance analytique de modèle KERN ABJ 320-4NM pour les pesées.
- Autoclave de la marque *Parr 4848*.

✓ Autoclave

En chimie, les réactions chimiques à haute pression et haute température sont souvent effectuées dans des appareils appelés autoclaves. Ces derniers permettent d'accélérer les réactions, de modifier les propriétés des matériaux et de produire des produits chimiques de qualité supérieure. Les autoclaves utilisés en chimie doivent être résistants et de grandes tailles pour résister aux conditions de réaction extrêmes. Ils sont généralement fabriqués avec des matériaux tels que l'acier inoxydable ou le titane.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un autoclave de la marque "Parr 4848" en configuration chariot avec une capacité de 1 litre. Pour chauffer l'autoclave, nous avons utilisé un four extérieur équipé d'un manomètre et d'un thermocouple ainsi qu'un dispositif d'agitation magnétique, ce qui nous a permis de suivre en temps réel la pression et la température.

II.6. Protocole expérimentale

Avant de commencer les expériences, tous les outils et équipements utilisés dans la synthèse des matériaux doivent être nettoyés pour éliminer les impuretés, saletés, poussières ou résidus de toute nature, afin de ne pas contaminer le produit final et fausser les mesures et leurs propriétés physico-chimiques.

On décrit le protocole suivi durant tout le processus d'élaboration des nanostructures TiO_2 dopé Al (3%), TiO_2 co-dopé Al (3%)- Y (0.5%) et co-dopé TiO_2 -Al (3%)-Y (1%).

• Elaboration du TiO_2 dopé Al

1. Dans un bécher de 50 ml, nous avons introduit 10 ml de méthanol et 10 ml d'acide acétique à l'aide d'une pipette graduée. Nous avons versé ensuite 4 ml de TTIP (Tétra-isopropoxide de titane et 151 mg de nitrate d'aluminium (masse nécessaire pour donner une concentration atomique de 3%, c'est-à-dire $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 0.03$) dans la solution précédente. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation magnétique continue pendant 40 minutes jusqu'à ce qu'il soit homogène.
2. Ensuite, on verse la solution homogène dans un autoclave d'une capacité de 1 litre, en ajoutant 300 ml d'éthanol en tant que fluide supercritique. Nous réglons l'autoclave à la température critique de 245 °C et commençons à chauffer.
3. Une fois que les conditions supercritiques sont atteintes (245 °C, 65 Bars), l'autoclave est maintenu dans ces conditions pendant une période de 10 à 20 minutes afin de

permettre une transformation complète des réactifs en produits. Ensuite, l'autoclave est éteint et les solvants sont rapidement évacués sous forme de vapeur (dépressurisation). On laisse ensuite l'autoclave se refroidir naturellement jusqu'à atteindre la température ambiante pendant 24 h.

4. Enfin, on récupère le produit final du fond de l'autoclave, qui se présente sous forme de poudre.

- **Elaboration du $\text{TiO}_2 : \text{Al (3\%)} \text{ co-dopé yttrium}$**

Pour les échantillons $\text{TiO}_2 : \text{Al (3\%)}\text{-Y (0,5\%)}$ et $\text{TiO}_2 : \text{Al (3\%)}\text{-Y (1\%)}$, nous avons suivi le même protocole avec comme seule différence, est que nous avons ajouté respectivement 5,9 mg (correspondant à un dopage atomique Y de 0,5 %) et 11,8 mg (correspondant à un dopage atomique Y de 1 %) d'yttrium métallique sous forme de poudre durant la première étape.

II.7. Techniques de caractérisation

Pour l'étude des propriétés physico-chimiques des produits élaborés, nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes :

- La diffraction des rayons X (DRX) : CRAPC-Bejaia.
- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) : PTAPC-CRAPC-Tipaza.
- La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) : CRAPC-Béjaia.
- La spectroscopie à réflectance totale atténuée (ATR) : CRAPC- Bejaia.
- La spectroscopie UV-Visible (Absorbance) : CRAPC- Bejaia.
- La spectroscopie de photoluminescence (PL) : Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC), Université de Béjaia.

II.7.1. Diffraction de rayon X (DRX)

La DRX (Diffraction des Rayons X) est une technique utilisée pour étudier la structure des cristaux et des matériaux. Elle repose sur la diffraction des rayons X par les atomes d'un matériau, qui permet de déterminer la position relative des atomes dans la structure cristalline. Celle-ci permet de déterminer la structure tridimensionnelle des matériaux cristallins, ce qui est essentiel pour comprendre leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que pour concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques.

II.7.2. Principe

Le principe de base de la diffraction des rayons X (DRX) repose sur la capacité des rayons X à interagir avec les atomes d'un matériau cristallin et à subir une diffraction lorsqu'ils rencontrent une structure périodique. Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé vers un matériau cristallin, les rayons X interagissent avec les électrons des atomes constituant le matériau. Ces interactions provoquent un phénomène de diffraction, où les rayons X sont déviés de leur trajectoire initiale en raison des variations périodiques de densité électronique dans le matériau cristallin.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg (Equation II.5).

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.5})$$

Avec :

θ_{hkl} = Angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} = Distance inter articulaire entre les plans.

λ = Longueur d'onde du faisceau incident.

n = Ordre de la diffraction.

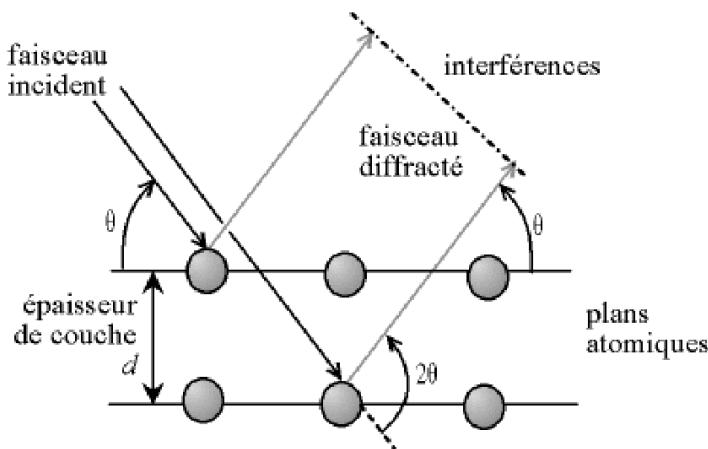


Figure II.4: Diffraction par deux plans (hkl) [12].

II.7.3. Calcul des paramètres de maille

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est reliée aux paramètres de maille et aux pics de diffraction (hkl) de chaque structure. En se basant sur la loi de Bragg et d_{hkl} , on peut calculer les paramètres de maille à partir des positions des pics.

Le tableau II.4 présente différentes relations entre d_{hkl} , les paramètres de maille et les indices de Miller pour trois structures cristallographiques. Ces relations permettent de déduire les paramètres de maille en utilisant les valeurs expérimentales de d_{hkl} .

Pour le TiO₂ qui a une structure tétragonale, les paramètres de maille a et c sont respectivement calculés à partir des positions des pics (400) et (002) en utilisant les lois :

$$a = \lambda / \sin \theta_{400} \quad (\text{II.6})$$

$$c = 2\lambda / \sin \theta_{002} \quad (\text{II.7})$$

Tableau II. 4 : Quelques relations de d_{hkl} en fonction des paramètres de maille et les indices de Miller.

Mode de réseau	Paramètres	d_{hkl}
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Tétragonale (quadratique)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

II.7.4. Taille des cristallites

Une autre caractéristique pouvant être déterminée à l'aide des spectres de diffraction est la taille moyenne des cristallites, qui peut être estimée en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) des pics les plus intenses (Figure II.5). Cela peut être réalisé en utilisant la formule de Scherrer :

$$D(nm) = \frac{0.89\lambda(nm)}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.8})$$

Où :

D = Taille des cristallites (en nm);

λ = Longueur d'onde du faisceau de rayons X (0.15406 nm) ;

θ = Angle de diffraction ;

β = Largeur à mi-hauteur du pic DRX (en radians).

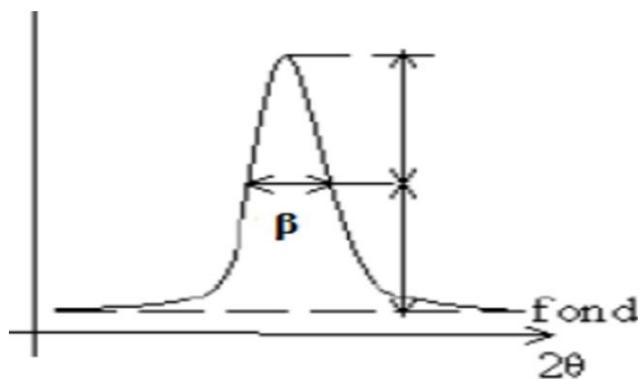


Figure II.5: Détermination de la largeur à mi-hauteur (β) à partir d'un pic (hkl) [13].

Pour la caractérisation structurale de nos échantillons on a utilisé un diffractomètre de type PANalytical Empyrean du CRAPC de Bejaia dont l'image est illustrée sur la figure II.6.



Figure II.6: Diffractomètre de type PANalytical Empyrean.

II.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique qui permet de générer des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant les interactions des électrons avec la matière. C'est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'une poudre ou d'une céramique. Il apporte des informations sur la microstructure et la texture, mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement [14].

II.8.1. *Principe*

Le fonctionnement de la MEB repose sur l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface de l'échantillon, certains électrons sont émis ou réfléchis. Ces électrons sont collectés et utilisés pour former une image détaillée

de la surface de l'échantillon. Les images MEB de nos échantillons ont été réalisées au CRAPC de Tipaza avec un microscope de type Quanta-250 dont l'image est illustré sur la figure II.7.



Figure II.7: MEB type Quanta -250.

II.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse largement utilisée en chimie et en science des matériaux, qui permet d'étudier les interactions entre la matière et le rayonnement infrarouge. Cette technique repose sur la mesure de l'absorption du rayonnement infrarouge par un échantillon pour identifier et caractériser les composés chimiques en fonction de leurs vibrations moléculaires [15].

II.9.1. Principe

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur la structure chimique des échantillons en mesurant l'absorption de certaines longueurs d'onde du rayonnement infrarouge par les molécules. Ces absorptions sont spécifiques aux liaisons présentes dans la molécule et provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. Les mesures sont réalisées en fonction de la longueur d'onde (exprimées sous forme de nombres d'onde, généralement entre 4000 et 600 cm^{-1}).

II.9.2. Conditions de mesure

Les échantillons en poudre doivent être placés dans une pastille appropriée pour la spectroscopie infrarouge. Les pastilles couramment utilisées sont des pastilles de KBr (qui est transparent dans l'infrarouge). Ces pastilles permettent d'obtenir une transmission optimale du rayonnement infrarouge à travers l'échantillon.

II.10. La spectroscopie à réflexion totale atténuée (ATR)

La spectroscopie à réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflection) est une technique couramment utilisée en spectroscopie infrarouge (IR) pour l'analyse des échantillons solides, liquides et semi-solides. Elle permet d'obtenir des informations sur la composition chimique, la structure moléculaire et les interactions moléculaires des échantillons [16].

II.10.1. Principe

La spectroscopie ATR repose sur la réflexion totale de la lumière. Lorsque la lumière infrarouge pénètre un matériau, celle-ci est réfléchie à l'interface de l'échantillon. La profondeur de pénétration de la lumière dépend de l'angle d'incidence et de l'indice de réfraction.

Dans le cadre de notre étude, les spectromètres utilisés pour FTIR et ATR sont de type Thermo Scientific Nicolle iS50 au niveau du CRAPC de Bejaia (Figure II.8).



Figure II.8: Spectromètres FTIR et ATR utilisés.

II.11. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode optique de caractérisation qui fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon étudié, telles que la transmission et l'absorption de la lumière, ainsi que l'estimation de la bande interdite et des dimensions des cristallites. Dans certains cas, elle peut également fournir des indications sur l'épaisseur de l'échantillon dans le cas des couches minces [17].

II.11.1. Principe

Cette technique se base sur l'interaction entre la lumière incidente et l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau lumineux qui pénètre dans l'échantillon est absorbée ou transmise. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans la gamme des ultraviolets et du visible, l'énergie absorbée perturbe la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie et passent d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur [17].

Les mesures de réflectance optique effectuées sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV- Visible- IR de marque Evolution 220 (Figure II.9) au niveau du CRAPC de Bejaia.

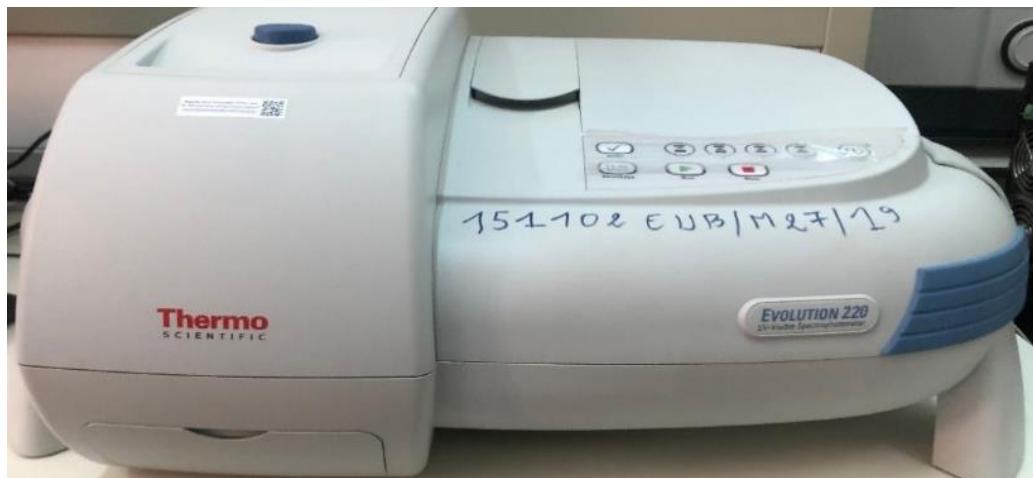


Figure II.9: UV- Visible-IR de type Evolution 220.

II.12. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une technique optique couramment utilisée pour étudier les propriétés des matériaux semi-conducteurs ou isolants. Elle consiste à exposer un matériau à la lumière, ce qui lui permet d'absorber des photons et d'émettre de la lumière à une longueur d'onde différente. Cette méthode fournit des informations précieuses sur les propriétés électroniques du matériau, telles que la nature de l'écart d'énergie optique, la recombinaison des paires électron-trou, ainsi que la présence de défauts ou d'impuretés [18].

II.12.1. Principe

Le principe de cette technique consiste à exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Les spectres de photoluminescence de nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un photomètre de luminescence de type Shimadzu RF-6000 du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (LPCM), Université de Béjaia (Figure II.10).



Figure II.10: Spectromètre de photoluminescence.

Références bibliographiques

1. Trabelsi, O. "Étude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel." Thèse de doctorat, Université de Reims, 2011.
2. Brinker, C.J., & Scherer, G.W. "The physics and chemistry of sol-gel processing.", Sol-gel science, 3, 115-119, 1990.
3. Trannoy, V. "Vers l'Elaboration de Pistes Magnétiques Enregistrables: De la Molécule au Matériaux." Thèse de doctorat, Université Paris Saclay (COmUE), 2015.
4. Benoitouni, S., & Zaabat, M. "Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques 'ZnO'." Thèse de doctorat, Université Oum El Bouaghi, 2018.
5. Ponton, A., & Ovarlez, G. "Chapitre 6: Systèmes évolutifs, in La mesure en rhéologie.", EDP Sciences, 159-204, 2021.
6. Hemissi, M. "Synthèse des couches de TiO₂ et SnO₂ et caractérisation de leurs propriétés optiques." Mémoire de master, Université de Setif 1, 2018.
7. Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium.", Physica Status Solidi (B), 15(2), 627-637, 1966.
8. Błaszczyński, T., Śłosarczyk, A., & Morawski, M. "Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method.", Procedia Engineering, 57, 200-206, 2013.
9. Amraoui, R. "Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium." Thèse de doctorat, Université de Guelma, 2019.
10. Afaf, B. "L'effet du nombre de dépôts sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip-coating)." Mémoire de master, Université de Biskra, 2020.
11. Chelouche, S. "Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS." Thèse de doctorat, Université de Setif 1, 2018.
12. Brahami, A. "Etude de l'influence du couplage entre les caractéristiques mécaniques et les sollicitations appliquées sur le comportement en fatigue des alliages d'aluminium." Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, 2018.
13. Talantikite-Touati, D., Bordjah, A., & Boudraa, R. "Etudes Diélectrique, Optique et Photocatalytique de BaTiO₃." Thèse de doctorat, Université Abderahmane MIRA de Bejaia, 2020.
14. Samaké, D. "Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile." Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
15. Djelloul, A. "Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS." Thèse de doctorat, Université d'Oran, 2017.

16. Milosevic, M. "Internal reflection and ATR spectroscopy." (Article), *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3), 365-384, 2004.

17. Ghomri, R. "Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé.", Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2017.

18. Medjaldi, F., & Bouabellou, A. "Elaboration et étude des propriétés des couches minces d'oxydes et de nanocomposites à base de TiO₂." Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2020.

K. Benyahia , Contribution à l'étude de la fréquence et la fertilité des kystes hydatiques chez les ovins dans la région de Batna, Thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar-Batna, 2015.

Chapitre III

Résultats, discussions et interprétations

III.1. Introduction

Après avoir décrit, dans le chapitre précédent, les protocoles suivis pour l'élaboration des nanostructures de dioxyde de titane dopé Al (ATO) et co-dopé Y (ATO :Y) par sol-gel associé à un séchage dans l'éthanol supercritique, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés structurales, optiques et morphologiques (DRX, FTIR, ATR, UV-Visible, MEB et Photoluminescence (PL), on présente ci-après les différents résultats des caractérisations ainsi que les interprétations scientifiques.

III.2. Propriétés structurales

Les diffractogrammes (DRX) des échantillons de ATO et ATO : Y (0.5 % at. et 1 % at.) élaborés par sol gel associé au séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol (63 bars, 243 °C) sont représentés sur la figure III.1. On observe des pics de diffraction très importants aux voisinages de $2\theta = 25,31, 37.93, 48.00, 54.20, 54.70, 62.65, 69.01, 70.24$ et 75.20° . Ces pics sont ceux de la structure cristallographique tétragonale de TiO_2 de phase anatase comparée à la fiche ASTM N° 21-1272 ($a=b= 3,7852\text{\AA}$, $c= 9,5139\text{\AA}$, $\alpha =\beta=\gamma= 90^\circ$) ((Figure III.2). Le pic (004) possède des épaulements des deux côtés dus aux pics (103) et (112) de la même structure comme on peut le voir dans la fiche ASTM de la figure III.2. La déconvolution du pic (004) en 3 pics est représentée en insertion de la figure III.1. Ces résultats montrent la haute qualité cristalline des échantillons élaborés. Après le dopage Y, l'intensité des pic diminue légèrement suite à la détérioration de la qualité cristallographique des nanostructures due à l'incorporation des atomes de l'impureté dans le réseau de l'anatase. Aucun pic relatif au dopant Y ou à ses composés n'a été détecté dans les diffractogrammes suggérant ainsi la parfaite inclusion de ces atomes dans la matrice de ATO.

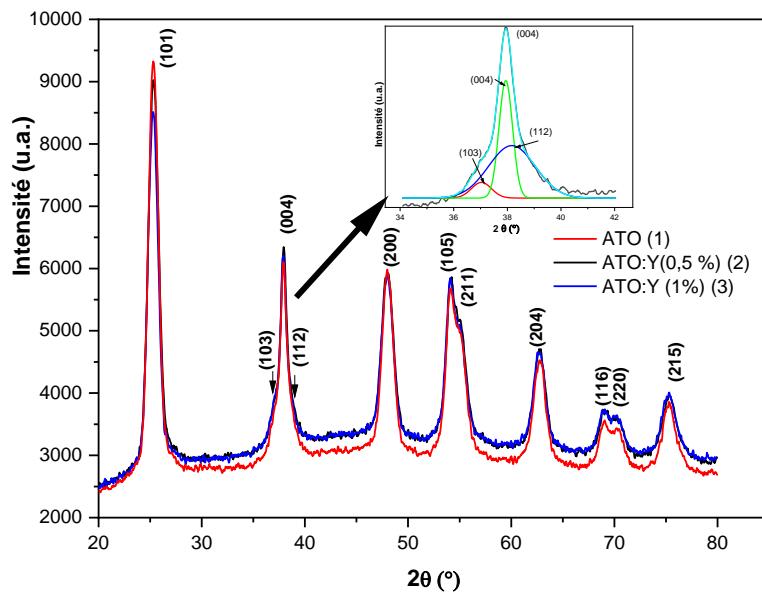


FIGURE III.1: Diffractogrammes des échantillons de ATO, ATO: Y (0.5% at.) et ATO : Y (1% at.). En insertion est représentée la déconvolution du pic (004).

<u>Name and formula</u>		Primary reference:		Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82, (1969)		
Reference code:	00-021-1272	<u>Peak list</u>				
Mineral name:	Anatase, syn					
PDF index name:	Titanium Oxide					
Empirical formula:	O ₂ Ti	No.	h	k	l	d [Å]
Chemical formula:	TiO ₂	1	1	0	1	3,52000
		2	1	0	3	2,43100
		3	0	0	4	2,37800
		4	1	1	2	2,33200
		5	2	0	0	1,89200
		6	1	0	5	1,69990
		7	2	1	1	1,66650
		8	2	1	3	1,49300
		9	2	0	4	1,48080
Crystal system:	Tetragonal	10	1	1	6	1,36410
Space group:	I41/amd	11	2	2	0	1,33780
Space group number:	141	12	1	0	7	1,27950
a (Å):	3,7852	13	2	1	5	1,26490
b (Å):	3,7852	14	3	0	1	1,25090
c (Å):	9,5139	15	0	0	8	1,18940
Alpha (°):	90,0000	16	3	0	3	1,17250
Beta (°):	90,0000	17	2	2	4	1,16640
Gamma (°):	90,0000	18	3	1	2	1,16080
Calculated density (g/cm³):	3,89	19	2	1	7	1,06000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136,31	20	3	0	5	1,05170
Z:	4,00	21	3	2	1	1,04360
RIR:	3,30	22	1	0	9	1,01820
Subfiles and Quality		23	2	0	8	1,00700
Subfiles:	Inorganic	24	3	2	3	0,99670
	Mineral	25	3	1	6	0,95550
	Alloy, metal or intermetallic	26	4	0	0	0,94640
	Common Phase	27	3	0	7	0,92460
	Educational pattern	28	3	2	5	0,91920
	Forensic	29	4	1	1	0,91380
	NBS pattern	30	2	1	9	0,89660
Quality:	Pigment/Dye	31	2	2	8	0,88900
	Star (S)	32	4	1	3	0,88190
		33	4	0	4	0,87930
		34	4	2	0	0,84640
		35	3	2	7	0,83080
		36	4	1	5	0,82680
		37	3	0	9	0,81020
		38	4	2	4	0,79740
		39	0	0	12	0,79280

FIGURE III.2: Fiche ASTM N°00-021-1272.

Pour le calcul des paramètres structuraux des nanostructures élaborées et pour mieux élucider l'effet de l'impureté Y sur les propriétés structurales, nous avons présenté les diffractogrammes des pics les plus importants sur la figure III.3. Les paramètres de la maille élémentaire tétragonale de la structure anatase sont calculés à partir des pics (200) pour *a* et *b*, en utilisant la formule (chapitre 2)[1] :

$$a = b = 2 \lambda / \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

et à partir du pic (004) pour *c* avec la formule :

$$c = \lambda / \sin \theta \quad (\text{III.2})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés (0.15406 nm)

Pour le calcul de la taille des cristallites, nous avons utilisé la formule de Scherrer :

$$D = 0,89\lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{III.3})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians), θ est l'angle de diffraction et *D* est la taille moyenne (diamètre) des cristallites.

Le volume de la maille élémentaire est calculé avec la formule :

$$V = a^2 c \quad (\text{III.4})$$

Sur la base de ces pics ont été calculés les différents paramètres structuraux (paramètres de maille a et c , volume de la maille V et la taille des cristallites D) qu'on représente dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 Valeurs calculées des paramètres structuraux.

Echantillon	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)
TiO ₂ Standard N° 21-1272	3.7852	9.5139	136.31	//
ATO ou TiO ₂ : Al (3%)	3.7876	9.4839	136.05	7.37
ATO : Y (0.5%)	3.7973	9.4776	136.66	7.02
ATO : Y (1%)	3.7856	9.4902	136.00	7.18

La taille moyenne des cristallites ne varie pratiquement pas après l'introduction d'atomes Y dans le réseau de l'anatase. Les paramètres de maille a et c diminuent puis augmentent avec le dopage Y (en particulier le paramètre c), ce qui montre que les ions Al³⁺ occupent les sites Ti⁴⁺ dans ATO (TiO₂ : Al (3%)), ensuite avec le co-dopage, les ions Y³⁺ ont remplacé les sites vacants Ti⁴⁺ dans le réseau du semi-conducteur. Le rayon ionique de Al³⁺ est approximativement de 0,054 nm et le rayon ionique de Ti⁴⁺ est approximativement de 0,060 nm tandis que celui de Y³⁺, il est de 0.090 nm. Comme on le constate dans l'insertion de la figure III.3, l'ajout d'atomes Y dans le réseau ATO diminue l'intensité des pics de diffraction, ce qui montre la dégradation de la qualité cristalline des nanostructures élaborées.

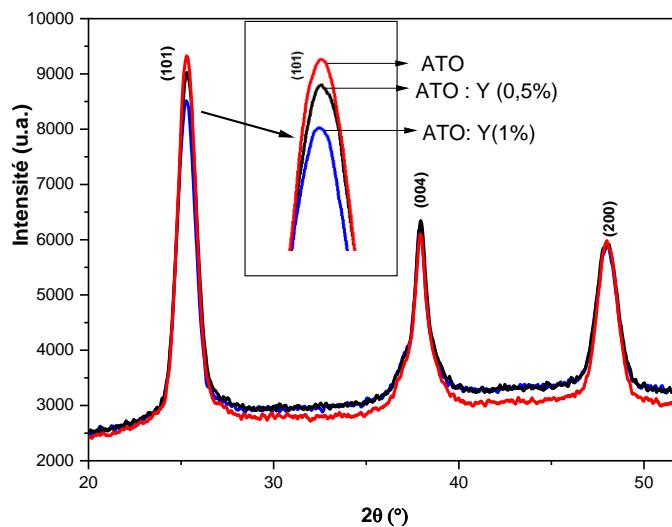


FIGURE III.3: Diffractogrammes des pics les plus importants. En insertion le pic (101).

III.3. Propriétés infrarouges

Pour l'étude des propriétés vibrationnelles dans IR des produits élaborés, deux techniques de caractérisation ont été utilisées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie ATR (Réflectance totale atténuée). Les spectres FTIR avec pastille de KBr (Bromure de potassium) où sont mélangés 20 mg du produit avec 80 mg de KBr, sont réalisés avec un spectromètre de type Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR dans la gamme de fréquences 400-4000 cm^{-1} pour identifier les différentes liaisons chimiques qui se trouvent dans les échantillons élaborés. Ces spectres sont représentés sur la figure III.4. Les mêmes bandes d'absorption infrarouge sont observées dans tous les spectres : 3400, 2338, 1632, 1434 cm^{-1} et une très intense et large bande (400 - 800 cm^{-1}). Cette dernière est assignée aux différentes vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti[2]. La petite raie d'absorption à 2338 cm^{-1} est attribuée au CO_2 atmosphérique. Les bandes d'absorption à 1434 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'elongation de la liaison C=O[3]. La bande observée à 1632 cm^{-1} est associée à la vibration de flexion de la liaison O-H due à la présence de traces d'eau dans les échantillons [4]. Les bandes dues à la vibration de la liaison O-H sont observées à 3400 cm^{-1} [3, 5]. On constate aussi que le co-dopage Y décale légèrement les bandes d'absorption des liaisons Ti – O vers les faibles fréquences suite au remplacement des ions Ti^{4+} par les ions Y^{3+} .

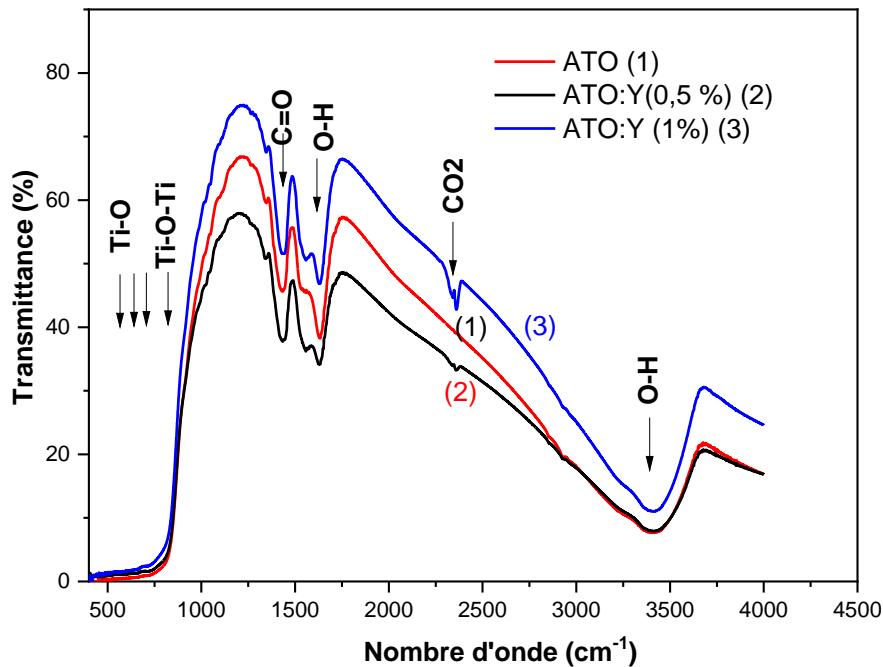


FIGURE III.4: Spectres FTIR des nanostructures élaborées.

Les spectres ATR enregistrés entre 650 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre de type Thermo Scientific Smart iS50, sont représentés sur la figure III.5. On observe presque les mêmes bandes d'absorption infrarouge, se différenciant uniquement en intensité, aux positions fréquentielles : $3400, 2975, 1550, 1442, 1050\text{ cm}^{-1}$ et une intense et large bande entre 650 et 900 cm^{-1} . La bande d'absorption observée à 3400 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison O-H. La petite raie à 2975 cm^{-1} est assignée à la vibration du groupement –OH due aux traces d'eau dans les échantillons [6]. Les bandes à 1550 cm^{-1} et 1442 cm^{-1} sont assignées respectivement aux vibrations d'elongation symétrique et asymétrique de la liaison C=O[7]. La petite bande à 1050 cm^{-1} est due à la vibration d'elongation de la liaison C-O[6, 8]. Dans tous les spectres ATR, on observe une très large bande d'absorption qui s'étend de 650 à 900 cm^{-1} . Cette bande est due aux différents types de vibrations des liaisons Ti-O-Ti, qui se situent généralement entre 560 cm^{-1} et 860 cm^{-1} [6, 8]. On constate qu'après l'introduction des atomes Y dans les nanostructures de ATO, les valeurs des transmittances ont augmenté tout le long du spectre. L'ajout d'atomes Y a aussi décalé les bandes d'absorption des vibrations Ti-O et Ti-O-Ti vers les côtés des petits nombres d'onde et une légère diminution de leur intensité. Ceci est dû au fait que les lourds ions Y^{3+} sont bien introduits dans la matrice ATO.

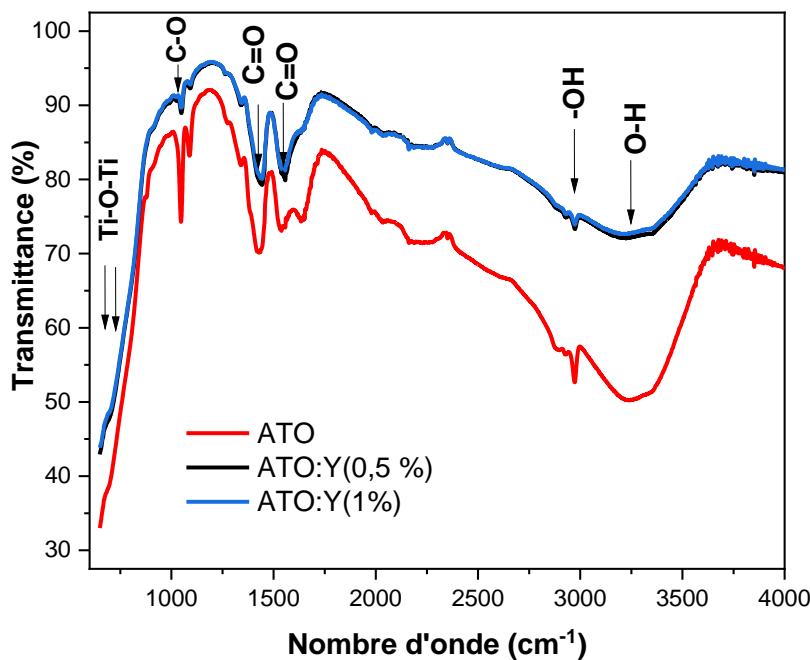


FIGURE III.5: Spectres ATR des nanostructures élaborées.

III.4. Propriétés morphologiques

La morphologie de surface a été analysée pour échantillons élaborés (ATO, ATO : Y (0.5% et 1%) à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La figure III.6 présente les images MEB obtenues. Les grains de nanostructures ATO sont formés de très petites cristallites (résultats DRX). Les particules élaborées dans l'éthanol supercritiques s'agglomèrent fortement pour former des blocs monolithiques plus denses. Ce comportement d'agglomération est attribué aux propriétés physico-chimiques du solvant supercritique et à l'énergie de surface très élevée de très petites cristallites [9, 10]. Ces cristallites ont tendances à s'agglomérer pour diminuer cette énergie. Les grains ATO semblent être plus souples et poreux. Après l'introduction des atomes Y dans la matrice ATO, les grains deviennent encore plus denses, moins poreux et ont des surfaces lisses. Plus la teneur en Y augmente, plus les surfaces deviennent moins poreuses. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en présence d'ions Y³⁺, les petites particules pénètrent facilement dans les grands pores pour les fermer et rendre les surfaces moins poreuses.

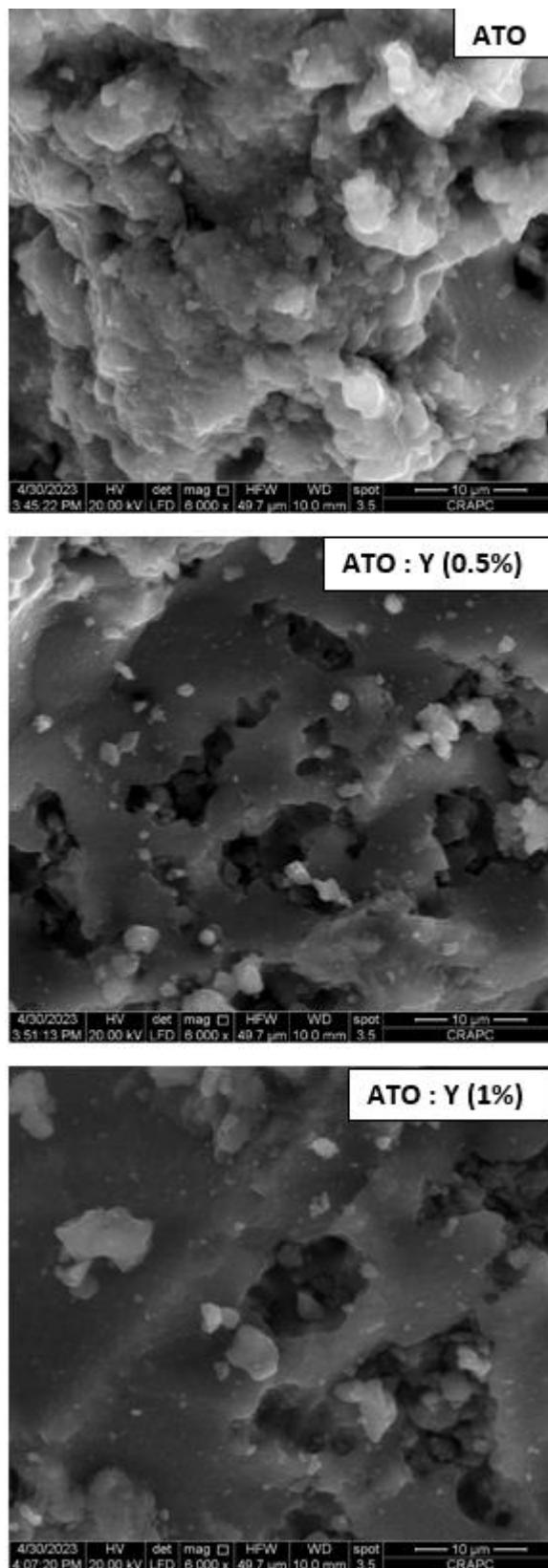


FIGURE III.6: Images MEB des nanostructures élaborées.

III.5. Propriétés UV-visibles

Les propriétés optiques des nanostructures de dioxyde de titane élaborées ont été étudiées par spectrophotométrie UV-visible en mode réflectance diffuse (SRD). Les spectres SRD se comportent inversement à ceux de l'absorbance. La figure III.7 montre les spectres SRD obtenus des produits élaborés, enregistrés à la température ambiante entre 200 et 800 nm.

On constate que la réflectance augmente avec 2 vitesses spectrales : entre 340nm et 386 nm et entre 386 et 650 nm. Après cette longueur d'ondes les réflectances sont presque constante. Après l'introduction des ions Y^{3+} dans la matrice ATO, la réflectance augmente entre 386 et 650 nm avec l'augmentation de la teneur en Y.

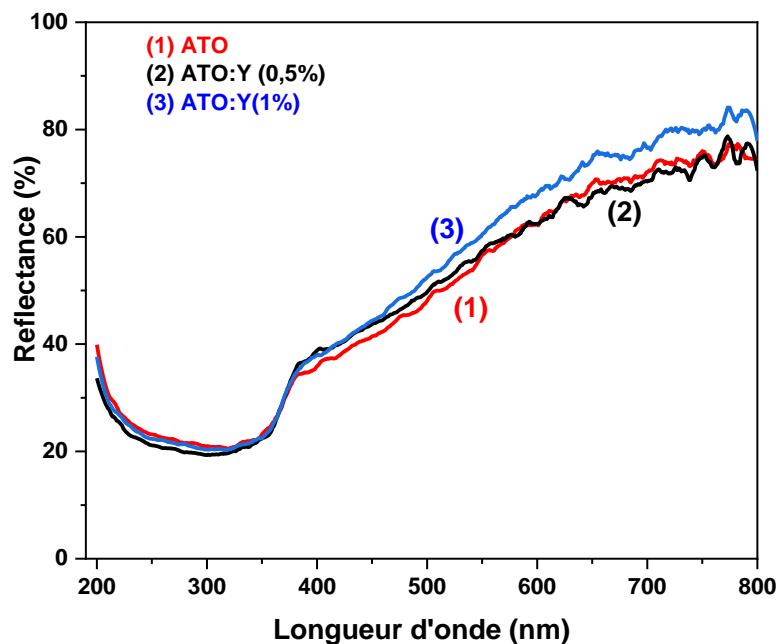


FIGURE III.7: Spectres de réflectance diffuse des nanostructures élaborées.

Le coefficient d'absorption des nanostructures ATO et ATO :Y peut être déterminé à partir des spectres de la réflectance diffuse en utilisant la fonction Kubelka-Munk (KM) qui est définie par[11] :

$$F(R) = (1 - R_\infty)^2 / 2R = \alpha/s \quad (\text{III.5})$$

Où α est le coefficient de d'absorption, s est le coefficient de diffusion, $F(R)$ est la fonction de Kubelka –Munk. Pour les spectres SRD, la fonction KM peut être utilisée à la place du coefficient d'absorption pour déterminer l'énergie du bord d'absorption (gap optique) en traçant le graphe de la fonction [11]:

$$F(R)E = A(E - Eg)^n \quad (\text{III.6})$$

Où $E = h\nu$ est l'énergie des photons, A est une constante positive, Eg est l'énergie du gap et $F(R)h\nu$ est la fonction KM. Comme le TiO₂ a un gap indirect, le n est égal à 2.

La courbe $[F(R)h\nu]^2 = f(h\nu)$ est linéaire près du bord d'absorption pour une transition permise indirecte ($n = 2$). L'intersection de cette ligne avec l'axe des énergies ($h\nu$) nous donne la valeur de l'énergie du gap optique. Les tracés des fonctions $[F(R)h\nu]^2 = f(h\nu)$ sont représentés sur la figure III.8.

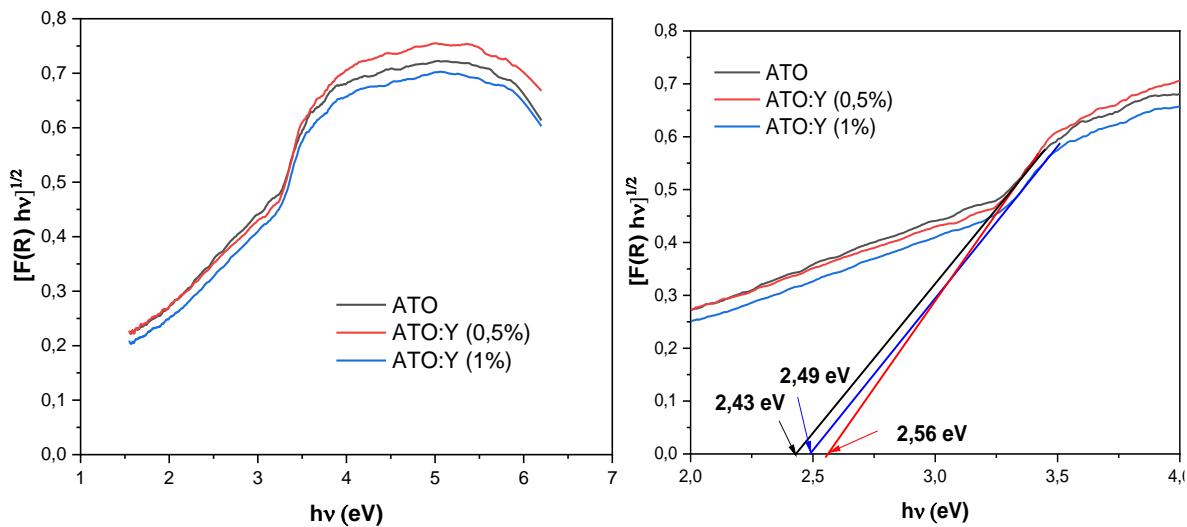


FIGURE III.8: Les tracés entiers des fonctions de $F(R)h\nu)^2 = f(h\nu)$ et estimation des gaps optiques.

D'après les tracés, on constate que l'échantillon ATO possède un gap optique de 2.43 eV. Après l'incorporation des atomes Y dans les ATO, le gap augmente à 2.56 eV pour un codopage à 0.5%, puis, en augmentant la teneur à 1%, le gap optique diminue à 2.49 eV. Ceci peut s'expliquer par l'effet Burstein-Moss [12] qui stipule que les électrons issus des ions Y³⁺ occupent les états énergétiques qui se trouvent au bas niveau de la bande de conduction et, par conséquent, les électrons photogénérés doivent parcourir une distance énergétique plus importante pour être éjectés de la bande de valence vers la bande de conduction, augmentant ainsi le gap optique. Avec l'augmentation de la concentration en Y³⁺, ces ions d'impuretés créent des niveaux énergétiques en dessous de la bande de conduction (dans la bande interdite) qui piègent les électrons photogénérés (ces électrons passent de la bande de valence vers ces niveaux énergétiques)[13].

III.6. Propriétés de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence (PL) des échantillons élaborés ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu RF-6000 avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Ces spectres sont illustrés sur la figure III.9. On constate que tous les spectres présentent une forte émission ultraviolette avec 2 importantes bandes distinctes aux voisinages de 387 nm et 376 nm. La bande à 376 nm (3.29 eV) est due à la transition des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence (émission bande à bande), par contre celle autour de 387 nm (3.20 eV) elle est due à la transition des électrons des niveaux excitonique (qui se trouvent juste en dessous de la bande de conduction) vers la bande de valence [13, 14]. On peut noter l'absence de décalage des positions de ces bandes après le co-dopage Y, par contre une importante augmentation en intensité de la PL le long de tout le spectre investi. Ceci est dû au nombre croissant des transitions électroniques vers la bande de valence. Dans la partie visible du spectre, on note la présence de petites bandes d'émission à 464 nm (émission bleue) et 538 nm (émission verte) et un épaulement aux alentours de 640 nm (émission rouge). Ces émissions sont dues aux défauts de structures (lacune d'oxygène, lacune de titane, anti-site, position intersticielle, ...etc.)[15].

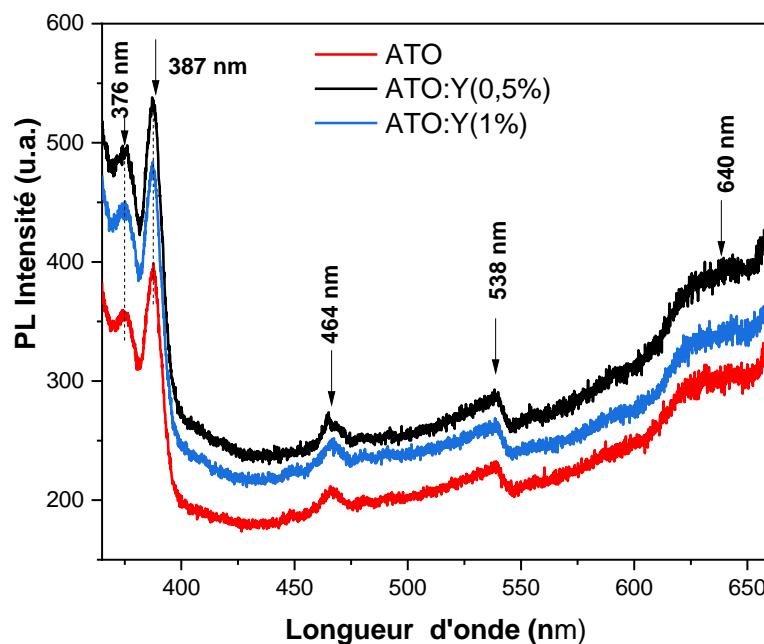


FIGURE III.9: Spectre de photoluminescence de nanostructures élaborées.

Références bibliographiques

- [1] C. S. Barrett, B. CS, and M. TB, "Structure of metals. Crystallographic methods, principles and data," 1980.
- [2] X. Shao, F. Pan, L. Zheng, R. Zhang, and W.-y. Zhang, "Nd-doped TiO₂-C hybrid aerogels and their photocatalytic properties," *New Carbon Materials*, vol. 33, pp. 116-124, 2018.
- [3] P. Gao, Z. Liu, D. D. Sun, and W. J. Ng, "The efficient separation of surfactant-stabilized oil–water emulsions with a flexible and superhydrophilic graphene–TiO₂ composite membrane," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 14082-14088, 2014.
- [4] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, pp. 91-105, 2002.
- [5] S. GÖÇER, Z. ZAİMOGLU, and K. CIRIK, "SYNTHESIS OF TITANIUM DIOXIDE (TiO₂)," *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 23, pp. 219-226, 2020.
- [6] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. A. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*: Cengage learning, 2014.
- [7] J. A. Chang, M. Vithal, I. C. Baek, and S. I. Seok, "Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 749-756, 2009.
- [8] X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks, and Y. Xia, "Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 695-703, 2004.
- [9] S. Chelbi, D. Djouadi, A. Chelouche, and T. Touam, "Structural and morphological properties of titanium dioxide-based sol-derived materials synthesized in different supercritical organic solvents," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 93, pp. 527-534, 2020.
- [10] S. Chelbi, D. Djouadi, A. Chelouche, L. Hammiche, T. Touam, and A. Doghmane, "Effects of Ti-precursor concentration and annealing temperature on structural and morphological properties of TiO₂ nano-aerogels synthesized in supercritical ethanol," *SN Applied Sciences*, vol. 2, pp. 1-10, 2020.
- [11] I. M. Alibe, A. K. Matori, E. Saion, A. M. Ali, and M. H. M. Zaid, "The influence of calcination temperature on structural and optical properties of ZnO nanoparticles via simple polymer synthesis route," *Science of Sintering*, vol. 49, pp. 263-275, 2017.
- [12] S. Gahlawat, J. Singh, A. K. Yadav, and P. P. Ingole, "Exploring Burstein–Moss type effects in nickel doped hematite dendrite nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, pp. 20463-20477, 2019.
- [13] H. Zhang, J. Zhang, R. Sun, and Y. Zhou, "Preparation of magnetic and photocatalytic cenosphere deposited with Fe₃O₄/SiO₂/Eu-doped TiO₂ core/shell nanoparticles," *Journal of Materials Research*, vol. 30, pp. 3700-3709, 2015.
- [14] Y. Shuhua, S. Chengcheng, and S. Zhongliang, "Preparation and characterization of visible-light-driven europium doped mesoporous titania photocatalyst," *Journal of Rare Earths*, vol. 29, pp. 929-933, 2011.
- [15] K. S. Kumar, C.-G. Song, G. M. Bak, G. Heo, M.-J. Seong, and J.-W. Yoon, "Phase control of yttrium (Y)-doped TiO₂ nanofibers and intensive visible photoluminescence," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, pp. 683-687, 2014.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Pour ce travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nanostructures de TiO_2 dopé Al (3 at. %) (ATO) et co-dopé Yttrium (0.5 et 1 at. %) par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol et étudier l'effet du co-dopage Y sur les ATO. Les échantillons élaborés sont caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la réflectance totale atténuée (ATR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse (SDR) et la spectroscopie de photoluminescence (PL).

Les résultats DRX ont montré que les nanostructures élaborées sont de structure tétragonale (phase anatase) et que les ions Y^{3+} sont bien incorporés dans la maille ATO en occupant les sites Ti^{4+} . La taille des cristallites est de l'ordre de 7 nm.

La spectroscopie infrarouge (FTIR et ATR) a mis en évidence les différentes liaisons atomiques et moléculaires présentes dans les produits. Les ions Y^{3+} ont décalé les bandes dues aux vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti vers le côté des faibles fréquences et a fait diminuer leur intensité suite à la substitution des Ti^{4+} par Y^{3+} .

Les images MEB ont montré que les surfaces de l'échantillon ATO sont souples et poreuses et l'introduction des ions Y^{3+} a conduit à des surfaces denses, lisses et moins poreuse. Les ions yttrium favorisent les petits grains à s'incorporer dans les pores à la surface.

Les spectres SDR ont montré que la réflectance diffuse augmente linéairement avec 2 vitesses spectrales entre 340 nm et 650 nm. Le gap optique est de 2.43 eV(ATO), 2.56 eV (ATO : Y (0.5%)) et 2.49 eV (ATO : Y (1%)).

Enfin, les spectres de photoluminescence ont montré la présence de mêmes bandes d'émission dans la gamme 360 nm-700 nm. Une forte émission UV dues aux transitions bande-à-bande est constituée de 2 bandes distinctes à 376 nm (bande-à-bande) et à 389 nm (excitonique). L'émission visible est constituée de 3 petites bandes à 464 nm (bleue), 538 nm (verte) et à 640 nm (rouge) dues aux défauts de structure et d'impuretés.

Résumé

Ce travail présente l'élaboration de nanostructures de TiO₂ dopé Al (ATO) et co-dopé Yttrium (0.5 et 1 at. %) par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans des conditions supercritiques d'éthanol, ainsi que l'étude de l'effet du co-dopage Y sur les ATO. Les échantillons élaborés ont été caractérisés par différentes techniques telles que la DRX, la spectroscopie FTIR, la réflectance totale atténuée (ATR), la MEB, la spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse (SDR) et la spectroscopie de photoluminescence (PL). Les résultats DRX ont montré que les nanostructures élaborées sont de structure tétragonale (phase anatase) et que les ions Y³⁺ sont incorporés dans la maille ATO en occupant les sites Ti⁴⁺. Les images MEB ont montré que l'introduction des ions Y³⁺ a conduit à des surfaces denses, lisses et moins poreuses. Les spectroscopies infrarouges ont mis en évidence les différentes liaisons atomiques présentes dans les produits. Les ions Y³⁺ ont décalé les bandes dues aux vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti vers le côté des faibles fréquences et a fait diminuer leur intensité suite à la substitution des Ti⁴⁺ par Y³⁺. Les spectres RDS ont montré que la réflectance diffuse augmente linéairement entre 340 nm et 650 nm et que le gap optique est de 2.43 eV (ATO), 2.56 eV (ATO : Y (0.5%)) et 2.49 eV (ATO : Y (1%)). Enfin, les spectres de PL ont montré la présence de mêmes bandes d'émission dans la gamme (360 -700) nm avec une forte émission UV constituée de deux bandes distinctes à 376 nm (bande-à-bande) et à 389 nm (excitonique) ainsi qu'une émission visible constituée de trois petites bandes dues aux défauts de structure.

Abstract

This work presents the synthesis of TiO₂ nanostructures doped with Al (ATO) and co-doped with Yttrium (0.5 and 1 at. %) using the sol-gel process followed by drying under supercritical conditions of ethanol, as well as the study of the effect of Y co-doping on ATO. The prepared samples were characterized by different techniques such as XRD, FTIR spectroscopy, attenuated total reflectance (ATR), SEM, UV-Visible spectroscopy in diffuse reflectance mode (SDR), and photoluminescence (PL) spectroscopy. XRD results showed that the prepared nanostructures have a tetragonal structure (anatase phase) and that Y³⁺ ions are incorporated into the ATO lattice by occupying Ti⁴⁺ sites. SEM images showed that the introduction of Y³⁺ ions led to denser, smoother, and less porous surfaces. Infrared spectroscopies highlighted the different atomic bonds present in the products. The Y³⁺ ions shifted the bands due to the vibrations of the Ti-O and Ti-O-Ti bonds towards the low-frequency side and decreased their intensity due to the substitution of Ti⁴⁺ by Y³⁺. The RDS spectra showed that the diffuse reflectance increases linearly between 340 nm and 650 nm, and that the optical gap is 2.43 eV (ATO), 2.56 eV (ATO : Y (0.5%)), and 2.49 eV (ATO : Y (1%)). Finally, the PL spectra showed the presence of the same emission bands in the range (360-700) nm, with a strong UV emission consisting of two distinct bands at 376 nm (band-to-band) and 389 nm (excitonic), as well as a visible emission consisting of three small bands due to structural defects.