



Faculté des Sciences Exactes
Département de physique

Mémoire de Master

Spécialité: Physique
Option : Matériaux et nanocomposites

Thème

Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel

Présenté par

M. MESSOUAF Fateh

Soutenu le: 03 Juillet 2017

Devant le Jury composé de:

M. MAHTOUT Sofiane	Pr	Univ. A. Mira-Béjaia	Président
M. REZOUALI Karim	MCA	Univ. A. Mira-Béjaia	Examineur
M. BOUDJOUAN Fares	Docteur	Univ. A. Mira-Béjaia	Examineur
M. AKSAS Ali	MCA	Univ. A. Mira-Béjaia	Rapporteur

En premier lieu, je remercie le dieu tout puissant de m'avoir aidé pour arriver à terme de ce travail.

*Je tiens à exprimer ma grande reconnaissance et haute gratitude à mon promoteur **Dr AKSAS Ali** qui a sacrifié beaucoup de son temps afin de réaliser se travail, je le remercie pour sont engagement. Ces encouragements m'ont été précieux.*

*J'exprime aussi ma gratitude à **Mr ATTIL Hakim**, étudiant en doctorat, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses compétences que j'ai pu apprécier aux cours des nombreuses discussions, et qui a eu toujours pris le temps de répondre à mes questions.*

*Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à **Dr SUICI.A**, pour l'analyse UV-Visible.*

Je tiens à remercie également les membres de jury pour l'intérêt porté à mon travail.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'elles trouvent ici ma profonde reconnaissance.

Merci à tous...

A mes parents avec toute ma reconnaissance

A mes chers frères et à ma sœur

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur l'alumine

I.1. Structures et génération des différentes variétés d'alumine	2
I.1.1. Phase alpha	2
I.1.2. Phase gamma	3
I.1.3. Phases eta, delta et theta	3
I.1.4. Phase kappa	4
I.2. Différentes variétés d'alumine	5
I.2.1. Hydroxydes d'aluminium	5
I.2.2. Oxyde d'aluminium Al_2O_3	5
I.3. Défauts de structure dans les alumines	6
I.4. Structure électronique des alumines	7
I.5. Extraction de l'alumine	7
I.5.1. Procédé Deville	7
I.5.2. Procédé Bayer	8
I.5.3. Procédé Orbite	10
I.6. Propriétés physique et chimique de l'alumine	11
I.7. Caractéristiques de l'alumine	12

I.8. Applications de l'alumine	13
--------------------------------------	----

Chapitre II : Le Sol Gel

II.1. Définitions	14
II.2. Etapes de la préparation sol-gel	14
II.3. Synthèse du « sol »	15
II.3.1. Voie inorganique ou colloïdale	15
II.3.2. Voie métallo-organique ou polymérique	15
II.4. Aspect chimiques de la polymérisation sol-gel	16
II.4.1. Par voie metallo-organique	16
II.4.1.a. Réaction d'hydrolyse	17
II.4.1.b. Réaction de condensation	17
II.4.2. Par voie inorganique	17
II.5. Aspects physico-chimiques de la polymérisation sol-gel	18
II.5.1. Formation du gel	18
II.5.2. Vieillissement du gel	19
II.5.3. Séchage	20
II.5.3.a. Xérogel	20
II.5.3.b. Aérogel	20
II.5.4. Recuit	22
II.6. Les paramètres qui influencent sur la réaction	21

II.6.1. Effet de la température	21
II.6.2. Effet du pH	21
II.6.3. Effet de catalyseur	22
II.6.3.a. Cas de catalyseur acide	22
II.6.3.b. Cas de catalyseur basique	23
II.6.4. Effet de rapport molaire	24
II.7. Variation de la vitesse de réaction avec le pH	24
II.8. Applications du procédé sol-gel	25
II.8.1. Monolithes	26
II.8.2. Couches minces	26
II.8.3.Fibre	27
II.8.4.Poudre	27
II.8.5. Matériaux hybrides	28
II.9. Avantages et les limites du procédé sol-gel	28
II.9.1. Avantages du procédé sol-gel	28
II.9.2. Limites du procédé sol gel	29

Chapitre III : Elaboration et techniques de caractérisation

III.1. Procédés expérimentaux	30
III.1.1. Les produits chimiques utilisés	30
III.1.2. Préparation des solutions	30

III.1.3. Formation du gel	31
III.2. Effet de la nature d'acide (acide concentré)	32
III.3. Effet du pH	33
III.4. Effet de la quantité d'acide	33
III.5. Techniques de caractérisation	35
III.5.1. Transmission optique dans l'UV visible	35
III.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	37

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. La transmission optique	39
IV.1.1. Effet de la nature d'acide sur la transmission optique	39
IV.1.2. Effet de pH sur la transmission optique	40
IV.1.2.a. Pour l'acide chlorhydrique	40
IV.1.2.b. Pour l'acide nitrique	41
IV.1.3. Effet de la quantité d'acide sur la transmission optique	42
IV.1.3.a. Pour l'acide chlorhydrique	42
IV.1.3.b. Pour l'acide nitrique	43
IV.2. Le gap optique	44
IV.2.1. Effet de la nature d'acide sur le gap optique	44
IV.2.2. Effet de pH sur le gap optique	45
IV.2.2.a. Pour l'acide chlorhydrique	45

IV.2.2.b. Pour l'acide nitrique	46
IV.2.3. Effet de la quantité d'acide sur le gap optique	47
IV.2.3.a. Pour l'acide chlorhydrique	47
IV.2.3.b. Pour l'acide nitrique	48
IV.3. Résultats d'analyse par FT-IR	49
IV.3.1. Spectres FT-IR de l' Al_2O_3 préparée par HNO_3	50
IV.3.2. Spectres FT-IR de l' Al_2O_3 avec préparée par HCl	52
Conclusion générale	56

Bibliographies

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Maille élémentaire de l'alumine- α	2
Figure I.2 : Maille élémentaire de l'alumine- γ	3
Figure I.3 : Maille élémentaire de l'alumine- θ	3
Figure I.4 : Maille élémentaire de l'alumine- κ	4
Figure I.5 : Séquence de déshydratation de l'alumine à l'air (voie b : favorisée par l'humidité, l'alcalinité ou de grosses particules (100 μ), voie a : favorisée par de fines particules (<10 μ))	6
Figure I.6 : Le procédé Deville	8
Figure I.7 : Procédé Bayer	10
Figure II.1 : Procédé sol-gel	16
Figure II.2 : Schéma de synthèse du gel par voie inorganique.....	18
Figure II.3 : Les différentes étapes de formation des gels	19
Figure II.4 : Représentation schématique de la structure d'un aérogel	20
Figure II.5 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel	21
Figure II.6 : Représentation schématique de la structure d'un gel polymérique	22
Figure II.7 : Représentation schématique de la structure d'un gel colloïdal	22
Figure II.8 Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH	25
Figure II.9 : Différents mise en forme des matériaux issus de procédé sol-gel	26
Figure III.1 : Agitateur magnétique chauffant	31
Figure III.2 : Gel d'alumine	31

Figure III.3 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau	36
Figure III.4 : Le spectrophotomètre utilisé	36
Figure III.5 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR	38
Figure III.6 : le spectromètre utilisé	38
Figure IV.1 : Effet de la nature d'acide sur la transmission optique	39
Figure IV.2 : Effet de pH pour HCl sur la transmission optique	40
Figure IV.3 : Effet de pH pour HNO ₃ sur la transmission optique	41
Figure IV.4 : Effet de la quantité d'acide pour HCl sur la transmission optique	42
Figure IV.5 : Effet de la quantité d'acide pour HNO ₃ sur la transmission optique	43
Figure IV.6 : Effet de la nature d'acide sur le gap optique	44
Figure IV.7 : Effet de pH pour HCl sur le gap optique	45
Figure IV.8 : Effet de pH pour HNO ₃ sur le gap optique	46
Figure IV.9 : Effet de la quantité d'acide pour HCl sur le gap optique	47
Figure IV.10 : Effet de la quantité d'acide pour HNO ₃ sur le gap optique	48
Figure IV.11: spectre FT-IR de l'alumine avec 0.2 mL HNO ₃ concentré	50
Figure IV.12 : spectre FT-IR de l'alumine avec 5 mL HNO ₃ à pH=0.01	51
Figure IV.13 : spectre FT-IR de l'alumine avec 10 mL HNO ₃ à pH=0.1	52
Figure IV.14 : spectre FT-IR de l'alumine avec 0.2 mL HCl à pH=0.1	53
Figure IV.15 : spectre FT-IR de l'alumine avec 10 mL HCl à pH=0.1	54
Figure IV.16 : spectre d'alumine avec 5 mL HNO ₃ pH=0.1	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine	4
Tableau I.2 : présente les principales propriétés de l'alumine	12
Tableau II.1 : Méthodes de dépôt de solution sol-gel	27
Tableau III.1 : Effet de la nature d'acide	32
Tableau III.2 : Effet de pH Pour l'acide hydrochlorique	33
Tableau III.3 : Effet de pH Pour acide nitrique	33
Tableau III.4 : Effet de la quantité d'acide pour acide hydrochlorique	34
Tableau III.5 : Effet de la quantité d'acide pour acide nitrique	34
Tableau IV.1 : Les principales bandes caractéristiques des spectres des spectres infrarouge	49

Le développement technologique actuel conduit les industriels à utiliser des matériaux de plus en plus performants. La recherche dans le domaine des matériaux consiste à imaginer et concevoir de nouvelle structure offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants.

Le gel d'alumine compte parmi les principales substances absorbantes et se prête à de nombreuses applications. C'est une forme composée de granulés irréguliers et poreux. Les produits de base sont essentiellement l'isopropoxyde d'aluminium et un acide. Ces substances chimiques sont exposées à une réaction chimique dans des conditions données et produisent un gel d'alumine très riche en Al_2O_3 . Le gel d'alumine est compatible avec tous les matériaux à l'exception des substances fortement alcalines et de l'acide fluorhydrique. Il ne dégage aucune fumée, est totalement inodore et n'attaque pas les métaux. C'est un produit chimique inerte, non-toxique, non-corrosif, non-déliquescent et dimensionnellement stable.

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour fabriquer des matériaux de plus grandes homogénéités et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles.

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaire dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires mais surtout hybrides, des céramiques, des dépôts en couches minces, des monolithes.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres et d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre sont décrits les généralités sur l'alumine, le domaine de son application et ses principaux avantages.

Le second chapitre est réservé à l'étude de la technique sol-gel qui est utilisée dans ce travail pour l'élaboration d'alumine.

L'élaboration des échantillons d'alumine ainsi que les étapes suivies dans le processus de synthèse et les techniques de caractérisation utilisées sont discutées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues (caractérisation structurale et optique).

On termine notre travail par une conclusion générale.

Le terme alumine est utilisé très généralement et indifféremment pour les matériaux alumineux, aussi bien pour les oxydes d'aluminium anhydres qu'hydratés ou amorphes ou cristallisés, sans distinction des phases présentes [1]. Ainsi plus de vingt cinq variétés ont pu être décrites. Certains oxydes mixtes, plus proches des aluminates sont aussi regroupés sous la dénomination d'alumine [2,3].

Dans ce chapitre, une description de la séquence de transformation de phase d'alumine ainsi que la définition et les caractéristiques principales de l'alumine seront traitées.

I.1. Structures et génération des différentes variétés d'alumine :

L'alumine (Al_2O_3) cristallise sous différentes formes, l'une stable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ϵ -, η -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des aluminates de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ϵ , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que le zircon (ZrO_2), des silicates (SiO_4) et des alcalins [4].

I.1.1. Phase alpha : A une structure rhomboédrique. Les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact et les cations Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques. (figure. I.1). Cette phase est stable au-delà de 1150°C . La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible [4].

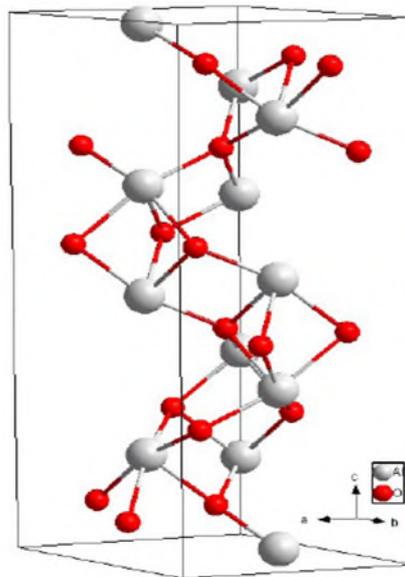


Figure I.1: Maille élémentaire de l'alumine- α [5].

I.1.2. Phase gamma : Est de type spinelle AB_2O_4 lacunaire [4]. 32 ions O^{2-} occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure type spinelle (empilement cubique compact)(figure I.2), 211/3 ions Al^{3+} sont répartis sur les 24 sites dédiés aux cations A et B et forment deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al^{3+} sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques et 22/3 lacunes sont distribuées aléatoirement sur les sites tétraédriques [4].

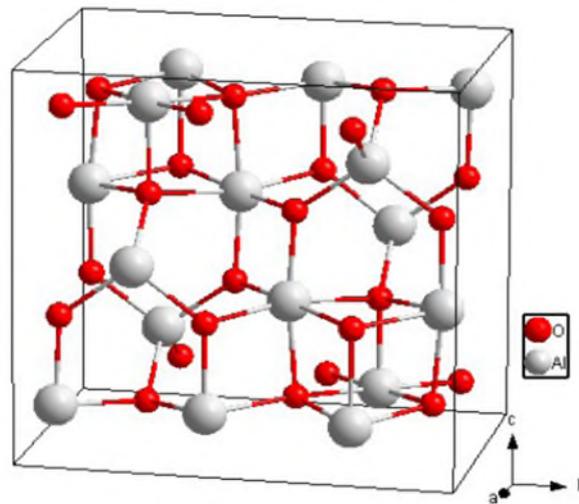


Figure I.2 : Maille élémentaire de l'alumine- γ [5]

I.1.3. Phases éta, delta et thêta : Sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact (figure I.3), avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al^{3+} dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.

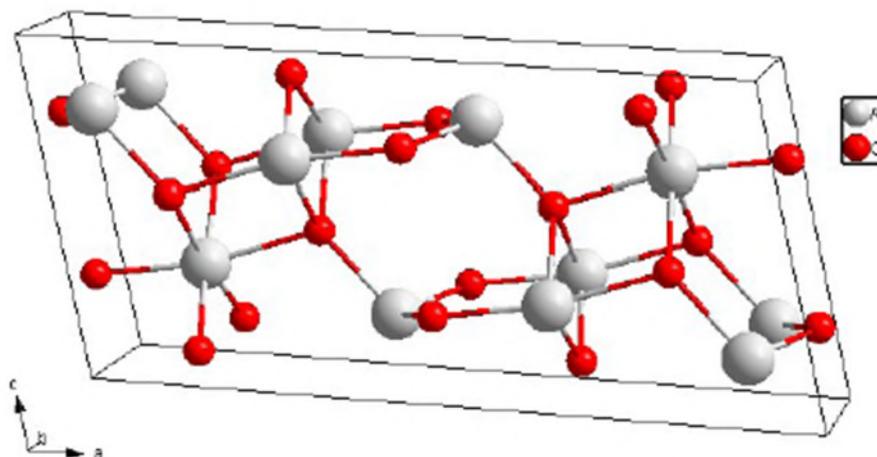


Figure I.3 : Maille élémentaire de l'alumine- θ [5]

I.1.4. Phase kappa : A une structure orthorhombique, avec des plans compacts d'ions O^{2-} , les ions Al^{+3} occupant des sites tétraédriques et octaédriques (figure I.4).

Ces phases peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium, $\gamma-Al(OH)_3$ (gibbsite) ; $\alpha-Al(OH)_3$ (bayerite) ; $\gamma-AlO(OH)$ (boehmite), $\alpha-AlO(OH)$ (diaspore), ou de l'oxyde hydraté $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ (tohdite).

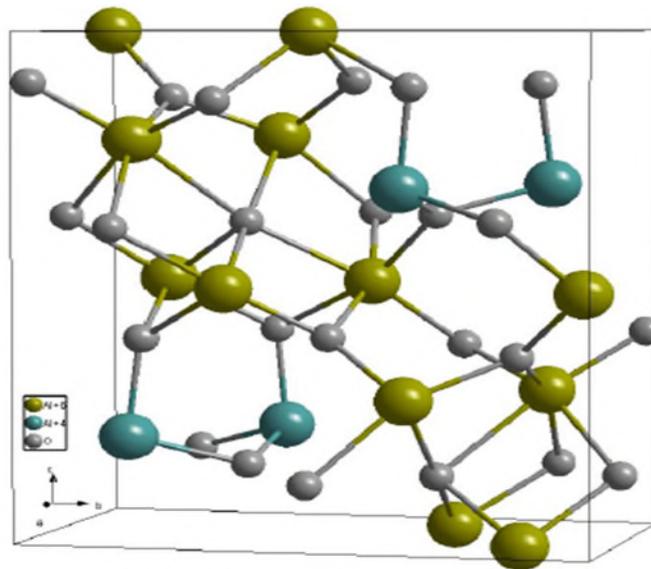


Figure I.4 : Maille élémentaire de l'alumine- κ [5]

Le tableau I.1 récapitule les principales caractéristiques des structures des polymorphes de l'alumine.

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine

	Maille	Symétrie	Atome/maille	Structure oxygène	Coordinance oxygène	Site cristallo	Octa: Tétra
$\alpha-Al_2O_3$	Hexagonal	$R\bar{3}c$	30	hcp	4	O : 1 ; Al : 1	1 : 0
$\theta-Al_2O_3$	Monoclinique	$C2/m$	20	cfc	3 et 4	O : 3 ; Al : 2	1 : 1
$\gamma-Al_2O_3$	Monoclinique	$P21/m$	40	cfc	3 et 4	O : 8 ; Al : 6	2 : 1
$\kappa-Al_2O_3$	Orthorhombique	$Pna21$	40	hcp	3, 4 et 5	O : 6 ; Al : 4	3 : 1

I.2. Différentes variétés d'alumine :

Parmi ces différents produits, six composés (oxydes ou hydroxydes d'aluminium) sont parfaitement définis.

I.2.1. Hydroxydes d'aluminium qui existent sous deux formes et qui sont souvent dénommés dans le langage industriel hydrates d'alumine [6]:

- Les trihydroxydes d'aluminium ou trihydrates d'alumine ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
 - bayerite, $\text{Al}(\text{OH})_3$
 - gibbsite ou hydrargillite (contenue dans les bauxites américaines obtenue par le procédé BAYER),
 - nordstrandite.
- Les oxyhydroxydes d'aluminium ou monohydrates d'alumine ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
 - boehmite qui est le constituant essentiel des bauxites européennes,
 - diaspore qui est une variété minérale peu répandue.

I.2.2. Oxyde d'aluminium Al_2O_3 : variété stable thermiquement qui est appelé alumine alpha ou corindon et est le résultat de la calcination au-dessus de 1200°C de toutes les autres espèces d'alumine [1].

Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés [4].

La figure I.5 résume les différentes transitions et montre de façon simplifiée les domaines d'existence des diverses espèces d'alumines, faisant apparaître que toutes évoluent vers l'alumine, forme thermodynamiquement stable.

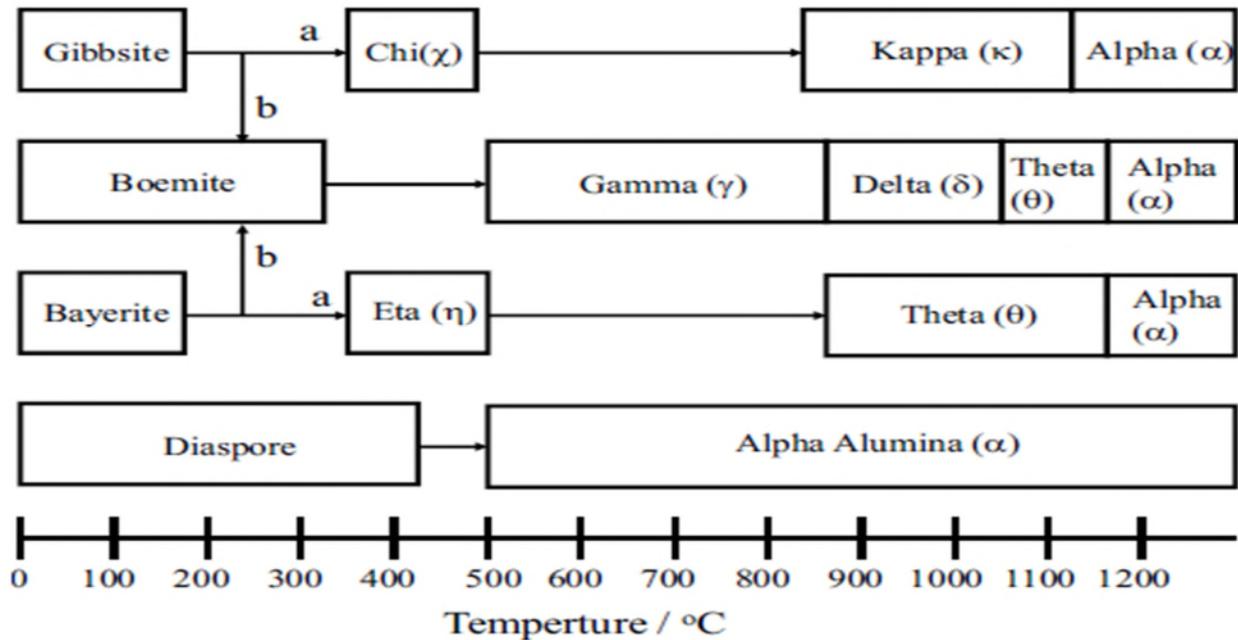


Figure I.5 : Séquence de déshydratation de l'alumine à l'air (voie b : favorisée par l'humidité, l'alcalinité ou de grosses particules (100μ), voie a : favorisée par de fines particules ($<10\mu$))

I.3. Défauts de structure dans les alumines :

On rencontre généralement dans les cristaux des imperfections locales (lacunes, insertions, dislocations...). Les lacunes se forment lorsqu'un atome quitte un nœud du réseau pour aller sur un site en surface (défaut de SCHOTTKY) ou en position interstitielle (défaut de FRENIOEL). Il existe également des composés non stœchiométriques (défaut de WAGNER).

A ces défauts ponctuels s'ajoutent ceux créés par la présence d'atomes étrangers dans le cristal (impureté substitutionnelles si cet atome prend la place d'un atome de la matrice ou interstitielles s'il se place dans un vide de la maille). Ces impuretés affectent les propriétés du cristal (propriétés optiques, conductivité électrique, luminescence...).

De nombreuses études ont mis en évidence ces défauts dans l'alumine, mais essentiellement pour la forme alpha [7,8,9]. Les défauts les plus répandus sont du type de SCHOTTKY). Il existe des lacunes d'aluminium et des lacunes d'oxygène qui peuvent être ionisés) [1].

Les lacunes facilitent la diffusion des espèces dans les solides et les discontinuités réticulaires (pièges associés à des impuretés substitutionnelles) ont également un rôle dans les phénomènes de diffusion).

La mise en évidence de certains types de défauts dans le réseau des alumines de transition devrait permettre de comprendre, voire d'expliquer leur comportement dans certains milieux et sous l'influence de certaines conditions (chauffage, pression d'oxygène ou de vapeur d'eau, impuretés...) et de connaître leur rôle dans les mécanismes de transformation.

I.4. Structure électronique des alumines :

L'alumine fait partie du groupe des oxydes métalliques isolants à grand gap. Typiquement la mesure expérimentale donne un gap pour l'alumine- α de 8,8 eV [10]. Les études comparatives théoriques effectuées par un calcul DFT (Density Functional Theory) utilisant une approximation locale de la densité d'états électroniques (LDA), le gap calculé pour l'alumine- α est situé vers 6,2 - 6,6 eV [11, 12, 13].

I.5. Extraction de l'alumine :

L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. La bauxite y est attaquée par la soude à haute température et sous pression. La première usine à exploiter ce procédé est l'usine de Gardanne (anciennement Pechiney) en 1894. Cette usine produit toujours à ce jour des alumines hydratées et calcinées suivant ce procédé. L'alumine d'une grande variété de sources peut être extraite par le biais du procédé Orbite, beaucoup moins polluant.

I.5.1. Procédé Deville : Il est basé sur l'extraction de l'alumine contenu dans la bauxite par du carbonate de sodium (figure I.6).

La première opération consiste à calciner à 1 200°C un mélange de bauxite broyé avec du carbonate de sodium et un peu de charbon. L'alumine se transforme en aluminate de sodium. L'oxyde de fer reste inchangé et la silice forme un silicate double. Par addition de soude (NaOH), il y a dissolution de l'aluminate de sodium alors que les autres composés restent sous forme solide. La quantité de soude utilisée dépend de la

quantité de silice contenue dans le minerai. Par filtration, on sépare la liqueur d'aluminate de sodium des autres corps. On fait barboter du dioxyde de carbone gazeux dans la liqueur afin de précipiter de l'alumine hydratée et de reconstituer du carbonate de sodium. Ce dernier peut être réutilisé. L'alumine hydratée est ensuite calcinée pour obtenir de l'alumine.

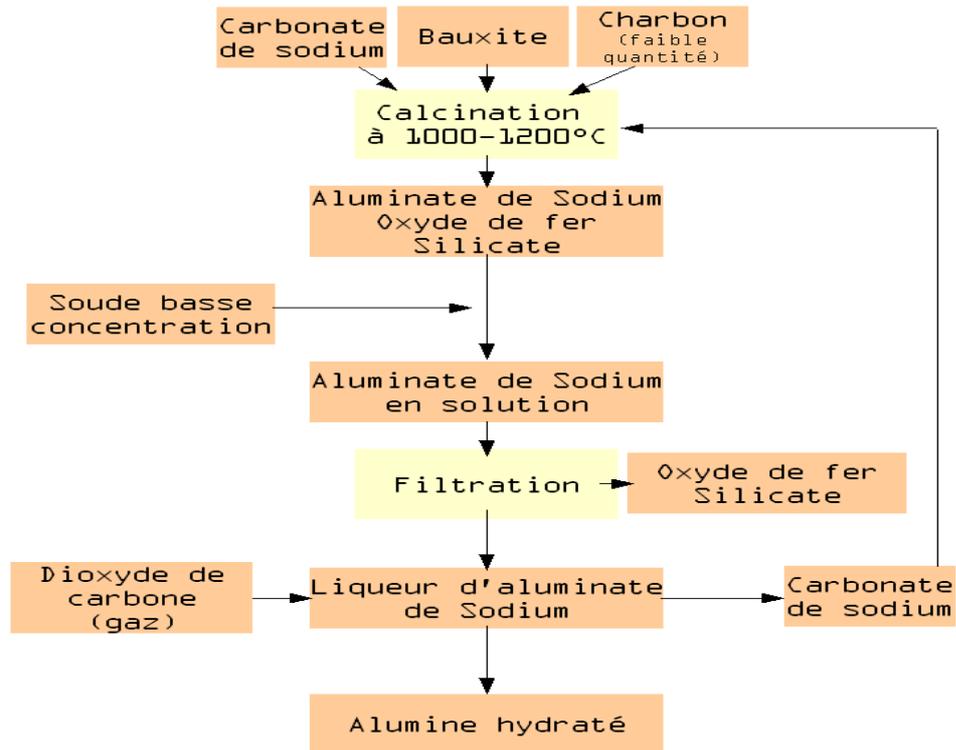


Figure I.6 : Le procédé Deville

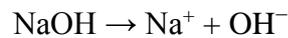
I.5.2. Procédé Bayer : Il a été mis au point par Karl Josef Jason Dan Bayer en 1887. Il est basé sur la dissolution de l'alumine provenant de la bauxite par de la soude (figure I.7).

Dans la bauxite, l'alumine est présente sous forme d'hydrate :

gibbsite : trihydrate, $Al_2O_3 \cdot (H_2O)_3$;

boehmite ou diasprore : monohydrate, $Al_2O_3 \cdot (H_2O)$.

La soude caustique ou hydroxyde de sodium est une base forte qui fournit des ions hydroxyde :



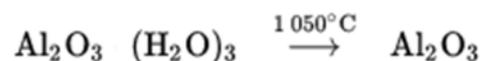
À chaud, la soude dissout l'alumine alors que les impuretés (oxyde de fer, silice, oxydes divers), restent insolubles.

Les réactions de dissolution sont les suivantes :



Pour être efficace, la décomposition demande la présence d'hydrate d'alumine fraîchement extrait. Une partie de l'hydrate d'alumine produit est réutilisée dans le processus de production.

Les impuretés; oxyde de fer, hydroxyde de fer et diverses silicates hydratés, sont séparées de la liqueur d'alumine par décantation et filtration, formant un déchet toxique très alcalin riche en hydroxyde de sodium: la boue rouge. En refroidissant et en diluant la liqueur, la réaction est inversée. Il y a précipitation d'un hydrate d'alumine. Le trihydrate d'alumine est calciné afin de produire de l'alumine :



La calcination permet donc au trihydrate d'alumine de perdre ses 3 molécules d'eau pour devenir de l'alumine.

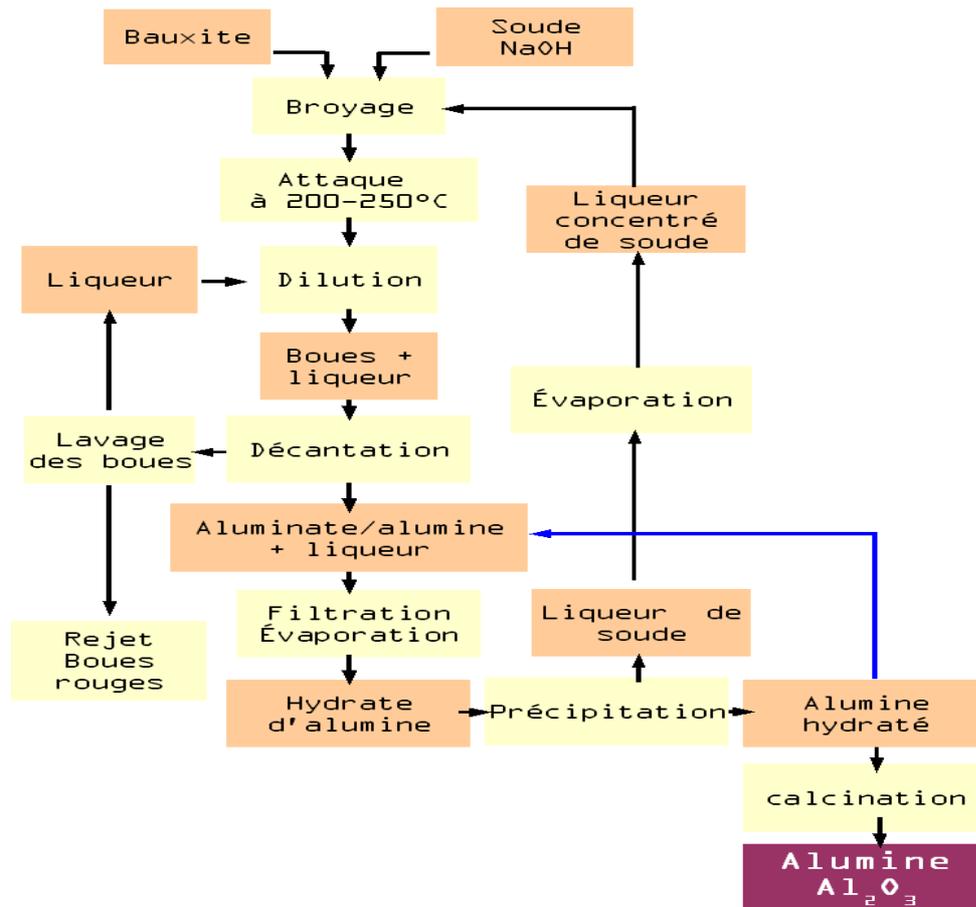


Figure I.7 : Procédé Bayer

I.5.3. Procédé Orbite : Le procédé Orbite peut être divisé en étapes : la préparation du minerai, la lixiviation, l'extraction de l'alumine, l'extraction du fer, et finalement la calcination. Le procédé intègre également un système de régénération de l'acide utilisé (pertes minimales). Le minerai (le procédé a été conçu au départ pour les argiles alumineuses) doit être broyé pour produire de fines particules. Cette étape permet de maximiser la surface de contact. Ensuite, on procède à la "lixiviation" qui consiste à lessiver le minerai à très haute température avec de l'acide chlorhydrique (HCl), ce qui a pour effet de dissoudre tous les atomes des métaux contenus dans l'argile alumineuse et dans les boues rouges en molécules chlorurées en solution (à l'exception du groupe IVB; titane, zirconium et hafnium et du groupe IVA; germanium et étain si l'oxygène est assez abondant). L'alumine et le fer forment respectivement du trichlorure d'aluminium $AlCl_3$ et du chlorure de fer $FeCl_3$. La silice dioxyde de silicium ainsi que les dioxydes, hydroxydes et silicate de titane, zirconium, hafnium, germanium, sont retirés par filtration et constitue le seul déchet du procédé à ce stade.

Du "lixiviat", le mélange restant, le trichlorure d'aluminium est précipité sous forme d'hexahydrate d'alumine. La calcination à très haute température le transforme en alumine. Le chlorure de fer qui reste dans le lixiviat, est ensuite soumis à une hydrolyse à basse température, précipitant de l'oxyde de fer très pur, tout en régénérant de l'acide chlorhydrique. Il ne reste alors dans le lixiviat que des ions métalliques en solution : du magnésium, du gallium, des alcalins et des terres rares récupérables par les méthodes d'extractions habituelles. Le procédé ne produit pas de boue rouge ni de déchet acide. Orbite Aluminae a démontré que le procédé fonctionne sur diverses argiles alumineuses, sur la bauxite de qualité très variée, la néphéline, le kaolin, les cendres volantes provenant du charbon, et les boues rouges. Cette dernière application fait du procédé Orbite une méthode de traitement des déchets des alumineries utilisant le procédé Bayer.

I.6. Propriétés physico-chimique de l'alumine :

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000 °C [14]. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C [15]. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage [6].

Le Tableau I.2 présente ses principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques et de résistance aux produits chimiques.

Tableau I.2 : Les principales propriétés de l'alumine

Propriétés	Valeurs	Symboles
Propriétés physiques [16]		
- Masse volumique (g/cm ³)	3,9	ρ
- Poids moléculaire (g/mole)	102	M
- Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800	/
Propriétés mécaniques [16]		
- Dureté (Mohs)	9	/
- Module d'Young (GPa)	300-400	E
- Coefficient de Poisson	0,25	ν
- Résistance à la flexion (MPa)	380	σ_f
- Ténacité (Mpa.m ^{1/2})	2-3	K _{IC}
Propriétés électriques [16]		
- Constante diélectrique	9-10	ϵ_r
- Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.cm)	> 10 ¹⁴	σ
- Résistance diélectrique (kV/mm)	10-20	/
Propriétés thermiques [16]		
- Chaleur spécifique (J/K/kg)	900	C _p
- Conductivité thermique (W/m/K)		
· à 20°C	26-35	λ
· à 500 °C	10-15	/
- Dilatation linéaire (x10-6) de 20 à 1000 °C	8-9	α
- Point de fusion (°C)	2050	/
Résistances chimiques [15]		
- Acides – concentrés	Bonne	/
- Acides – dilués	Bonne	/
- Alcalins	Bonne	/
- Halogènes	Bonne	/
- Métaux	Bonne	/

I.7. Caractéristiques de l'alumine :

L'alumine se distingue des autres céramiques par des propriétés offrant un bon compromis mécanique-thermique-isolation électrique :

- Bonne résistance mécanique en compression.
- Bonne dureté et résistance à l'usure.
- Bonne résistance à la corrosion (flux liquides et gazeux).
- Bonne stabilité dimensionnelle à hautes et basses températures.
- Excellentes propriétés diélectriques (dans la gamme des courants continus jusqu'aux hyperfréquences).
- Constante diélectrique et tangente d'angle de pertes peu élevées.
- Excellente bio-compatibilité.

I.8. Applications de l'alumine :

L'alumine est une céramique très utilisée dans les applications suivantes :

- Isolant électrique et/ou composant de résistance à la corrosion pour lasers à états gazeux, et pour équipements de procédés des semi-conducteurs (chuck, bras de manipulation et bague d'étanchéité).
- Isolant électrique pour tubes électroniques, spectromètres de masse, détecteurs ioniques.
- Substrat isolant pour diodes lasers.
- Réflecteur / cavité diffusante pour lasers à état solide (YAG) et équipements de photothérapie (lumière pulsée).
- Pièce de structure pour les équipements de vide poussé et/ou cryogénique, pour les installations de rayonnements nucléaires, pour les équipements travaillant à hautes températures.
- Pièce d'usure, d'étanchéité et/ou de résistance à la corrosion, piston pour pompes, vannes et systèmes de dosages, vannes d'échantillonnage sanguin.

Le sol-gel est le meilleur procédé qui permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organiques-inorganiques sous différentes configurations (films minces, fibres, monolithes, poudres, ...) à des températures ambiante, contrairement aux autres méthodes qui nécessitent des températures élevées. Cette méthode nous permet de contrôler la pureté et la taille de notre matériau.

Le sol-gel est un processus flexible, c'est-à-dire, qu'on peut élaborer des composites avec plusieurs produits différents avec des propriétés différentes, ce qui est difficile à faire avec les autres méthodes d'élaboration.

Dans cette partie, nous présentons le procédé sol-gel, les réactions chimiques, les paramètres influents sur la cinétique des réactions, le matériau final, les avantages et les inconvénients de ce procédé.

II.1. Définitions :

- **Sol-gel :** L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification », c'est une solution colloïdale qui est constituée d'un cation métallique (M) au carbonique (C) relié à un groupe organique alkyl $(OR)_n$, ces molécules forment des germes, la croissance de ces germes formant un gel.
- **Précurseur :** Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Al, et R un groupe organique alkyle (C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.
- **Particules colloïdales :** Ce sont des particules solides en suspension dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals.

II.2. Etapes de la préparation sol-gel :

Le principe de base de cette méthode repose sur le processus solution-gélification, cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial [17,18].

- L'étape physico-chimique ou prédominent les paramètres chimique, c'est en fait l'étape de préparation de la solution dépôt.
- L'étape de dépôt au les paramètres physique au chimique jouent un rôle implorantes c'est à cette étape que se forme le gel.
- L'étape de séchage au la température joue un rôle fondamentale, à ce stade se forme la monolithe d'aérogel.
- L'étape de densification par traitement thermique au paramètre physique et mécanique influent sur les performances de monolithe finale.

II.3. Synthèse du « sol » :

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, le « sol » évolue par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

II.3.1. Voie inorganique ou colloïdale: Les solutions colloïdales sont obtenues par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution initialement polymérique. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si l'on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque, sous l'effet des forces attractives, les particules s'agglomèrent de façon à former un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification. Dans le cas contraire, il y a formation des masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux, nommé aussi gels physiques, sont réversibles. Les liaisons inter particulaires de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

II.3.2. Voie métallo-organique ou polymérique : C'est une polymérisation des espèces moléculaires qui conduit suite à des réactions d'hydrolyse et de condensation,

à la production des gels ; on parle alors des gels chimiques qui sont eux irréversibles. Cette réaction peut se décomposer en plusieurs étapes faisant intervenir une réaction d'hydrolyse (1) et différentes réactions de condensation (2), (3) (4). Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.1.

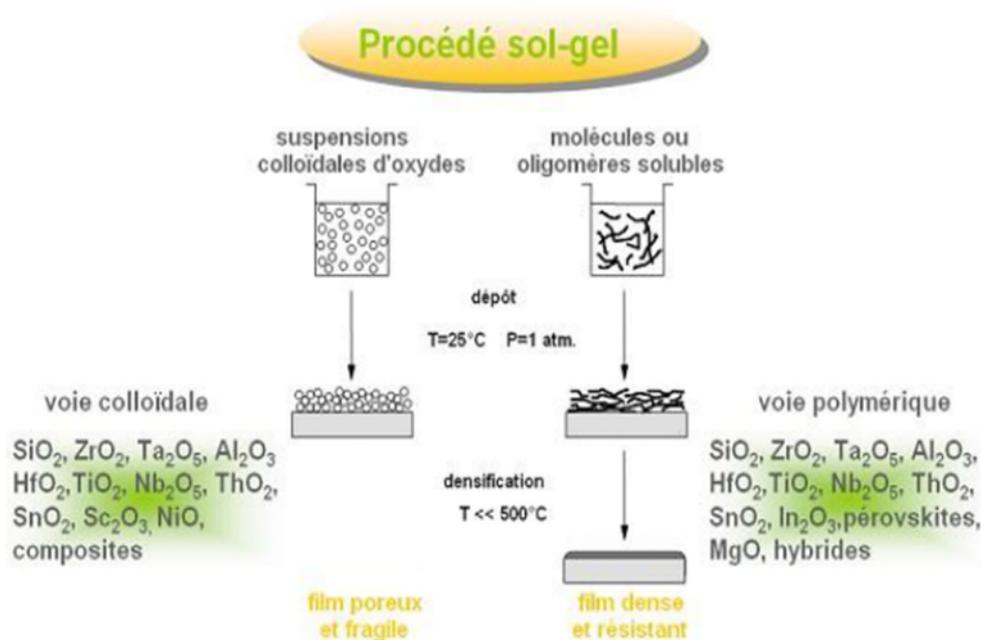


Figure II.1 : Procédé sol-gel

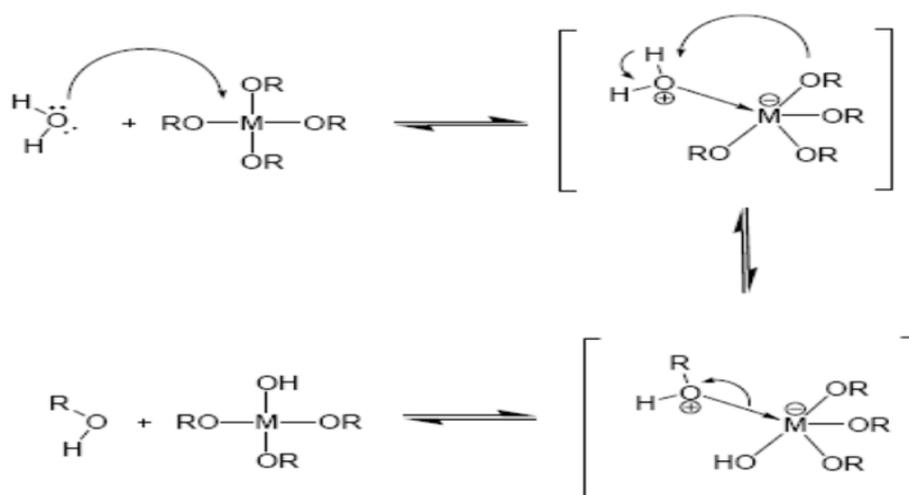
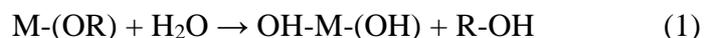
II.4. Aspect chimiques de la polymérisation sol-gel :

Les procédés de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie « métallo-organique » et la voie « inorganique ».

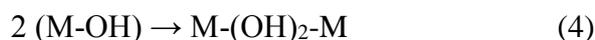
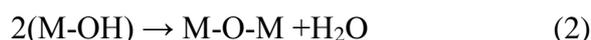
II.4.1. Par voie métallo-organique : L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques.

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation

II.4.1.a. 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.



II.4.1.b. Réaction de condensation : Les réactions de condensation font suite à l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique et conduisent à la formation des liaisons M-O-M du réseau final de l'oxyde.



Trois types de réactions de condensation existent :

- La condensation par alcoxylation avec déshydratation (2),
- La condensation par oxolation avec désalcoylation (3),
- La condensation par oxolation avec formation de ponts hydroxo (4).

II.4.2. Par voie inorganique : Lors de la synthèse par voie inorganique (figure II.2), des particules colloïdales de solides indépendantes sont souvent formées dans la 1^{ère} étape du procédé. Cela mène alors à un sol. Chaque particule colloïdale possède une structure interne d'enchevêtrements plus ou moins denses. Dans la 2^{ème} étape, ces

particules vont se lier entre elles afin de former un réseau tridimensionnel de structure ouverte. Cela mène alors au gel. Selon le mode de séchage, ce procédé peut amener à la formation de matériaux très denses qui sont les céramiques.

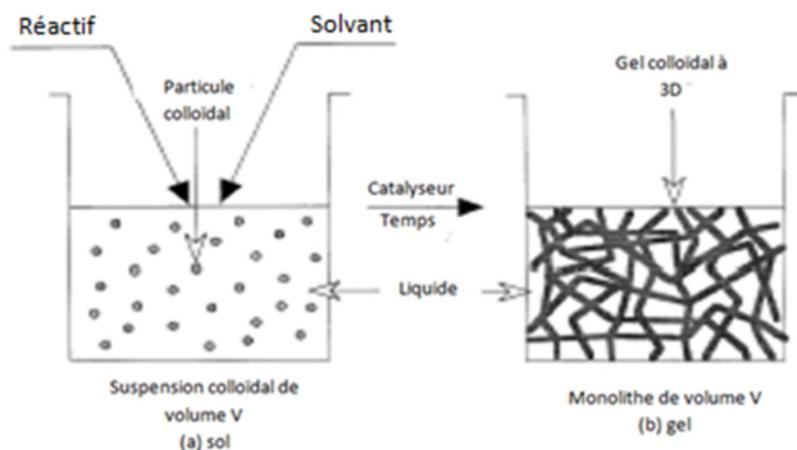


Figure II.2 : Schéma de synthèse du gel par voie inorganique

II.5. Aspects physico-chimiques de la polymérisation sol-gel :

Après l'obtention de la solution le procédé sol-gel contenu par la formation du gel, puis un séchage et enfin un traitement thermique permet d'éliminer les résidus des précurseurs.

II.5.1. Formation du gel : Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel. La figure II.3 représente Les différentes étapes de formation de gel.

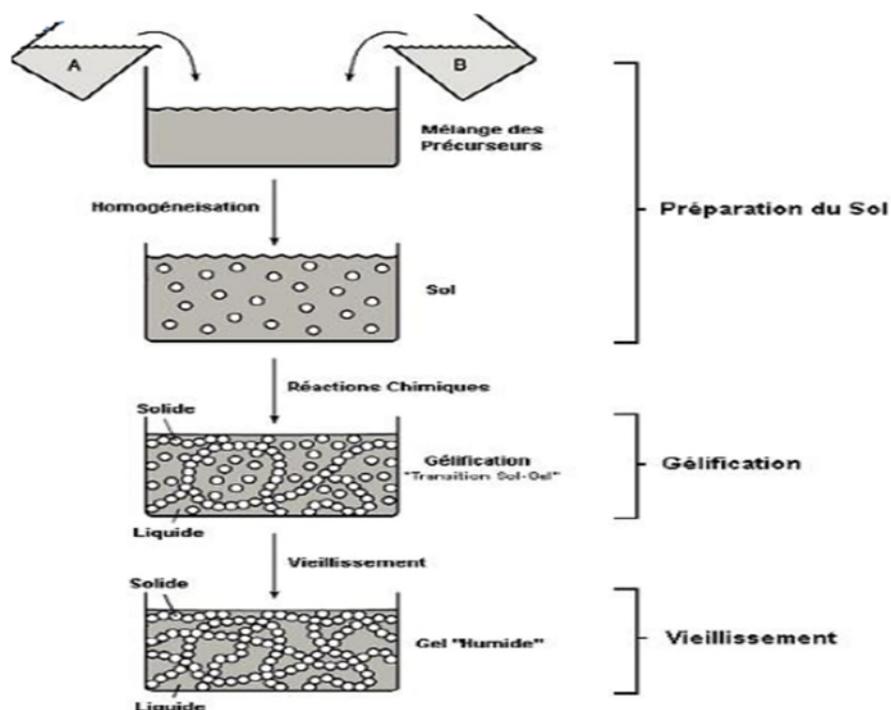


Figure II.3 : Les différentes étapes de formation des gels

II.5.2. Vieillessement du gel : La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification.

Trois processus peuvent se produire :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- Le mûrissement (processus de dissolution et de re-précipitation)
- La transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

II.5.3. Séchage : L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir deux types de matériaux différents.

II.5.3.a. Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

II.5.3.b. Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. La figure II.4 reposante la structure d'un aérogel.



Figure II.4 : Représentation schématique de la structure d'un aérogel [20]

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ». la figure II.6 nous montre les principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

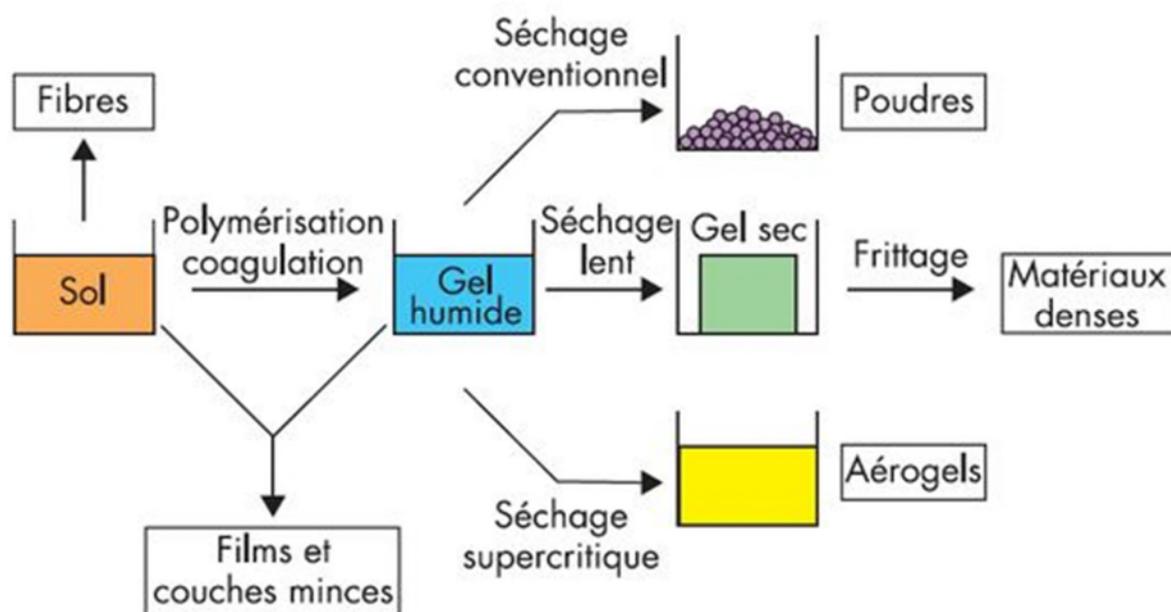


Figure II.5 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel

II.5.4. Recuit : Le traitement thermique permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée.

II.6. Paramètres qui influencent sur la réaction :

Il existe plusieurs paramètres qui ont une influence sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, les plus importants sont : la température, le pH, le catalyseur, et le rapport molaire entre le réactif (H_2O) et le précurseur.

II.6.1. Effet de la température: c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage.

II.6.2. Effet du pH : Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

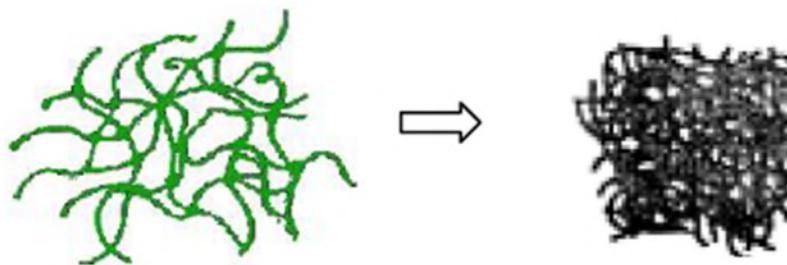


Figure II.6 : Représentation schématique de la structure d'un gel polymérique

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

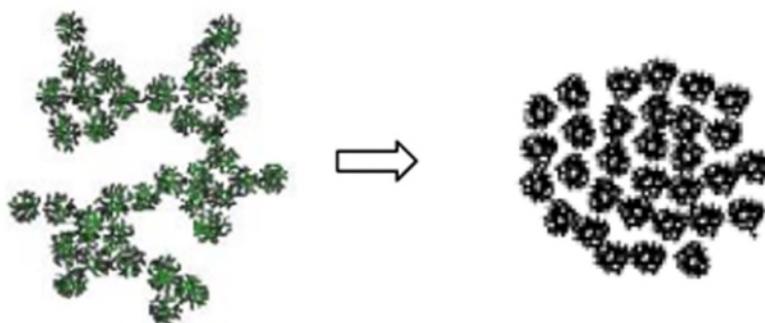
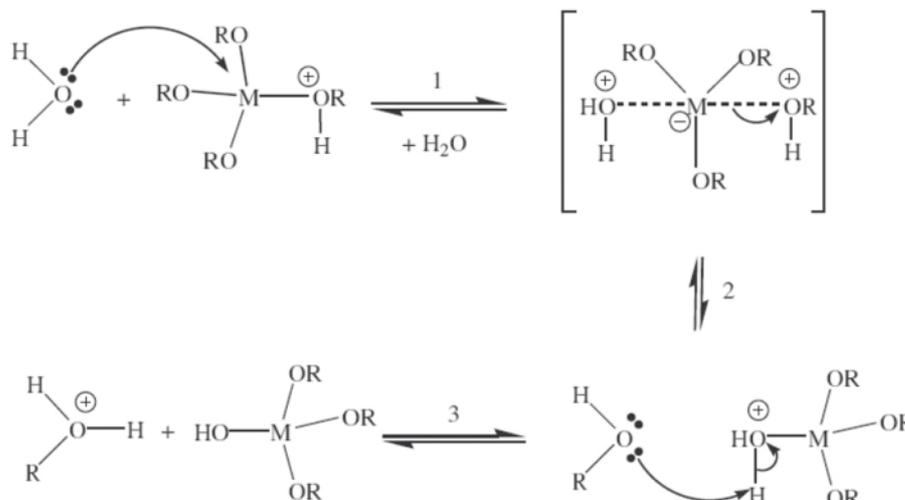


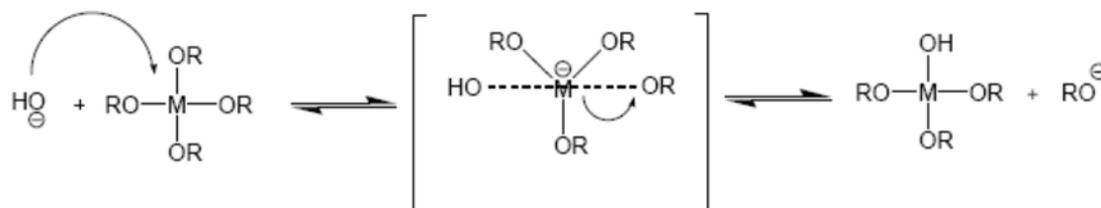
Figure II.7 : Représentation schématique de la structure d'un gel colloïdal

II.6.3. Effet de catalyseur : Les réactions d'hydrolyse et de polymérisation sont fortement influencées par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique, ainsi que de sa nature organique ou inorganique.

II.6.3.a. Cas de catalyseur acide : L'effet électronique donneur de métal rend doublet électronique du groupement alcoxyde plus nucléophile. Ce dernier est facilement protoné par les cations hydroniums d'acide, donnent une charge positive sur l'oxygène, l'alcoxy devient alors un bon nucléofuge. Ceci favorise autant l'attaque nucléophile de l'eau pour la réaction d'hydrolyse que l'attaque nucléophilie des ligands hydroxyles pour la réaction dépolymérisation.



II.6.3.b. Cas de catalyseur basique : L'anion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car c'est clair qu'il est plus réactif, alors la cinétique d'hydrolyse va être accélérée. D'autre part, les alcoxydes $M(OR)_n$ forment des anions MO^- après hydrolyse par déprotonation en milieu basique, ces derniers sont des nucléophiles très fort, et par conséquent la réaction de polymérisation est accélérée .



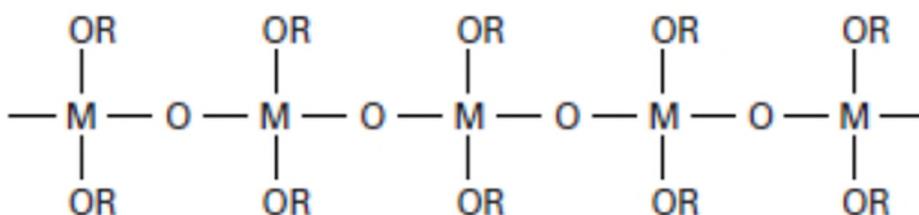
- Dans le cas des catalyses acides, l'intermédiaire réactionnel étant chargé positivement, plus les groupes alcoxydes sont remplacés par des groupes hydroxydes, moins l'intermédiaire réactionnel devient stable et plus la vitesse de la réaction d'hydrolyse diminue.
- Au contraire pour les catalyses basiques, l'intermédiaire réactionnel étant chargé négativement, plus il y a de groupements hydroxydes, plus l'intermédiaire réactionnel est stable et plus les réactions d'hydrolyse successives seront rapides.

II.6.4. Effet de rapport molaire : C'est un paramètre très important dans la réaction sol-gel est le rapport molaire entre le réactif (H₂O) et le précurseur l'alcoxyde (M(OR)_n) défini par :

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]}$$

Ce rapport joue un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau [25]. Selon la nature du précurseur, on observe trois principaux domaines :

- Quand $R_w < 1$, il est rare d'obtenir un réseau infini car aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste limitée puisque l'eau est en défaut.
- Quand $1 < R_w < n$, les chaînes de polymères se lient suivant le modèle linéaire simplifié ci-dessous qui conduit ainsi à un réseau relativement réticulé.



- Quand $R_w \geq n$: on assiste à la formation de polymères réticulés ou gel.

Cependant, il est important de souligner qu'avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxyde (OR) devient de plus en plus positive. Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape qui limite la réticulation du réseau. L'hydrolyse peut alors être totale lorsque R_w est au moins égal à 4.

II.7. Variation de la vitesse de réaction avec le pH :

Il a été montré que les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation de catalyseurs d'acide ou de base varient notamment avec leur concentration, donc avec le pH [22,23]. Ainsi, la figure 8 nous montre que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte

concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre.

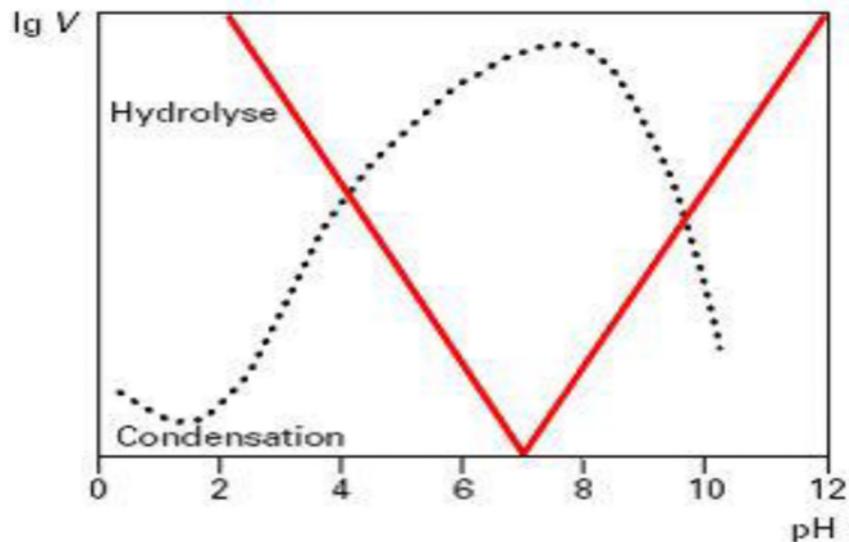


Figure II.8 : Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH [24]

II.8. Applications du procédé sol-gel :

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et, bien entendu, films ou couches minces. La figure 9 nous montre les différents mise en forme des matériaux issus de procédé sol-gel.

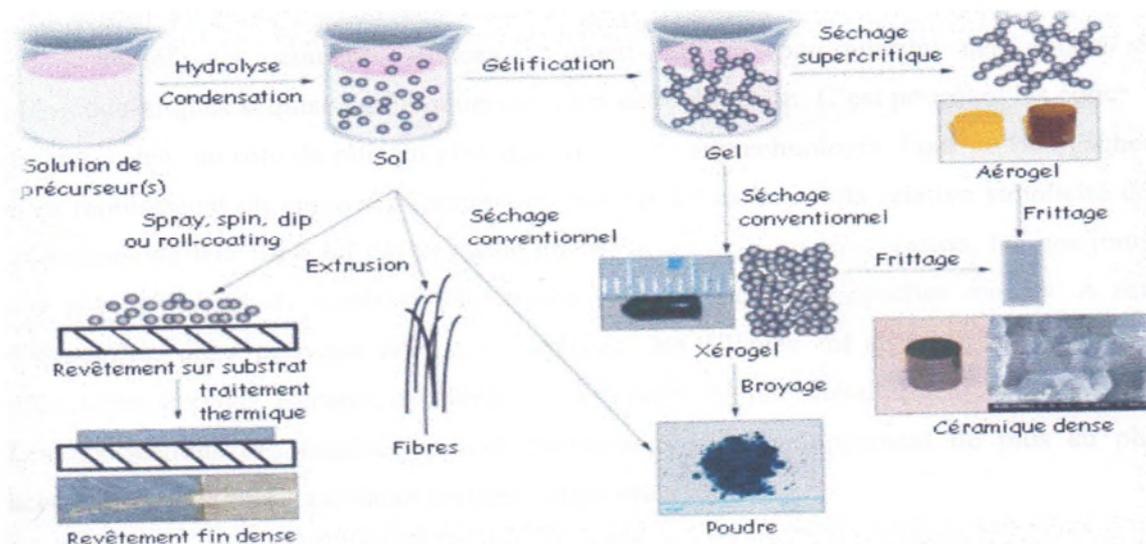


Figure II.9 : Différents mise en forme des matériaux issus de procédé sol-gel [25]

II.8.1. Monolithes : La souplesse du procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes. Ces derniers sont des matériaux denses et massifs de quelques millimètres cubes à quelques dizaines de centimètres cubes d'épaisseur. La fabrication des monolithes est souvent très délicate. Elle nécessite un contrôle de la vitesse de séchage afin d'éviter la formation de fissure au niveau du matériau.

II.8.2. Couches minces : Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. En effet, tout comme une peinture, la solution sol-gel peut être appliquée simplement sur des supports variés par l'intermédiaire d'une brosse, d'un rouleau ou d'un spray.

Il existe une multitude de méthodes de dépôt de solutions. L'utilisation de l'une ou l'autre dépend très fortement de la nature, la taille et la forme des substrats à recouvrir.

Tableau II.1 : Méthodes de dépôt de solution sol-gel

Procédé	Principe
Le dip-coating ou «trempage-tirage»	Immersion d'un substrat dans la solution contenant le « sol » suivit d'un tirage à une vitesse de retrait prédéfinie sous des conditions de température et de pression contrôlées.
Le spin coating ou la « tournette »	Une goutte de solution est déposée au centre d'un substrat fixé sur un support horizontal rotatif. La rotation étale la solution par centrifugation jusqu'à l'obtention d'un film uniforme.
Le flow coating	Dans cette technique, l'application est faite en passant les pièces sous une cascade de solution « sol » calibrée qui s'écoule sur les pièces.
Le roll-coating ou le coil-coating	Le substrat ici est un métal sous forme enroulée (coil). La feuille de métal enroulée est placée au début de la ligne, puis déroulée à une vitesse constante, en passant par des zones de prétraitement, puis par la zone de revêtement et ensuite par un processus de post-traitement avant d'être ré-enroulée.
Le spray coating	Le substrat passe sous une rangée de buses qui vaporisent la solution « sol » sur sa surface.

Ces méthodes sont bien adaptées pour le revêtement des surfaces rugueuses. Cependant, elles ne permettent pas, sauf dans le cas de spray automatisé, d'obtenir des épaisseurs régulières.

II.8.3. Fibre : Une application, déjà un peu ancienne mais importante, du procédé sol-gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre pour réaliser, par exemple, des fibres optiques.

La fibre est simplement tirée lentement hors du sol et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.

II.8.4. Poudre : L'obtention de poudres se réalise classiquement à partir des cations contenus dans une solution liquide. Différentes méthodes sont utilisées seules ou combinées avec d'autres : le sol-gel bien sur, mais aussi la co-précipitation, la lyophilisation, le séchage par atomisation, etc. Dans la technique sol-gel, la solution

est transformée en gel qui est ensuite transformé en poudre par décomposition. Des agents complexants sont parfois ajoutés à la solution afin d'empêcher des précipitations durant la transition sol-gel. L'homogénéité du mélange des précurseurs dans la solution est maintenue dans les produits finis.

II.8.5. Matériaux hybrides : La chimie douce, mise en jeu dans le procédé sol-gel, est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer intimement, au sein d'un même matériau, des espèces minérales et organiques et de former, ainsi, des matériaux hybrides aux propriétés spécifiques.

Un matériau hybride peut être défini comme un nanocomposite à l'échelle moléculaire possédant, au moins, l'une des deux composantes organiques et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique. Ce mélange, à l'échelle moléculaire, permet de conférer au matériau des structures particulières, des propriétés originales et donc des fonctionnalités nouvelles.

En associant ces deux mondes riches, organique et inorganique, la synthèse sol-gel ouvre un champ nouveau dans le domaine des matériaux vitreux.

II.9. Avantages et limites du procédé sol-gel :

Le sol-gel est une méthode unique pour élaborer des gels et les céramiques, elle possède de nombreux avantages mais également à des limites.

II.9.1. Avantages du procédé sol-gel [26, 27] :

- faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.

- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

II.9.2. Limites du procédé sol-gel [27, 28] :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques.

Le procédé sol-gel s'effectue dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où son originalité. Il peut être utilisé dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques.

L'une des principales applications de ce procédé est la réalisation des monolithes, qui est le sujet qu'on va étudier dans ce chapitre.

L'idée de base de cette technique qui est l'abréviation de « solution gélification » consiste à aboutir à un gel ou un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température proche de l'ambiante. C'est la polymérisation de précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel.

Dans ce chapitre, sont présentée les différentes étapes suivies pour l'élaboration des monolithes d'alumine par le procédé sol-gel et son décrites les techniques utilisées pour les caractérisations.

III.1. Procédés expérimentaux :

Pour l'élaboration de nos gels, en s'appuyant sur le procédé sol-gel nous avons suivi un protocole qui consiste à préparer les solutions adéquates, puis le gel est vieilli à la température ambiante [29].

III.1.1. Produits utilisés : Les produits utilisés au cours de notre travail pour obtenir des gels monolithiques d'alumine (Al_2O_3) sont :

- Isopropoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) : précurseur et source d'aluminium.
- Eau déminéralisé : solvant.
- Acide nitrique(HNO_3) ou acide hydrochlorique (HCl).

III.1.2. Préparation des solutions : L'eau déminéralisée est chauffée à une température qui avoisine les 80 °C. L'isopropoxyde d'aluminium est ajouté à l'eau sous agitation magnétique continue jusqu'à la dissolution complète du précurseur (figure III.1). Le rapport molaire de l'alkoxide dans l'eau est de 1:100. La solution obtenue est laissée sous agitation et à la même température pendant une heure. Acide nitrique (HNO_3) ou acide chlorhydrique (HCl) seront ajouté.



Figure III.1 : Agitateur magnétique chauffant

III.1.3. Formation du gel : La formation du gel (figure III.2) dépend de plusieurs paramètres tels que la nature, le pH, et la quantité et d'acide ajouté. Les tableaux ci-dessous résume les différents testes effectués.

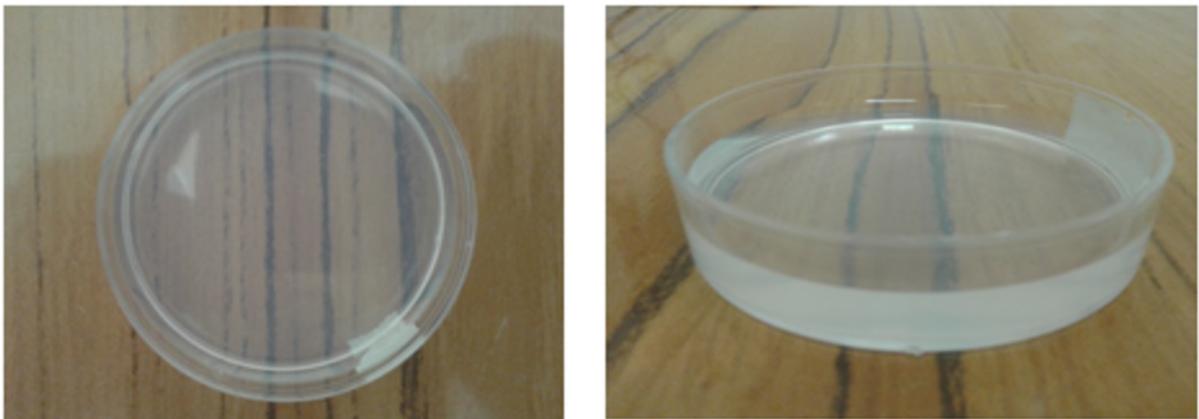


Figure III.2 : Gel d'alumine

III.2. Effet de la nature d'acide (acide concentré) :

Dans notre étude deux acides ont été utilisés (acide chlorhydrique et l'acide nitrique). L'effet de la nature des acides sur l'obtention du gel et le temps nécessaire pour la gélification est résumé dans le tableau III.1 qui suit.

Tableau III.1 : Effet de la nature d'acide

Quantité d'acide (mL)	Nature d'acide	Observation	Temps de gélification
0,2	Acide chlorhydrique	Gélification	3h
	Acide nitrique	Gélification	8h
0,35	Acide chlorhydrique	Gélification	5min
	Acide nitrique	Gélification	20min
0,5	Acide chlorhydrique	Gélification	instantanée
	Acide nitrique	Gélification	instantanée

Le tableau ci-dessus énumère les résultats obtenus après avoir ajouté deux types d'acide à des différentes quantités bien précises.

Dans un premier constat nous pouvons voir que la gélification se manifeste pour les trois quantités d'acide ajoutées comme déjà mentionné auparavant et cela dans les 6 échantillons qui ont fait l'objet de test. Nous remarquerons par la suite que la gélification est instantanée dans les échantillons où on a ajouté 0.5 ml de l'acide chlorhydrique et nitrique, et moins la quantité d'acide est réduite plus la gélification se retardera et l'opération prendra plus de temps avant de se produire dans le cas où on a ajouté de l'acide nitrique au lieu de HCl, elle passe de 5 min pour HCl à 20 min pour HNO₃ (ceci est observé en ajoutant 0.35ml).

Ainsi nous pouvons conclure que l'acide chlorhydrique a un pouvoir de gélification plus élevé que celui de l'acide nitrique pour les faibles quantités ajoutées, mais une fois la quantité critique est dépassée la gélification deviendra instantanée.

III.3. Effet du pH :

Dans le but de montrer l'effet de pH, trois pH différents 0,01 ; 1,02 et 2 ont été utilisés pour les deux acides (HCl et HNO₃). Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux III.2 et III.3.

Tableau III.2 : Effet de pH Pour l'acide hydrochlorique

pH	Observation	Temps de gélification
0.01	gélification	10 jours
1.02	/	/
2	/	/

Un gel est obtenu à partir de 10 jours pour HCl à pH = 0,01, par contre pour des pH plus élevé (1,02 et 2) aucune gélification n'est constatée.

Tableau III.3 : Effet de pH Pour acide nitrique

pH	Observation	Temps de gélification
0.01	gélification	25 jours
1.02	/	/
2	/	/

Pour HNO₃ à pH = 0,01 on a obtenu un gel à partir de 25 jours, tandis que pour pH= 1,02 et 2 la solution n'est pas gelée.

III.4. Effet de la quantité d'acide :

Comme constaté dans les résultats montrés dans le tableau III.1, la quantité d'acide ajoutée joue un rôle dans la formation du gel pour les deux acides. Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4 : Effet de la quantité d'acide pour acide hydrochlorique

pH	Quantité d'acide (mL)	Observation	Temps de gélification
0.01	5	gélification	10 jours
	10	gélification	30 jours
	15	gélification	60 jours
1.02	5	/	/
	10	/	/
	15	/	/
2	5	/	/
	10	/	/
	15	/	/

Les résultats regroupés dans le tableau III.4 illustrent l'effet de la quantité d'acide chlorhydrique et le pH de la solution sur le processus et le temps nécessaire à la gélification. On peut tirer comme un premier aperçu que le phénomène de gélification se produira uniquement dans les solutions très acides comme nous l'avons observé pour un pH équivalent à 0.01. Ensuite, plus la quantité ajoutée d'acide est importante plus la durée de gélification augmente et l'opération sera lente, le processus se présente en 10 jours pour 5 ml additionné par contre il nécessitera 60 jours avant qu'on puisse le remarquer sur l'échantillon pour un volume de 15 mL.

Tableau III.5 : Effet de la quantité d'acide pour acide nitrique

pH	Quantité d'acide (mL)	Observation	Temps de gélification
0.01	5	gélification	25 jours
	10	gélification	45 jours
	15	gélification	90 jours
1.02	5	/	/
	10	/	/
	15	/	/
2	5	/	/
	10	/	/
	15	/	/

Comme dans le cas de tableau précédent, le tableau III.5 montre l'effet de la quantité de l'acide nitrique ajouté sur le temps de la gélification des échantillons. Le constat est que la gélification se produit uniquement dans les solutions très acides mais elle prend un temps important au fur et à mesure que la quantité d'acide HNO_3 est plus importante. Elle se différencie, par comparaison au cas de l'acide chlorhydrique, par la durée requise pour que cette dernière apparaisse.

III.5. Techniques de caractérisation :

Différentes techniques de caractérisation sont utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacun d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons, en nous intéressant plus spécialement aux qualités texturales et liaisons atomique et moléculaires présentées dans nos échantillons. Nous ferons également une description des appareillages et des principes de mesure.

III.5.1. Transmission optique dans l'UV visible [30,31] : Le but de toute spectroscopie (UV-Vis...) est de mesurer combien un échantillon absorbe la lumière, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde.

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons

absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. La figure III.3 illustre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

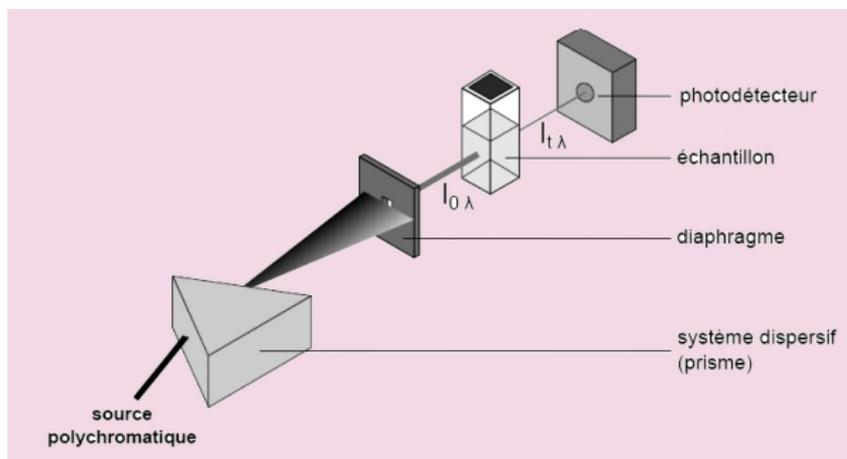


Figure III.3 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau

Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SPECORD 200 PLUS dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190 nm à 1100 nm (figure III.4).



Figure III.4 : Le spectrophotomètre utilisé

III.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) : La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre (un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière). Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent (figure III.5).

Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.

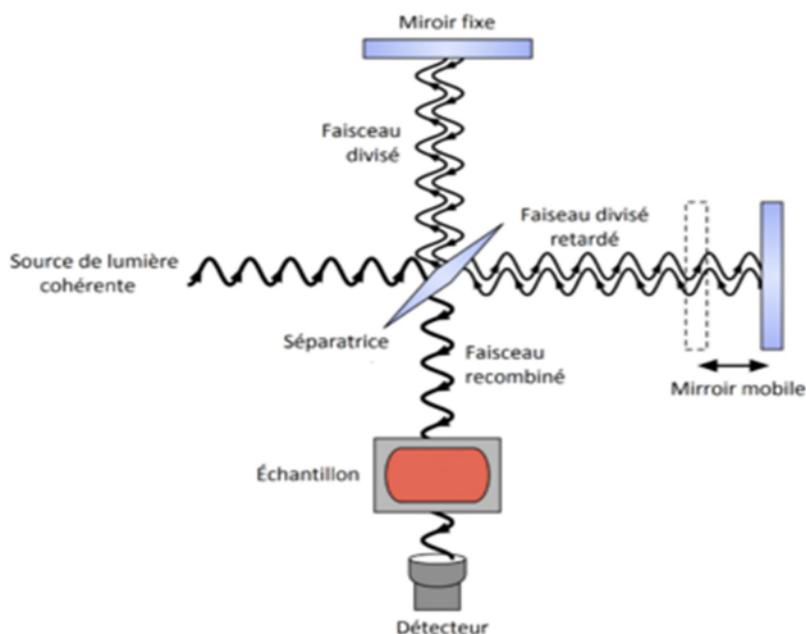


Figure III.5 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR

Dans le cadre de notre étude, le spectromètre utilisé, est de marque IR Affinity-1 SHIMADZU, les échantillons ont été analysés dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} à la vitesse de balayage de 40 coups/min pour 4 cm^{-1} de résolution (figure III.6).



Figure III.6 : le spectromètre utilisé

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus après analyses des gels d'alumine élaborés par la méthode sol-gel.

Les résultats de cette étude sont obtenus par différentes méthodes de caractérisations : transmission optique dans l'UV-Visible qui a permis de déterminer le gap des différents gels et l'infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les gels.

IV.1. La transmission optique :

IV.1.1. Effet de la nature de l'acide sur la transmission optique :

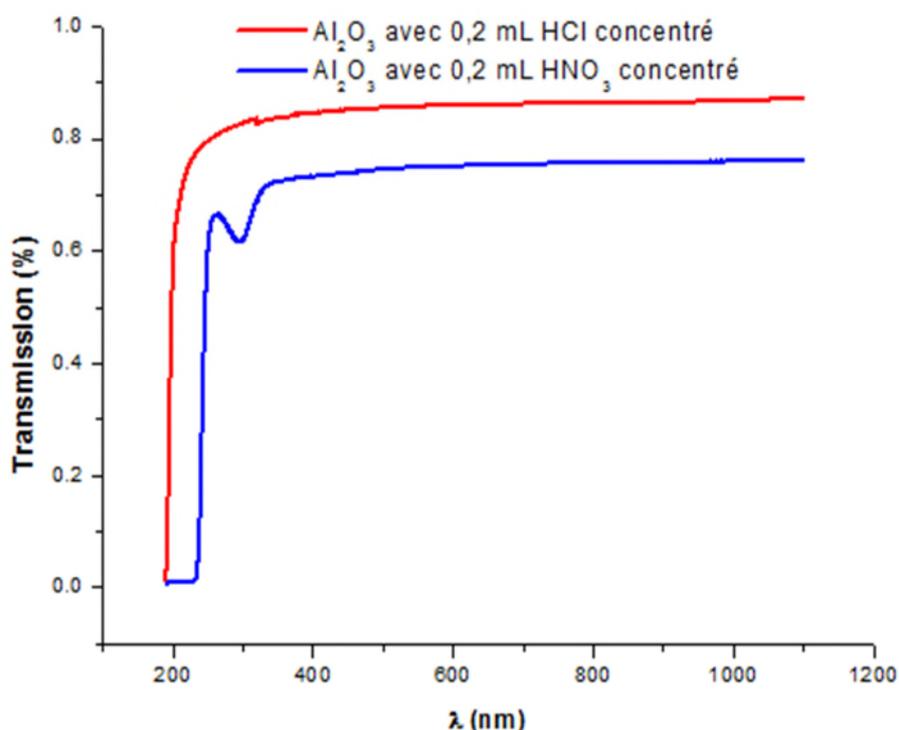


Figure IV.1 : Effet de la nature d'acide sur la transmission optique

D'après les courbes de transmission présentées dans la figure IV.1, nous remarquons la transmission est estimée à 89 % dans le cas de HCl et de 77 % pour le HNO_3 .

IV.1.2. Effet de pH sur la transmission optique :

IV.1.2.a. Pour l'acide chlorhydrique :

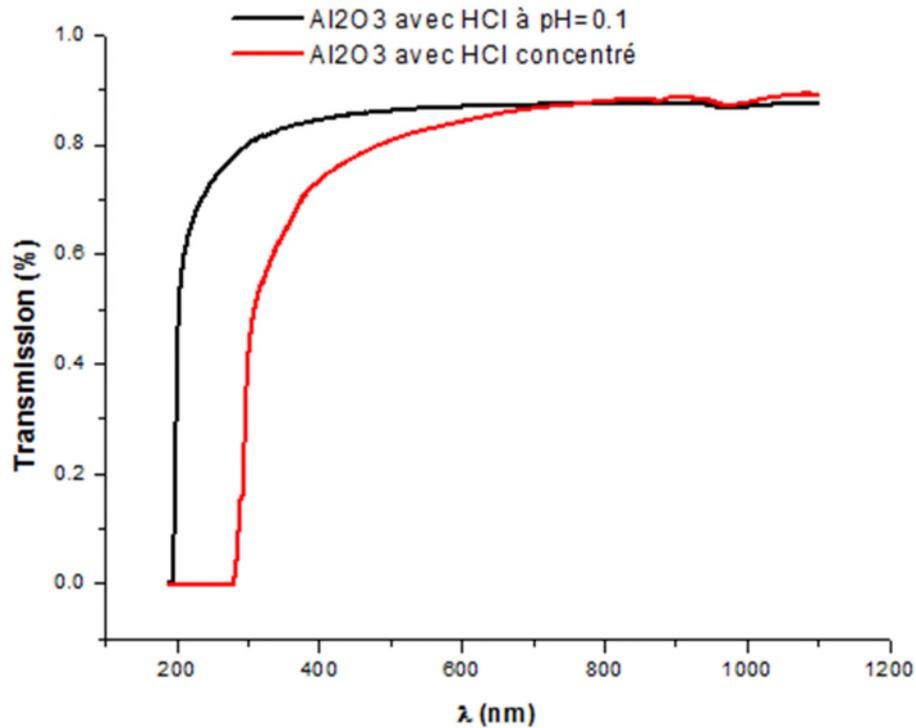


Figure IV.2 : Effet de pH pour HCl sur la transmission optique

Dans le cas de la figure IV.2, l'effet de pH sur la transmission a été étudié. Les courbes montrent des allures similaires avec des différentes valeurs. La transmission avoisine les 89 % quelque soit le pH de l'acide HCl utilisé.

IV.1.2.b. Pour l'acide nitrique :

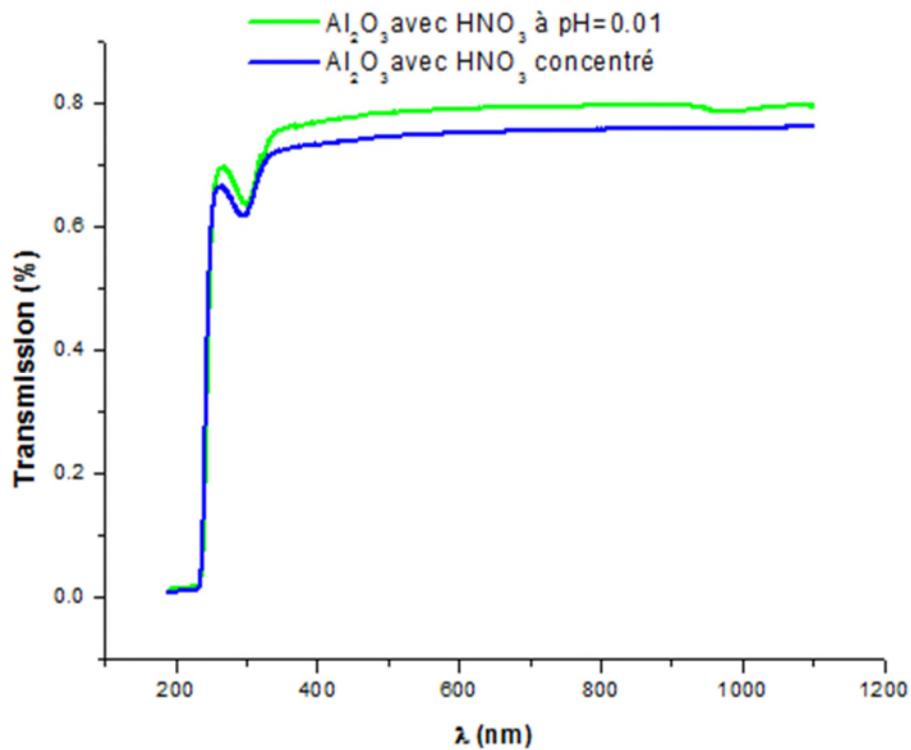


Figure IV.3 : Effet de pH pour HNO_3 sur la transmission optique

Comme dans le cas précédent, la figure IV.3 illustre l'effet de pH de l'acide nitrique sur la transmission optique des gels de l'alumine élaborés.

On remarque qu'aussi comme le cas de HCl, le pH de l'acide nitrique n'affecte pas considérablement la transmission optique qui avoisine les 78 %.

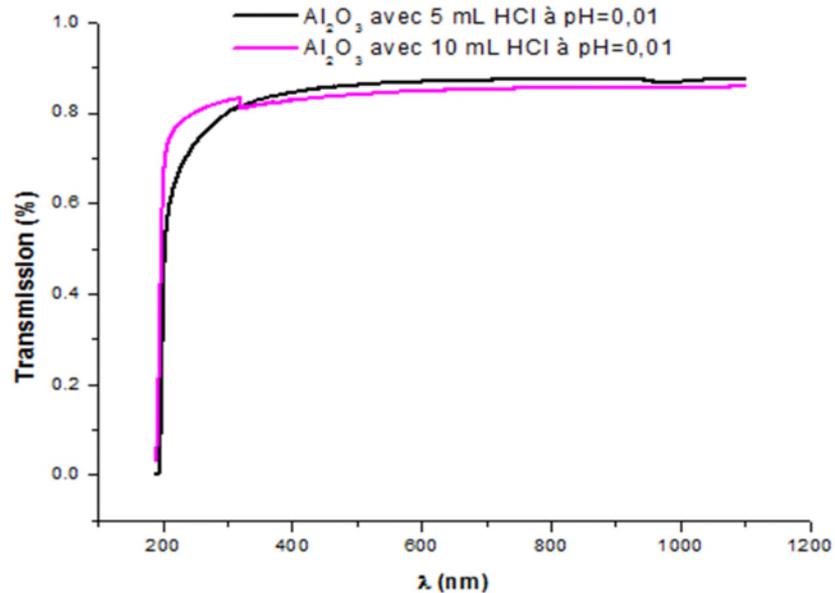
IV1.3. Effet de la quantité d'acide sur la transmission optique :**IV.1.3.a. Pour l'acide chlorhydrique :**

Figure IV.4 : Effet de la quantité d'acide pour HCl sur la transmission optique

L'étude de l'influence de la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée est résumée dans la figure IV.4. On constate qu'il y'a pas de changement dans l'allure des courbes peu importe la quantité d'acide ajoutée et la transmission optique est de l'ordre de 88 %.

IV.1.3.b. Pour l'acide nitrique :

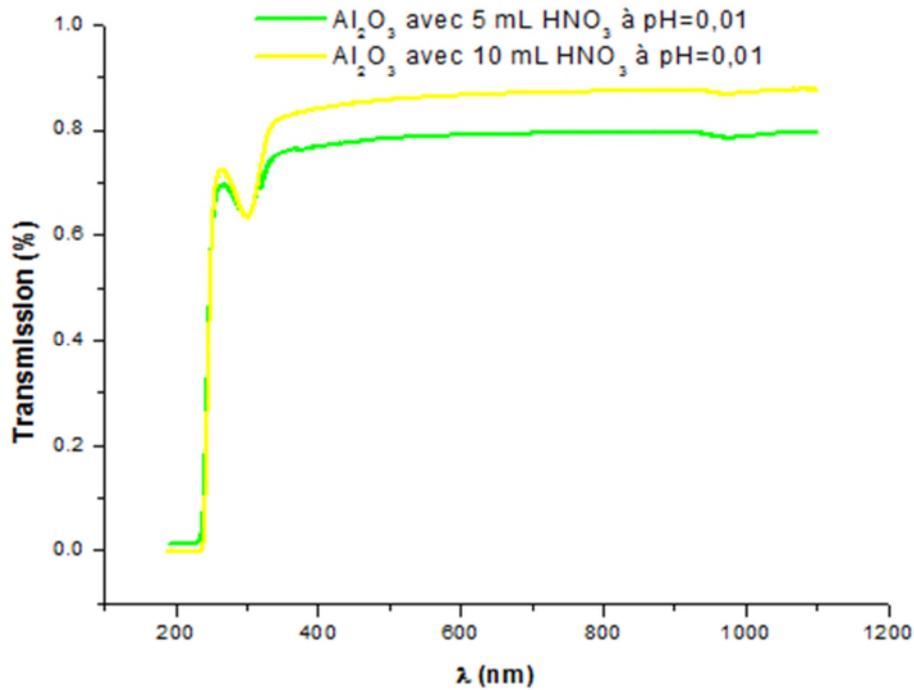


Figure IV.5 : Effet de la quantité d'acide pour HNO₃ sur la transmission optique

La figure IV.5 montre l'effet de la quantité HNO₃ sur la transmission optique. Il est clair que l'ajout de 10 mL d'acide permet d'avoir une transmission nettement supérieure qu'on a ajouté 5 mL qui sont respectivement de l'ordre de 90% et 80% respectivement.

La conclusion qu'on peut tirer de cette analyse est que la meilleure transmission est obtenue par ajout de HCl quelque soit la quantité ou la concentration ajoutée. Elle est de l'ordre de 90 %.

IV.2. Le gap optique

IV.2.1. Effet de la nature d'acide sur le gap optique :

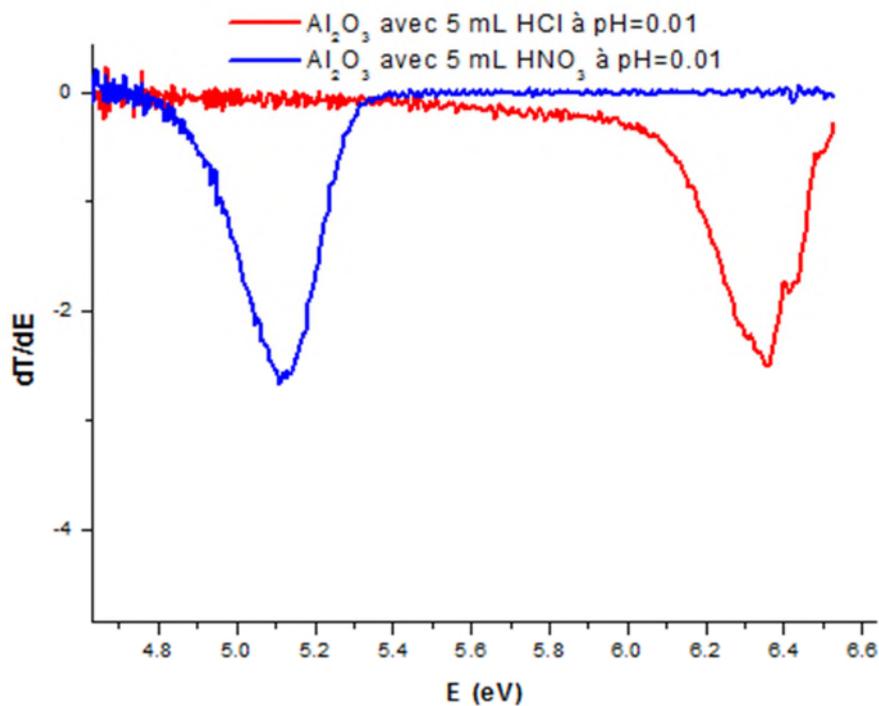


Figure IV.6 : Effet de la nature d'acide sur le gap optique

Pour étudier l'effet de la nature de l'acide ajouté sur le gap optique, nous avons choisi deux échantillons préparés par deux acides différents avec un pH identique. Les courbes de la figure IV.6 montrent que le gap de l'échantillon où on a utilisé HCl est supérieur à celui où HNO₃ a été utilisé. Le gap est équivalent à 5,1 eV dans de HNO₃ et 6,27 eV dans HCl.

IV.2.2. Effet de pH sur le gap optique :

IV.2.2.a. Pour l'acide chlorhydrique :

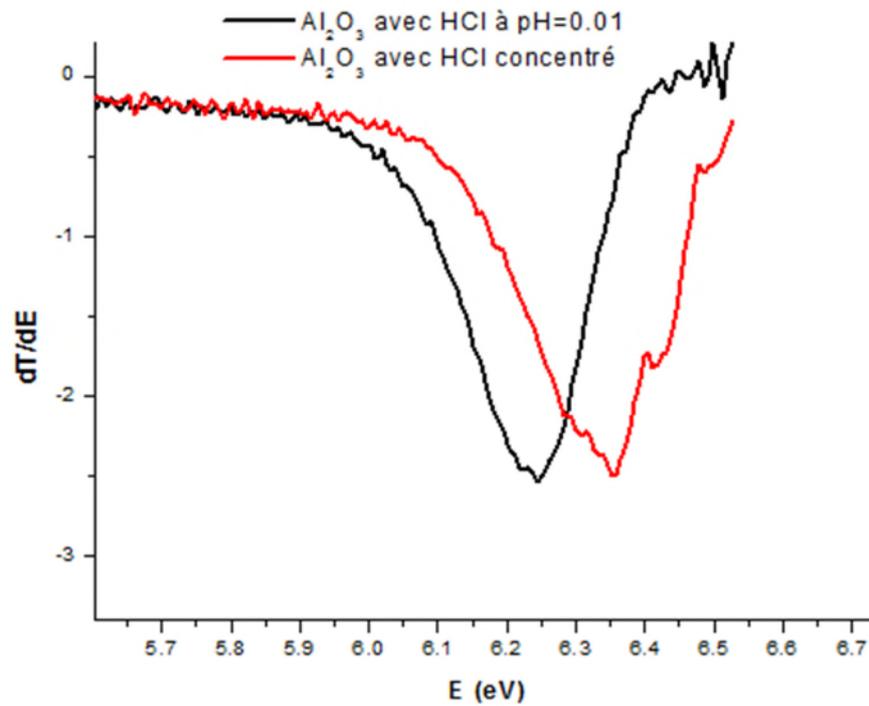


Figure IV.7 : Effet de pH pour HCl sur le gap optique

La figure IV.7 montre que l'acidité de milieu n'a pas d'effet majeur sur la valeur de gap optique des deux échantillons. Un déplacement de gap de 0,15 eV vers la droite dans le cas de HCl concentré.

IV.2.2.b. Pour l'acide nitrique :

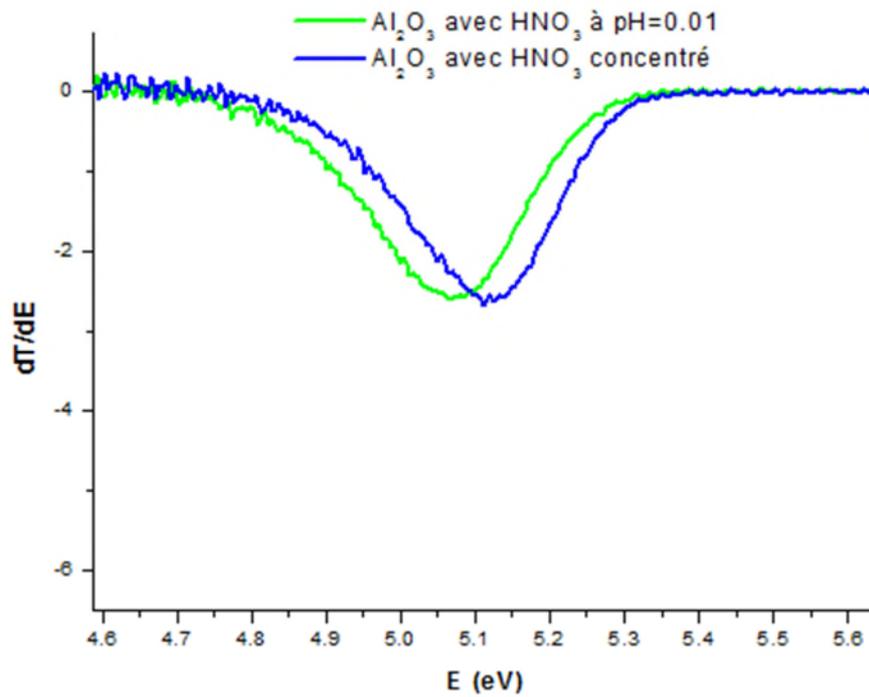


Figure IV.8 : Effet de pH pour HNO_3 sur le gap optique

L'acide HCl est remplacé par l'acide HNO_3 et la figure IV.8 présente les gaps dans les différents pH. Il est pratiquement observable que le pH de l'acide nitrique n'affecte pas le gap optique.

IV.2.3. Effet de la quantité d'acide sur le gap optique :

IV.2.3.a. Pour l'acide chlorhydrique :

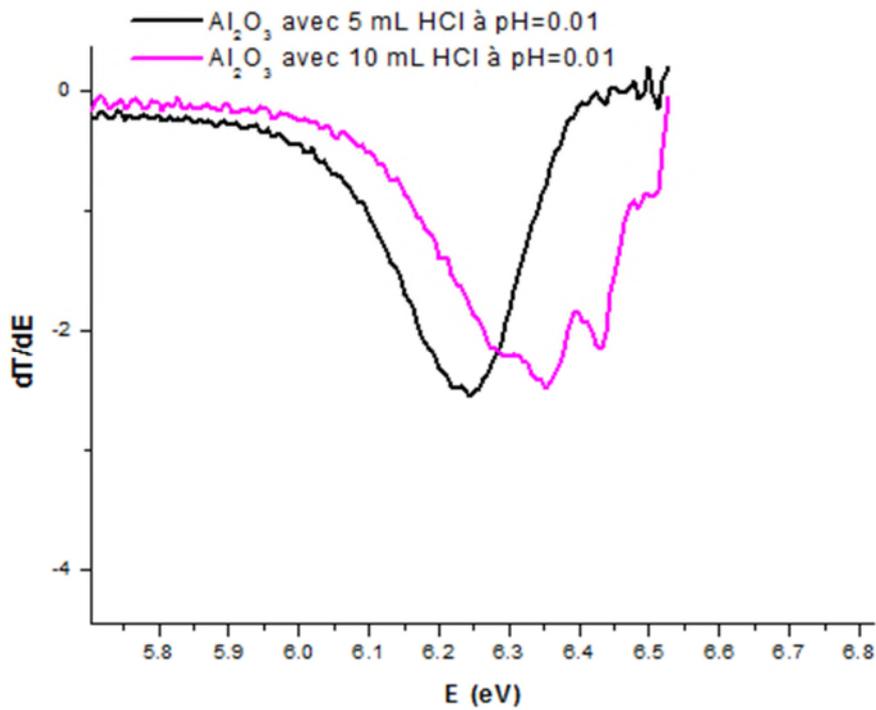


Figure IV.9 : Effet de la quantité d'acide pour HCl sur le gap optique

La quantité d'acide chlorhydrique ajoutée n'influe pas d'une façon importante et remarquable sur le gap optique de l'alumine élaboré comme le montre la figure IV.9 ci dessus.

IV.2.3.b. Pour l'acide nitrique :

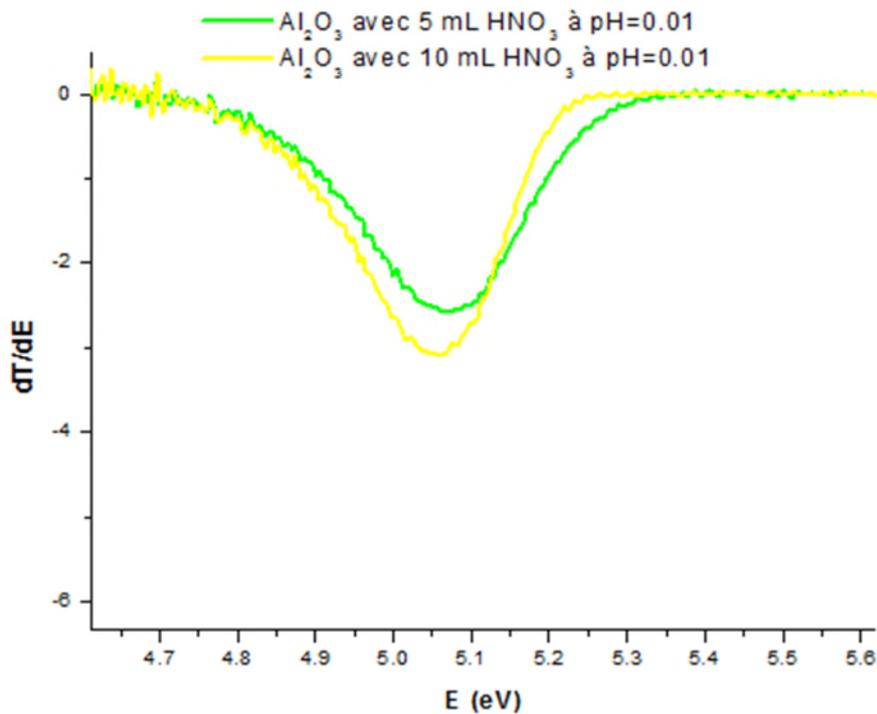


Figure IV.10 : Effet de la quantité d'acide pour HNO_3 sur le gap optique

Le cas où le HNO_3 est utilisé dans l'élaboration de nos échantillons, l'effet de la quantité d'acide ajoutée sur le gap optique est présenté sur la figure ci-dessus (figure IV.10). Les courbes ne diffèrent pas et aucune influence n'est remarquée.

Comme conclusion de l'étude du gap optique du gel de l'alumine élaboré avec différents acides, changement de pH et changement de volume de l'acide utilisé, on constate que le meilleur gap est obtenu avec l'acide chlorhydrique concentré qui est de l'ordre de 6,40 eV.

IV.3. Résultats d'analyse par FT-IR :

Pour mieux comprendre les spectres FT-IR obtenus, on a résumé dans le tableau IV.1 suivant les écarts types des valeurs d'absorbance ainsi que les types de liaison.

Tableau IV.1 : Les principales bandes caractéristiques des spectres des spectres infrarouge

Type de liaison	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
Al≡O-H [32-33]	3696,7	
	3622,5	
	914,5	
	3716	
H-O-H [32-33]	3450,4	
	1633,4	
Al-O [32-33]	968	
Al ₂ O ₃ [32-33]	3790-3774	
Al-O ₂ [32-33]	611	
C-H	1 260	Forte
	1 380	Faible
	2 870	moyenne à forte
	2 100	Faible
	2 190	très faible
O-H	3 610	
	3 200	Large
	3 500	
	3 000	Large
	1 560	Forte
	>3 000	faible à moyenne
	2 400	multiples bandes larges
C-X	1 000	
	1 100	deux fortes, bandes larges
	540	faible à moyenne
	500	moyenne à forte
	500	moyenne à forte

L'interprétation des résultats en spectromètre infrarouge se fait par lecture des spectres. Ces spectres ont une propriété fondamentale et définissent les liaisons entre les molécules.

IV.3.1. Spectres FT-IR de l' Al_2O_3 préparée par HNO_3

Les figures IV-11 à IV-13 montrent les spectres infrarouges de l'alumine préparée par l'acide nitrique à volume différent et à des pH différents aussi.

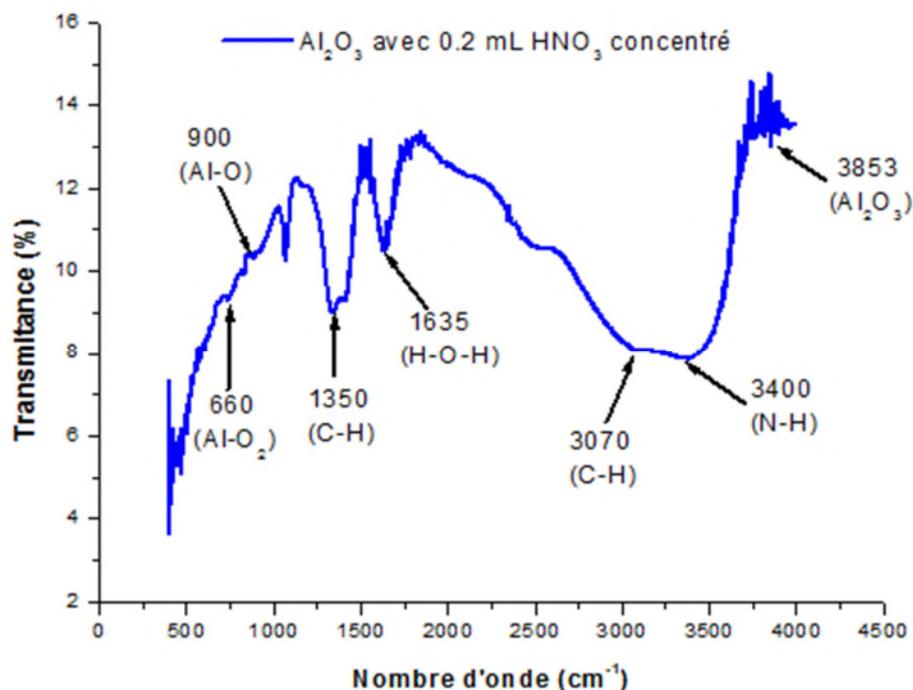


Figure IV.11: Spectre FT-IR de l'alumine avec 0,2 mL HNO_3 concentré

Les résultats obtenus pour le spectre FT-IR de l'alumine avec 0,2 mL HNO_3 avec un pH concentré, présenté dans la figure IV-11, sont comme sui

- **3853 cm^{-1}** : on remarque une bande de faible intensité correspond à la vibration de la molécule Al_2O_3 .
- Deux bandes intenses **3400** et **3070 cm^{-1}** attribuées respectivement aux vibrations de (N-H) et (C-H).
- Une bande de moyenne intensité est observée à **1635 cm^{-1}** correspond à la vibration de (H-O-H).
- Une bande moyenne observable vers **1350 cm^{-1}** , marquée par la vibration de groupe (C-H).
- A **900** et **660 cm^{-1}** une très faible intensité marquée respectivement par la vibration de (Al-O) et (Al-O₂).

La figure IV-12 montre le spectre infrarouge de l'alumine préparée avec un volume de 5 mL de HNO_3 avec un pH de 0,01.

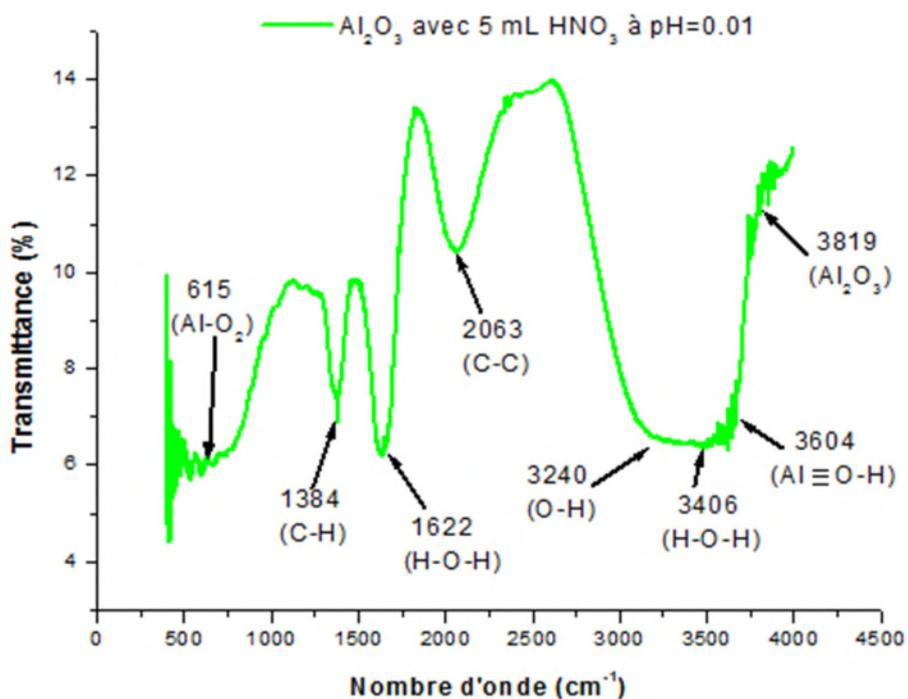


Figure IV.12 : Spectre FT-IR de l'alumine avec 5 mL HNO₃ à pH=0,01

- A **3819 cm⁻¹**, on remarque une bande de faible intensité correspond à la vibration de (Al₂O₃).
- Deux bandes intenses à **3604** et **3240 cm⁻¹** attribuée respectivement aux vibration des molécules (Al≡O-H) et (O-H).
- La vibration du groupe (H-O-H) est marqué par une bande intense à **3406** et **1622 cm⁻¹**.
- Une bande moyenne à **1384 cm⁻¹** marque la vibration de groupe (C-H).
- Une très faible bande à **615 cm⁻¹** marque la vibration de (Al-O₂).

La figure IV-13 montre le spectre infrarouge de l'alumine préparée avec un volume de 10 mL de HNO₃ avec un pH de 0,01.

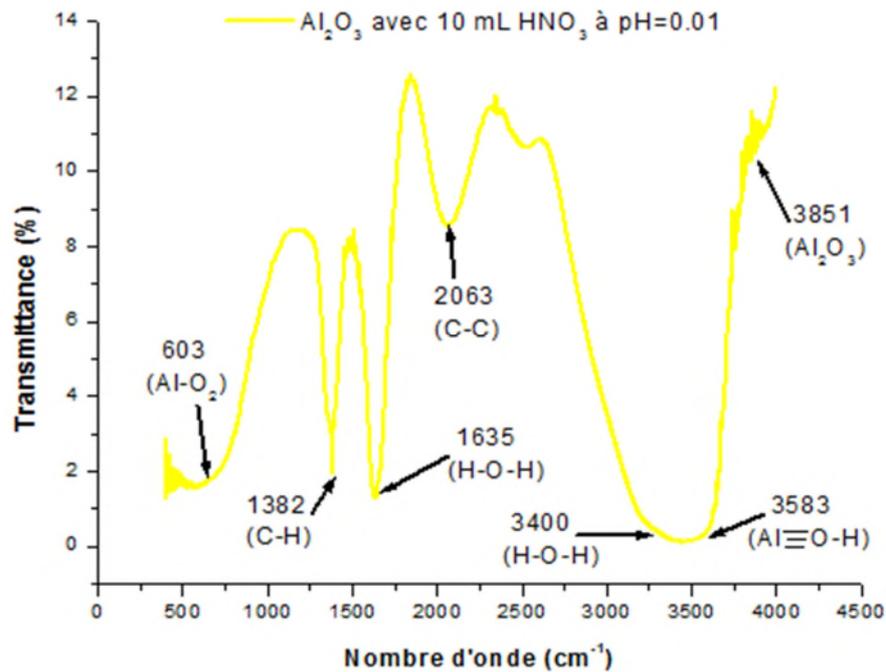


Figure IV.13 : Spectre FT-IR de l'alumine avec 10 mL HNO₃ à pH=0,01

- A **3851 cm⁻¹** on remarque une bande de faible intensité correspond à la vibration de (Al₂O₃).
- Une bande intense à **3583 cm⁻¹** attribuée à la vibration de la molécules (Al≡O-H).
- La vibration du groupe (H-O-H) est marqué par des bandes intense à **3400** et **1635 cm⁻¹**.
- Une bande intense à **1382 cm⁻¹** marque la vibration de groupe (C-H).
- Une très faible bande à **603 cm⁻¹** marque la vibration de (Al-O₂).

IV.3.2. Spectres FT-IR de l'Al₂O₃ préparée par HCl

Les figures IV-14 à IV-16 montrent les spectres infrarouges de l'alumine préparée par l'acide chlorhydrique à volume différent et à des pH différents aussi.

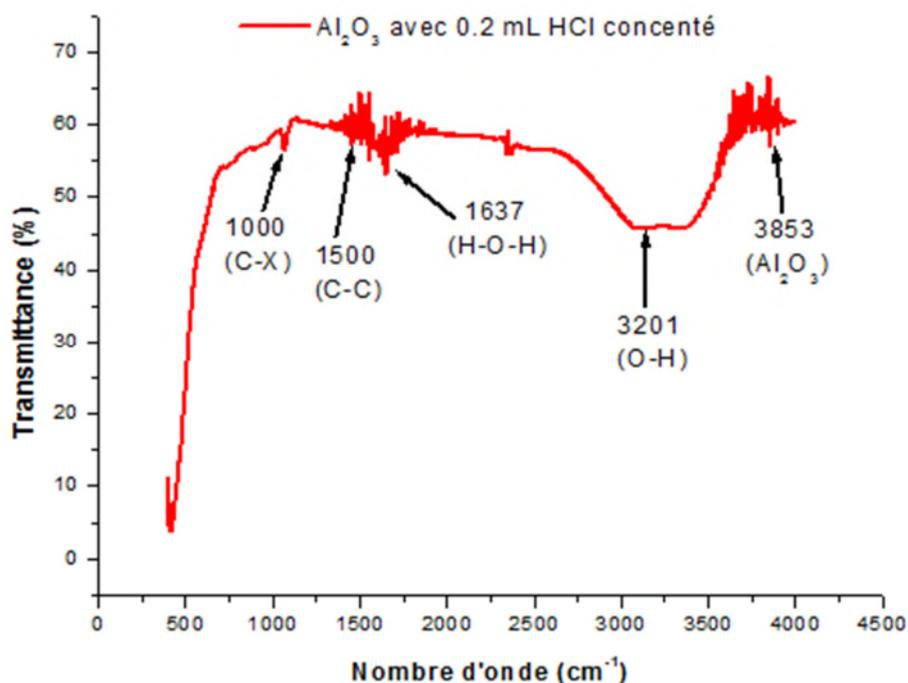


Figure IV.14 : Spectre FT-IR de l'alumine avec 0,2 mL HCl concentré

Les résultats obtenus pour le spectre FT-IR de l'alumine avec 0,2 mL HCl avec un pH concentré, présenté dans la figure IV-14 ci dessus, sont comme suit :

- **3853 cm^{-1}** est marqué par la vibration de la molécule (Al_2O_3).
- La vibration du groupe (O-H) est observée à **3201 cm^{-1}** par la présence d'une faible bande.
- Trois faibles bandes sont observées à **1637 , 1500 et 1000 cm^{-1}** attribuées respectivement aux vibrations des groupes (H-O-H), (C-C) et (C-X).

La figure IV-15 montre le spectre infrarouge de l'alumine préparée avec un volume de 10 mL de HCl avec un pH de 0,01.

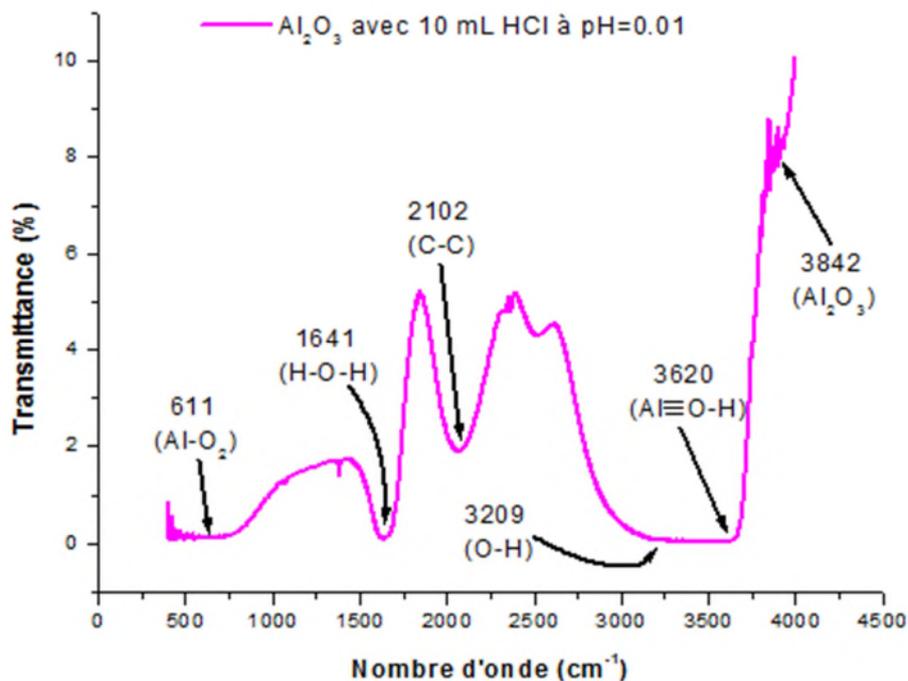


Figure IV.15 : Spectre FT-IR de l'alumine avec 10 mL HCl à pH=0.01

- **3842 cm⁻¹** on remarque une bande de faible intensité correspondre à la vibration de (Al₂O₃).
- La vibration de (Al≡O-H) et (O-H) sont observés respectivement à **3620** et **3209 cm⁻¹**.
- En remarque une bande d'intensité moyenne à **2102 cm⁻¹** attribuée a la vibration du groupe (C-C).
- Deux bandes de même intensité sont observées à **1641** et **611 cm⁻¹** qui correspondent respectivement à la vibration des groupes (H-O-H) et (Al-O₂).

La figure IV-16 montre le spectre infrarouge de l'alumine préparée avec un volume de 5 mL de HCl avec un pH de 0,01.

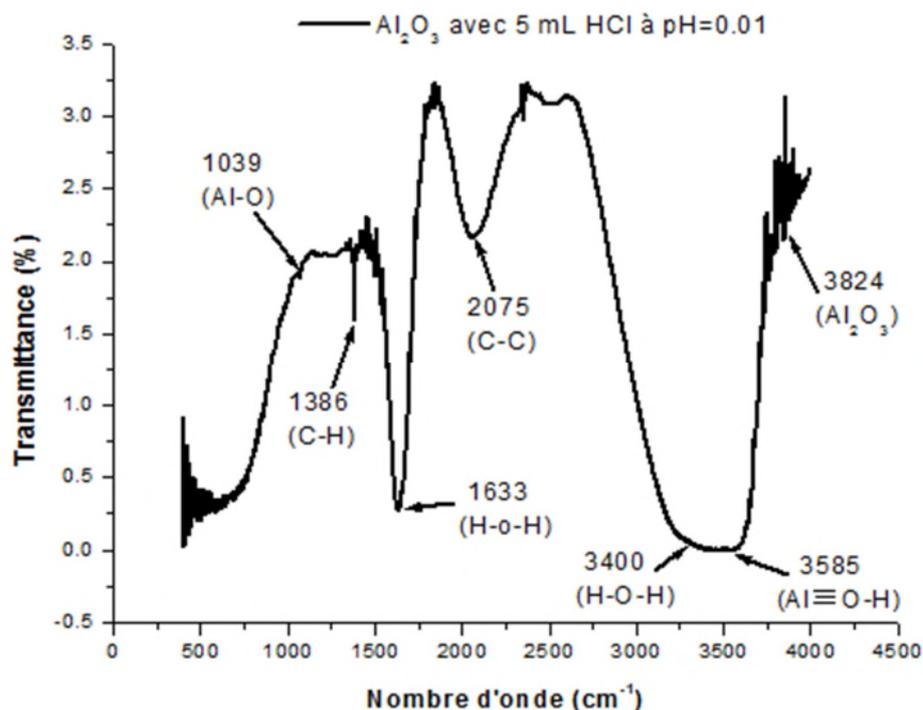


Figure IV.16 : spectre d'alumine avec 5 mL HCl à pH=0.1

- **3824 cm^{-1}** cette bande est liée à la vibration de (Al_2O_3).
- **3585 cm^{-1}** on remarque une bande moyenne correspond à la vibration de ($\text{Al}\equiv\text{O-H}$).
- **3400 et 1633 cm^{-1}** sont liés respectivement aux vibrations du groupe et (H-O-H).
- On observe une bande moyenne à **2075 cm^{-1}** qui correspond à la vibration du groupe (C-C).
- A **1386 cm^{-1}** on remarque une bande de faible intensité correspond à la vibration du groupe (C-H).
- Le groupe (Al-O) est marqué par une très faible bande à **1039 cm^{-1}** .

Comme conclusion de l'étude des spectres infrarouge du gel de l'alumine élaboré à base de l'isopropoxide d'aluminium, on observe la présence des liaisons caractéristique de l'aluminium et peut confirmer la formation de l'alumine.

Dans ce travail nous avons élaborés des gels d'alumine par voie sol-gel. Le produit final est obtenu à partir de l'isopropoxyde d'aluminium (précurseur), l'eau (solvant), l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique.

La préparation des solutions s'est faite à une température proche de l'ambiante par un mélange des produits chimiques cités auparavant, dans des proportions massiques et volumiques adéquates. Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Une quantité d'acide nitrique ou chlorhydrique avec un pH bien déterminé a été ajouté, puis le gel est vieilli à la température ambiante.

La caractérisation des gels obtenus à été faite par la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

La caractérisation des gels élaborés par spectrophotométrie UV-Visible a montré que tout les gels présentent une transmission optique supérieure à 80 % dans le visible et infrarouge et la meilleure transmission est obtenue en ajoutant le HCl.

En étudiant l'effet du pH, la quantité et la nature d'acide sur la transmission optique, on a remarqué qu'entre 190 et 320 nm le pH, la quantité et la nature d'acide influent sur la transmission optique, ce qui se traduit par le déplacement du gap.

Le gap optique est aussi mesuré pour les différents gels préparés et le plus élevé est obtenu pour l'alumine préparée à base de l'acide HCl.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a confirmé la formation de l' Al_2O_3 dans tout nos échantillons analysés par la formation des liaisons moléculaires caractéristiques à base de Aluminium.

Néanmoins, pour la suite des études, il sera intéressant et judicieux de compléter ce travail avec d'autres techniques de caractérisations afin de vérifier l'effet du pH, la quantité et la nature d'acide sur les différents propriétés.

- [1] : Pierre BURTIN, "Transformation des alumines transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines", Thèse doctorat St-Etienne.
- [2] : W.H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", 1970.
- [3] : J.M. Cowley, - Acta Cryst., 1953, 2" 846-53.
- [4] : M.M. ŞOVAR, " Du tri-isopropoxyde aux oxyde d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : Procédé composition et propriété des revêtements obtenus ", Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse.
- [5] : Nicolas Salles, " Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes", Thèse doctorat, université de Bourgogne. of the International Primary Aluminium Institute".
- [6] : I.P.A.I. Technical Note n01, 1980, Edited by C.E. Ransley, "environnemental Committee
- [7] : C.R.A. Caltow, R. James, W.C. Mackrodt, R.F. Stewart, Phys. Rev. B, 1982, 25(2), 1006-26.
- [8] : T.J. Turner, J.H. Crawford Jr, Solide State Commun., 1975, 17, 167-9.
- [9] : B.J. Jeffries, J.D. Brewer, G.P. Summers, Phys. Rev. B, 1981, 24(10), 6074-82.
- [10] : R. H. French. Electronic band structure of Al₂O₃, with comparaison to AlON and AlN. J. Am. Ceram. Soc., 73(3) :477-489, 1990.
- [11] : C.-K. Lee, E. Cho, H.-S. Lee, K. S. Seol, and S. Han. Comparative study of electronic structure and dielectric properties of alumina polymorphs by firstprinciple methods. Phys. Rev. B, 76 :245110, 2007.
- [12] : S.-D. Mo and W. Y. Ching. Electronic and optical properties of θ -Al₂O₃ and comparison to α -Al₂O₃. Phys. Rev. B, 57(24) :15219, 1998.
- [13] : B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, and B. I. Lundqvist. Elastic and optical properties of α - and κ -Al₂O₃. Phys. Rev. B, 59(20) :12777, 1999.
- [14] : <http://aluminium.hot.lu/alumine>.
- [15] : <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/F/Alumine.HTML>.
- [16] : <http://www.ceramic-center.com/alumine.php>.
- [17] : Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [18] : S. Manakh, "Contribution à l'étude des propriétés des films ZnO ", thèse magister, université de Constantine (2010).

- [19] : I.Kheldi, "Epoxydation catalytique du cyclohexéne par 2 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ", mémoire magistère, université Abou Bekr Belkaid - Telemcen (2008).
- [20] : Cahier-techno-sol-gel. [Hppt://recherche-technologie.wallonie.be](http://recherche-technologie.wallonie.be).
- [21] : N. Bettahar, "Synthèse par voie sol-gel et caractérisation physique de BaTiO_3 ", thèse de magistère, université Ibn Khaldoun – tiaret (2006).
- [22] : C. J. Brinker and G. W. Scherer; Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- [23] : R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; Hydrolysis of ethyl silicate, J. Am. Chem. Soc. (1950) 72; 5705-5712.
- [24] : BRINKER (C.J.). "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure". J. Non-Cryst. Solids, 100, p. 31-51 (1988).
- [25] : V. Meiffren, "Développement de nouveaux revêtements anticorrosion sur alliage de Zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faible solvanté", thèse doctorat, université Paul Sabatier – Toulouse III (2011).
- [26] : J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [27] : Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [28] : dossier technique : le procédé sol gel.
- [29] : F.AKHLAGHIAN and All, Comparison of Sol- Gel Methods for Washcoating Metallic Substrates, Transaction C: Chemistry and chemical engineering, Vol 17, No, 2, pp 191-197, Sharif university of Technology.December2010.
- [30] : Hannane Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [31] : Chelouche Azeddine, "élaboration des nano-composites ZnSe/SILICE , ZnO/SILICE , ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène . Caractérisation structurale et optique", thèse de doctorat, Constantine (2007).
- [32] : Bull. Mater. "Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR " Sci., Vol. 30, No. 3, June 2007, pp. 235–238.
- [33] : H. Knözinger and All, "Enhanced surface acidity in mixed alumina–silicas: a low-temperature FTIR study "Applied Catalysis A: General 196 (2000) 247–260

Résumé

Des gels d'alumine ont été élaborés par la voie sol-gel, qui est une méthode très simple, moins coûteuse, efficace et opérante à des températures ambiantes. Le gel d'alumine a été préparé à base du précurseur de l'isopropoxyde l'aluminium. Quelques gouttes d'HCl ou de HNO₃ ont été ajoutées pour favoriser les réactions de condensation. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par l'UV-Visible et le FT-IR.

Les spectres de transmission optique ont montré que la meilleure transmission est obtenue par ajout de HCl quelque soit la quantité ou la concentration ajoutée. Elle est de l'ordre de 90 %. Le gap optique du gel de l'alumine élaboré par changement d'acide, variation de pH et changement de volume de l'acide utilisé est de l'ordre de 6,40 eV pour l'acide chlorhydrique concentré. Finalement, la formation de l'Al₂O₃ est confirmée par le FT-IR où des bandes caractéristiques de l'Al sont présentes.

Abstract

Alumina gels have been synthesized by the sol-gel route, which is a very simple, cheaper, efficient and operative method at ambient temperatures. The alumina gel was prepared using aluminum isopropoxide. A few drops of HCl or HNO₃ were added to promote condensation reactions. The samples obtained were characterized by UV-Visible and FT-IR.

The optical transmission spectra showed that the best transmission is obtained by adding HCl whatever the quantity or concentration added. It is of the order of 90%. The optical gap of the alumina gel produced by acid change, pH variation and volume change of the acid used is of the order of 6.40 eV for concentrated hydrochloric acid. Finally, formation of Al₂O₃ is confirmed by FT-IR where bands characteristic of Al are present.

Sommaire

Introduction
générale

Chapitre I :
Généralités sur
l'alumine

Chapitre II :
Le sol-gel

Chapitre III :
Elaboration et
techniques de
caractérisation

Chapitre IV :
Résultats et
discussion

*Conclusion
générale*

*Références
bibliographiques*