



Mémoire de Master

Présenté par :

BENIDIRI Bahia

ALILAT Slilouane

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels de TiO₂ élaborés dans l'éthanol supercritique.

Soutenu le :28 juin 2016

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
HAMMICHE Laid	Mines	Président
CHELOUCHE Azeddine	Technologie	Examineur
BOUKEROUI Abdelhamid	Chimie	Examineur
DJOUADI Djamel	Technologie	Encadreur
CHELBI Samir	Chimie	Invité

2015-2016

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de laboratoire de Génie de l'environnement de Université Abderrahmane Mira-Bejaia.

En premier lieu on remercie l'Eternel Dieu le tout puissant, et on adresse nos remerciements, notre respect et notre admiration à notre promoteur le professeur D-Djouadi et Son doctorant monsieur S-Chelbi et on tient à leurs exprimer nos gratitudes de nous avoir gracieusement fait bénéficier, tout le long de ce travail, de leurs précieuses compétences et leurs connaissances.

Un merci particulier à nos parents et nos famille pour leurs soutiens durant toutes nos études, et c'est avec émotion qu'on tient à remercier tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dieu bénisse tout le monde

Merci

Dédicaces :

Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce modeste travail voit le jour.

Puis je dédie ce travail

Aux deux personnes les plus chères :

« Mon père et ma mère »

A mon cher ami « Nabil »

A mes chers frères et sœurs

A toutes mes amies surtout «les filles de Dabouhou »

BENIDIRI BAHIA

Dédicaces

Je dédie ce travail premièrement à :

Ma chère maman et cher papa qui m'ont encouragé et soutenu durant cette épreuve et durant toutes mes études et pour leur présence sans cesse et immense apport pour mon avancement.

Mes frères Sirem et Walid et ma sœur thafath

Toutes mes copines.

Et je dédie ce travail aussi à toutes les personnes que j'ai connues et celles pas encore.

Alifat Slilouane

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I: Revue bibliographique	
I-1- Le dioxyde de Titane	3
I-2 -Les phases de TiO₂	3
I-3-Stabilité des phases cristallines	4
I-4-Diagramme d'équilibre de Titane –Oxygène	6
I-5 -Propriétés de TiO₂	6
I-5-1-Propriétés thermodynamiques et physiques	6
I-5-2-Propriétés pigmentaires	7
I-5-3-Propriétés catalytiques et la photo-activité de TiO₂	8
I-5-4 -Propriétés Optiques et électroniques de TiO₂	10
I-6-Les application du TiO₂	10
I-6-1-Photo catalyse hétérogène	10
I-6-2-Photochimie	11
I-6-3-L'optique	11
I-7-Les principaux Avantages de TiO₂	11
I-8-Les méthodes d'élaboration de TiO₂	11
I-9-Le procédé Sol-Gel	12
I-9-1-Historique et définition	12
I-9-2- Les étapes et les différentes voies de la préparation sol-gel	13
I-9-3-Mécanisme et réactions de base du procédé Sol-Gel	15

Sommaire

I-9-3-1-L'Hydrolyse	15
I-9-3-2-La polymérisation	16
I-9-3-2-1- La polycondensation	16
I-9-3-2-1-A L'Oxolation	17
I-9-3-2-1-B L'Alcoxolation	18
I-9-3-2-2-La polymérisation par coordination	18
I-9-3-2-2-A L'Alcoolation	18
I-9-3-2-2-B L'Olation	18
I-9-4-Le séchage	19
I-9-4 A- Le séchage Conventionnel	19
I-9-4 B- Le séchage Supercritique	19
I-9-5-Mécanisme de formation d'aérogel et ces propriétés	21
I-9-6- La transition Sol-Gel.....	22
I-9-7-Vieillessement des Gels.....	23
I-9-8-Paramètres influents sur les cinétiques des réactions	23
I-9-8-A- La température.....	23
I-9-8-B-Le pH:	23
I-9-8-C -Le choix de l'alcoxyde et sa concentration	24
I-9-8-D-Le solvant:	24
I-9-8-E-La quantité de l'eau ou alcool:	25
I-9-9-Les applications de procédé Sol- Gel	25
I-9-10- les avantages de procédé Sol-Gel	26
I-9-11-Inconvénients de procédé Sol-Gel	26

Chapitre II : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

II-3-Procédé expérimental	27
II-3-1- Protocole de synthèse	27

Sommaire

II-3-2-Variation des paramètres P et T dans l'autoclave	27
II-3-4- Recuit des échantillons	28
II-1-Caractéristiques des réactifs chimiques et matériels utilisés.....	29
II-1-A- Les réactifs.....	29
II-1-B- matériel	30
II-3-3-Mécanismes réactionnels.....	31
II-2-Techniques de caractérisation	33
II-2-1- Diffraction des rayons X (DRX)	33
II-2-2-Microscopie électronique (MEB)	35
II-2-3- Spectroscopie infrarouge de fourrier (FTIR).....	36
II-2-4-Absorption Optique « UV-Visible	37
II-2-5-Analyse BET	38

Chapitre III :Résultats et discussions

III-5- BET.....	39
III-1-Diffraction des rayons X.....	41
III-2- Le MEB	49
III-3-Spectroscopie IR.....	51
III- 4- UV-visible	51

Conclusion générale

La liste des figures

La liste des tableaux

Références et bibliographie

Introduction générale

Introduction Générale

La synthèse des matériaux à une échelle nanométrique ouvre de nombreuses perspectives en raison des particularités de ces nano-objets. L'oxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photocatalytique. Plusieurs recherches ont été consacrées ces dernières années au développement de photocatalyseurs à base de dioxyde de titane en raison de sa haute activité photocatalytique dans le traitement des eaux usées. Les particules de TiO_2 sont reconnues comme étant chimiquement très stables et fortement actives pour dégrader les composés organiques. Cette intéressante application de photocatalyse sous rayonnement UV-visible est très prometteuse et constitue l'un des plus vastes domaines réservés par la communauté scientifique à l'étude de dioxyde de titane.

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs variétés cristallographiques mais seules les formes anatase et rutile sont très répandues aussi bien dans la nature que dans le domaine industriel. Le dioxyde de titane est alors employé comme charge dans la fabrication de peintures, céramiques, réfractaires, caoutchoucs, papiers, textiles et matières plastiques. Par ailleurs, l'anatase, dont la surface spécifique peut être beaucoup plus élevée que celle du rutile, sert de support de catalyseurs et même de catalyseur de certaines réactions chimiques (déshydrogénation, déshydratation, oxydation).

Le rutile est la seule phase du dioxyde de titane qui soit thermodynamiquement stable à haute température. La température à laquelle débute la transformation anatase-rutile varie de 400 à 1100°C selon le procédé de fabrication et le grand nombre de facteurs qui influent sur cette transformation comme le degré initial de cristallisation de l'anatase, la taille des grains, la surface spécifique initiale, le mode de préparation, la présence d'éléments étrangers dans le cristal.....etc.

Dans ce travail des poudres nanométriques de l'oxyde de titane ont été élaborées par un procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol que nous avons utilisé comme co-solvant. Les aérogels élaborés ont fait l'objet de recuit thermique à des différentes températures (500, 800 et 1000 °C). L'effet du recuit sur la transformation anatase-rutile des aérogels élaborés dans l'éthanol supercritique est l'objectif principal de notre travail.

Le mémoire de Master est composé d'une introduction générale, 3 chapitres, une conclusion et une liste de références bibliographiques.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur le TiO_2 (propriétés et applications) et sur le procédé sol-gel utilisé, le séchage supercritique, la transition anatase-rutile, etc.

Dans le deuxième chapitre ont été présentées les techniques de caractérisation employées ainsi que le mode opératoire suivi pour l'élaboration des aérogels de TiO_2 . En plus, les différents mécanismes réactionnels possibles dans les réactions de synthèse de la poudre de TiO_2 ont été décrits.

Introduction Générale

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus, les discussions et les interprétations scientifiques de ces résultats. L'étude de l'effet de la température du recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des aérogels de dioxyde de titane élaboré dans l'éthanol supercritique a été aussi donnée.

Enfin, on termine avec une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I :
Revue
Bibliographique

Chapitre I

Revue Bibliographique

I-1 Le dioxyde de Titane :

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par le britannique William Gregor. A partir des minerais trouvés dans les sables du fleuve Helford à Mannaccan, il a pu séparer à l'aide d'un aimant un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (c'est-à-dire ilménite). Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentrée et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. Cette poudre est le premier dioxyde de titane impur qui est composé de deux anions oxyde ($2O^{2-}$) et d'un cation métallique Ti^{4+} . Le TiO_2 est un oxyde semi-conducteur qui possède des propriétés physico-chimiques et photo catalytiques très intéressantes. Il est l'un des photocatalyseurs les plus utilisés et ceci est grâce aux avantages considérables que présente ce composé :

- Il est stable, insoluble dans l'eau, peu onéreux, moins toxique,
- C'est le photocatalyseur le plus efficace ;
- Il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante
- L'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

I-2-Les phases principales de TiO_2 :

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la figure 1 :

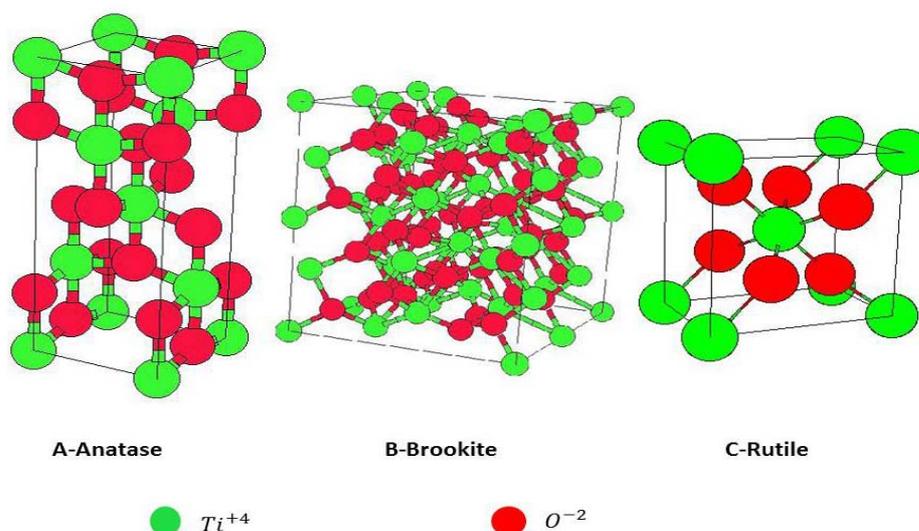


Figure 1 : Structures cristallographiques de TiO_2

Seules le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO_2 . Ces 2 phases l'anatase et le rutile sont les seuls qui présentent un intérêt technologique. La structure de ces 2 phases est tétragonale. Dans ces deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Le TiO_2 possède une bande interdite de 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile [1].

I-3- Stabilité des phases cristallines :

Dans les conditions standards, le rutile est la phase la plus stable du point de vue thermodynamique. Quand les cristaux sont de taille nanométrique (inférieur à 11 nm), la phase anatase est la plus stable, entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et enfin, pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est la phase la plus stable. Des études ont montré que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande (moins négative) que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. On représente sur la figure 2, l'évolution de l'enthalpie de formation en fonction de la taille des cristallites. [2 ,3]

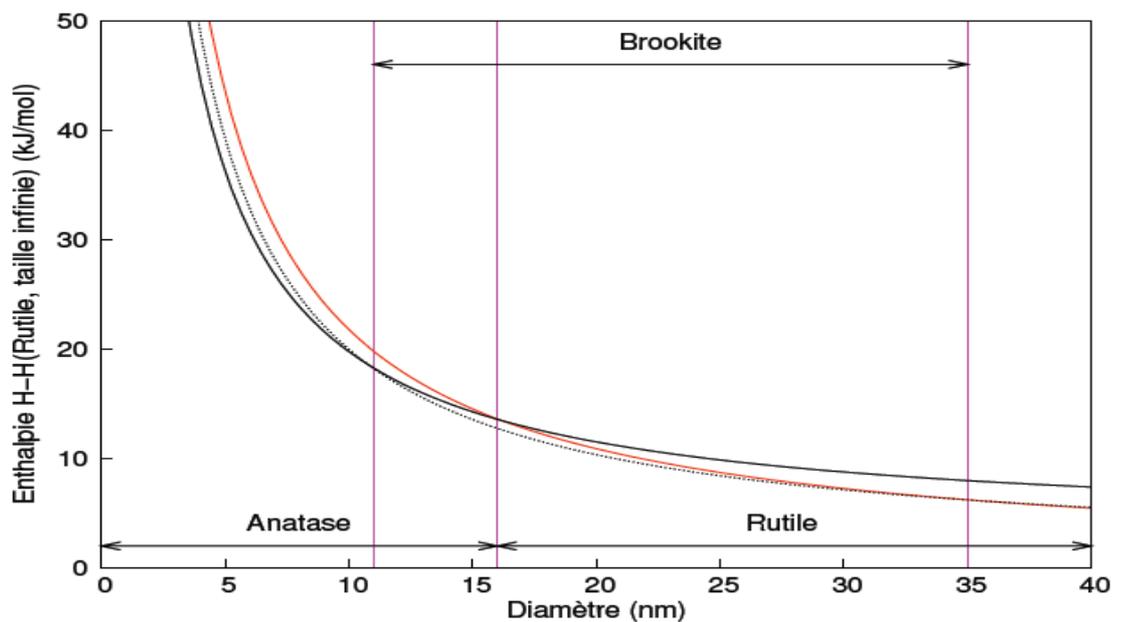


Figure 2 : Evolution de l'enthalpie : Anatase (trait gras), rutile (rouge) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nano cristaux [2,3].

Les traits verticaux correspondent à la transition Brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition Brookite-rutile à 35 nm.

La phase anatase est stable jusqu'à une taille de 15 nm pour une surface hydratée alors que pour un nano cristal d'anatase avec une surface sans molécules d'eau ou groupes hydroxyles adsorbés à la surface, cette taille critique passe à 9,6 nm. La taille de 15nm prédite par Bernard correspond aux tailles expérimentales (16 nm) et calculées (14 nm) par Benfeld, précédemment. La figure 3 illustre la stabilité thermodynamique des phases anatase et rutile donnée par Barnard et al [4].

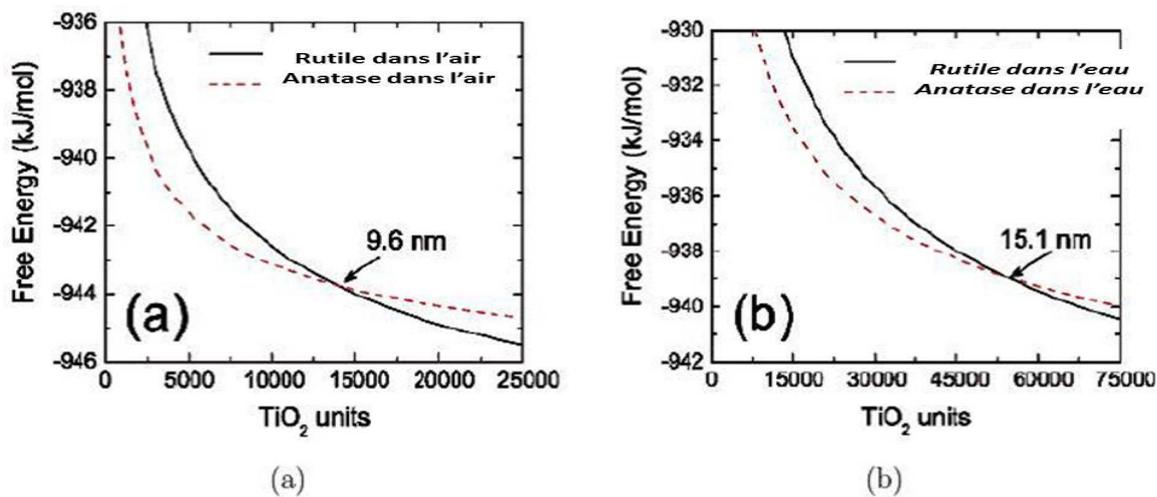


Figure3: Stabilité thermodynamique des phases TiO₂ anatase et rutile (a) pour une surface propre et (b) pour une surface obtenue par modélisation d'après Barnard [4]

La transition anatase-rutile a lieu pour une taille de 22,7 nm pour une surface acide et 7 nm pour une surface basique. Ce résultat expliquerait pourquoi la synthèse de nano-cristaux de TiO₂ anatase serait favorisée en milieu acide. Cependant, il est possible d'obtenir une phase anatase métastable dont la taille des cristaux est supérieure à 16 nm : la formation de l'anatase à partir du précurseur doit être plus rapide que la formation du rutile à une température donnée. Donc, la transition anatase-rutile dépend de la taille des cristaux et de leur état de surface. [6,7]

I-4 Diagramme d'équilibre de titane –oxygène :

La figure 4 montre la variation de la stœchiométrie (rapport O/Ti) en fonction de la température. Ce diagramme de phase montre que le rutile est la structure la plus stable dans un domaine de température inférieur à 1870°C, qui est la température de fusion de TiO₂. Cependant la structure anatase disparaît à une température supérieure à 700°C suite à une transformation irréversible anatase-

rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700 °C tout dépend du type et de la teneur en impuretés dans le TiO_2 . Quand la stœchiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2, nous trouvons les phases suivantes : Ti , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ et TiO_2 (figure 4).

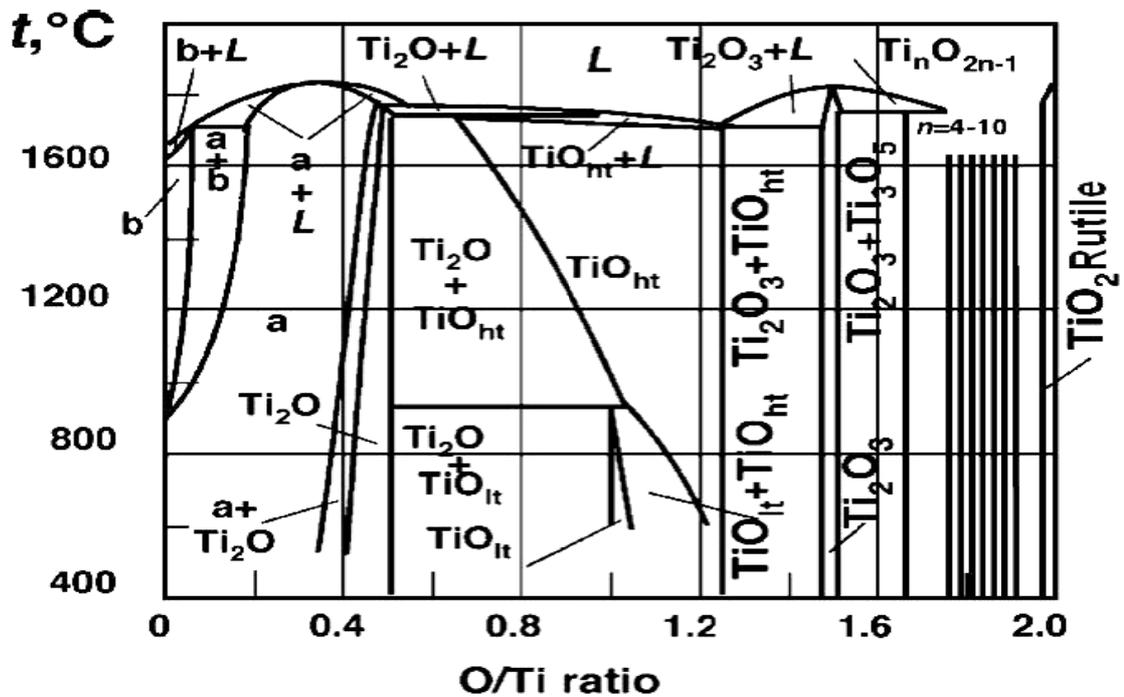


Figure 4: Diagramme d'équilibre titane-oxygène [8]

I-5-Propriétés de TiO_2 :

I-5-1 Propriétés thermodynamiques et physiques de 3 phases principales de TiO_2 :

Les différentes propriétés physiques et thermodynamiques des 3 principales phases du dioxyde de titane (anatase, rutile et brookite) sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des 3 phases de TiO₂ [9]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système	<i>Tétragonale</i>	<i>Tétragonale</i>	<i>Orthorhombique</i>
Groupe spatiale	<i>P42/mnm</i>	<i>141/amd</i>	<i>Pcab</i>
Nombre de TiO ₂ par maille	2	4	8
Paramètre de maille (Å)	<i>a = 4,594</i> <i>c = 2,958</i>	<i>a = 3,785</i> <i>c = 9,514</i>	<i>a = 9,184</i> <i>b = 5,447</i> <i>c = 5,145</i>
Rayon atomique (Å)	<i>r (Ti⁴⁺) = 0,605</i> <i>r(O²⁻) = 1,36</i>	<i>r (Ti⁴⁺) = 0,605</i> <i>r(O²⁻) = 1,36</i>	<i>r(Ti⁴⁺) = 0,605</i> <i>r(O²⁻) = 1,36</i>
d (Ti ⁴⁺ - O ²⁻) (Å)	<i>1,95 – 1,99</i>	<i>1,93 – 1,98</i>	<i>1,86 – 2,04</i>
Coordinance	<i>[Ti⁴⁺] = 6</i> <i>[O²⁻] = 3</i>	<i>[Ti⁴⁺] = 6</i> <i>[O²⁻] = 3</i>	<i>[Ti⁴⁺] = 6</i> <i>[O²⁻] = 3</i>
Compacité	<i>0,705</i>	<i>0,645</i>	<i>0,655</i>
Masse volumique (g/cm ³)	<i>4,24</i>	<i>3,89</i>	<i>4,12</i>
Dureté (Mois)	<i>6 – 6,5</i>	<i>5,5 – 6,0</i>	<i>5,5 – 6,0</i>
Enthalpie de formation Δ _f H° (298,15K) (kJ.mol)	<i>-944,50±0,96</i>	<i>-939,27±1,26</i>	<i>-941,00</i>
Entropies de formation Δ _f S° (298,15K)(kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	<i>50,37±0,21</i>	<i>49,95±0,42</i>	–

I-5-2 Propriétés pigmentaires :

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures. Le TiO₂ en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure5) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction élevé dans le visible, ce qui résulte d'une forte absorption dans l'UV (Cramer-Koenig). La relation empirique de Gladstone-Dale relie **n** à la densité massique **ρ** du TiO₂ selon l'équation :

$$n = 1 + 0,4\rho$$

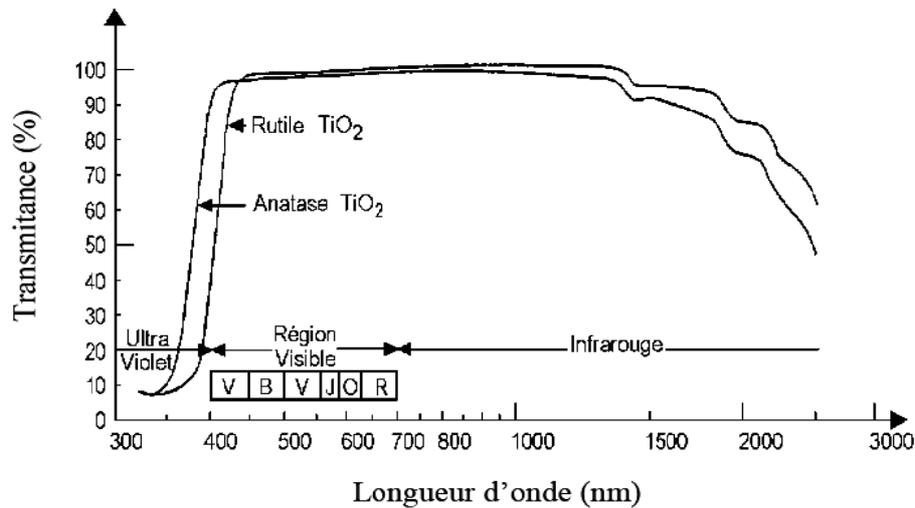


Figure 5 :transmittance du dioxyde de titane [31]

I-5-3 Propriétés catalytiques et la photoactivité de TiO₂

Quand le TiO₂ est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la Largeur de la bande interdite .Il ya absorption de ces photons et création dans le matériau de paires électron-trous qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction (BC) et en trous dans la bande de valence (BV) c'est le phénomène de photoactivité[28].

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs.

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène ; il se fait en 5 étapes :

- 1- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur.
- 2- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
- 3- Réaction sur la surface de la phase adsorbée.
- 4-Désorption des produits.
- 5- Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Sur la figure 6 on montre le domaine spectral où le dioxyde de titane est photoactif.

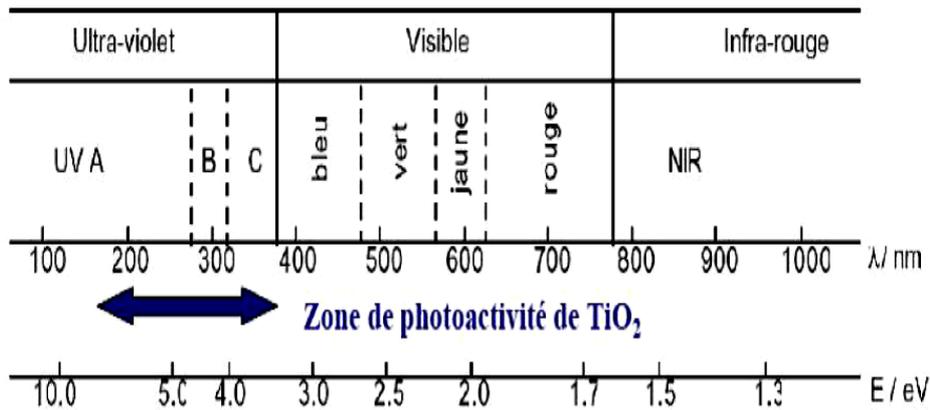


Figure 6 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂ [10]

Seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible. Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO₂. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite.

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur de TiO₂(figure7). Le semi-conducteur TiO₂ a pour effet le passage d'un électron de BV vers BC et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives :un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence [11].

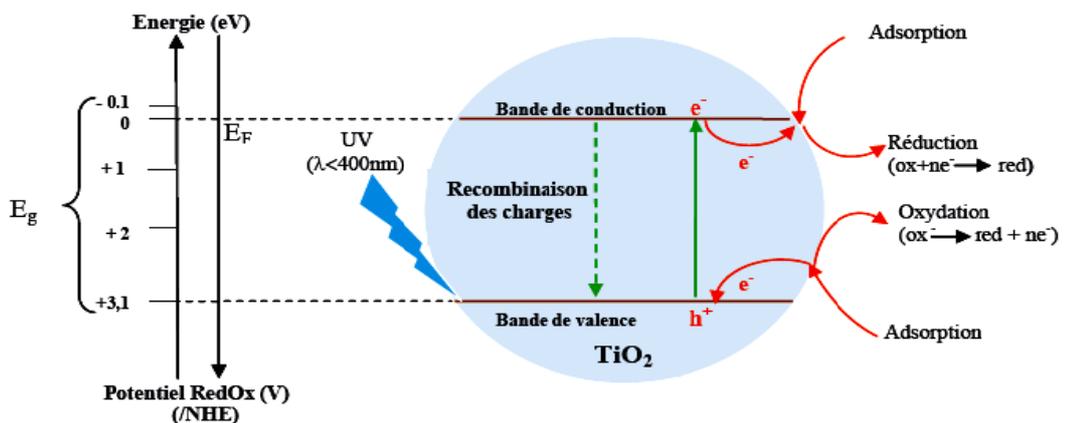


Figure 7: Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO₂ [11].

I-5-4 Propriétés optiques et électroniques de TiO₂ :

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase possède une bande interdite (gap) de 3.23 (384nm) et sous forme rutile un gap de 3.02 (411nm). Pour ces trois formes cristallines de TiO₂ la BV est formée par recouvrement des orbitales *eg* du titane et *2p* de l'oxygène (figure 10). La BC est, quant à elle, formée par les orbitales *e_g* et *t_{2g}* du titane. La largeur du gap à l'origine de l'absorption varie selon la phase considérée. La construction des orbitales moléculaires se fait à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées sont continues (figure 8) représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [12].

Le TiO₂ anatase est un semi-conducteur à gap indirect. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du gap. Il est donc nécessaire de mesurer l'absorption de TiO₂ sur des solutions concentrées afin de diminuer l'erreur sur la mesure.

Une limitation de cette méthode est que TiO₂ a un indice de réfraction important : 2,55 pour l'anatase à 590 nm.

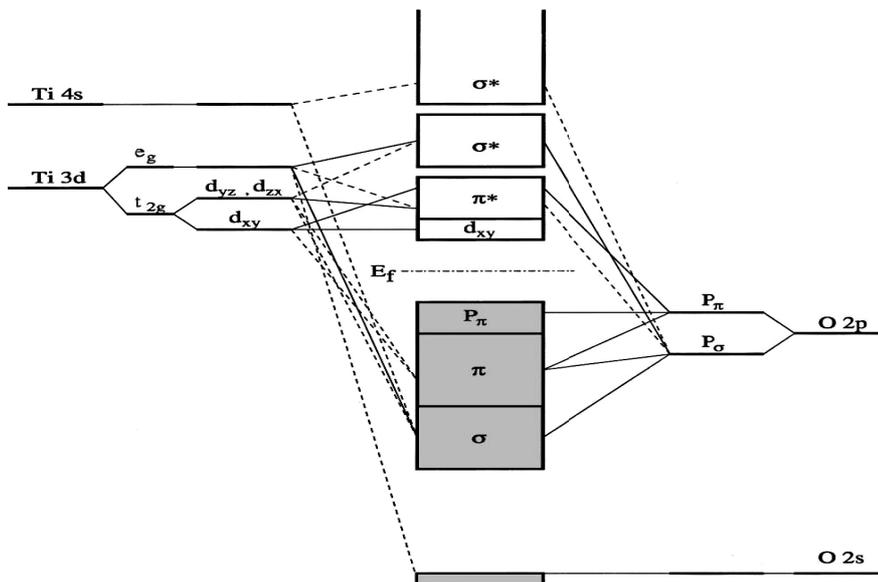


Figure 8 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂ [12].

I-6-Applications du TiO₂ :

Comme tous les oxydes, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications notamment dans les domaines suivants :

I-6-1-Photocatalyse hétérogène :

Le TiO₂ peut être utilisé dans différentes technologies grâce à sa propriété photocatalytique :

- Utilisé pour purification de l'air, climatisation, purification et détoxification des eaux usées et les piscines
- construction des matériaux ayant de propriétés d'auto nettoyage et dans les ciments pour bâtiments, tuiles, vitres, tentes, feuilles de plastique, enduits, rideaux, papier peint...
- le TiO₂ peut être utilisé dans le domaine de stérilisation dans les hôpitaux.
- Il est utilisé dans la lunetterie et les crèmes solaires (bon absorbant des UV).[13]

I-6-2- Photochimie :

Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO₂ sont employés, par exemple, pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac.[14] Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-réduction de l'azote [15] et la purification d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO₂.

I-6-3- Optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terres rares ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres. Les applications de TiO₂ dans la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire, les capteurs de gaz et comme matériaux photochromiques [16,17].

I-7- Les principaux avantages de TiO₂ :

Le TiO₂ est très utilisé dans des différents domaines car il est très stable, non toxique, efficace, moins cher et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est de plus un excellent support pour les métaux lourds.

I-8 Les méthodes d'élaboration de TiO₂ nanométrique : [18]

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour la synthèse de dioxyde de titane nanostructurés (nanoparticules, poudres, couches minces, matériaux nano-poreux,...), qui peuvent être mécaniques, chimiques ou physiques. On citera, ci-après, quelques-unes :

✚ **Méthode de mécanosynthèse et de synthèse mécano-chimique** : Cette technique consiste à broyer des micrométriques avec des billes en céramique soumises à une forte agitation. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique.

✚ **Méthode hydrothermale et solvothermale** : Ces méthodes mettent en jeu des réactions chimiques d'un précurseur de titane dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale) à des températures et des pressions contrôlées.

✚ **La CVD «Dépôt chimique en phase vapeur»** : Utilisée pour élaborer des films minces de TiO_2 avec une taille de grain contrôlée. Elle implique une réaction chimique dont un matériau en phase vapeur est condensé pour former un matériau en phase solide.

✚ **Electrodéposition et oxydation directe du titane** : L'électrodéposition est utilisée pour produire des revêtements de surface. Elle est aussi utilisée pour déposer des nanoparticules de TiO_2 sur des nanotubes de carbone. L'oxydation directe du titane, consiste à l'oxydation chimique ou anodique du titane métallique, pour former des nano bâtonnets ou nanotubes de TiO_2 .

✚ **La PVD «Dépôt physique en phase vapeur»** : Cette technique ne met pas en jeu des réactions chimiques, le matériau est évaporé puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Elle est utilisée pour la synthèse de films ou de fils.

✚ **La combustion** : c'est la technique qui se rapproche le plus de la pyrolyse dont les précurseurs (les plus utilisés : isopropoxyde de titane et le chlorure de titane) sont décomposés thermiquement dans une flamme.

✚ **La pyrolyse laser** : Synthèse des nanoparticules du TiO_2 de différentes compositions chimiques et structures cristallographiques.

✚ **Méthode Sol-Gel** : c'est un procédé simple de synthèse de nombreuses céramiques et divers matériaux nanométriques. C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels de TiO_2 et, par conséquent, ce procédé sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

I-9-Le procédé Sol-Gel :

I-9-1-Historique et définition de procédé sol-gel :

Il est décrit pour la première fois en 1845 par le chimiste français J.J.Ebelmen, puis par le russe D.I.Mendeleïv en 1860. Le procédé sol-gel permet l'obtention d'oxydes. Au début, de la silice (SiO_2)

a été obtenue par simple réaction d'un éther silicique et de l'eau. Un siècle après (1939), un premier brevet a été déposé par une entreprise allemande travaillant sur les rétroviseurs. Mais il a fallu attendre les années 80 pour que la communauté scientifique s'intéresse à nouveau à ce procédé à la suite d'un congrès international organisé en 1981. Après cela, le procédé sol-gel a fait l'objet de très nombreuses publications dans un grand nombre de domaines d'applications. Ensuite, le procédé sol-gel a été utilisé dans l'industrie pour diverses applications, souvent tournées vers l'optique, comme les revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques [22].

Le principe de base de procédé Sol-Gel repose sur le processus solution-gélification. Cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires en solution que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde par des réactions chimiques (hydrolyse et condensation, polymérisation et oxolation). La solution de départ est constituée d'un solvant (en général un alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. La nature du matériau souhaite imposer le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés physico-chimiques du précurseur.[19]

Les précurseurs les plus utilisés dans le procédé sol-gel sont des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}). Ils doivent être d'une très grande pureté (ce qui les rend quelque fois assez onéreux) et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques[23].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres,) et d'obtenir des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées.

I-9-2 Les étapes de la synthèse Sol-Gel :

Les étapes principales dans une synthèse sol-gel sont :

- préparation de la solution de dépôt.
- L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme le gel.
- L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme les monolithes d'aérogels.

- L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances finales de monolithes.

Les étapes du sol-gel sont regroupées sur la figure 9.

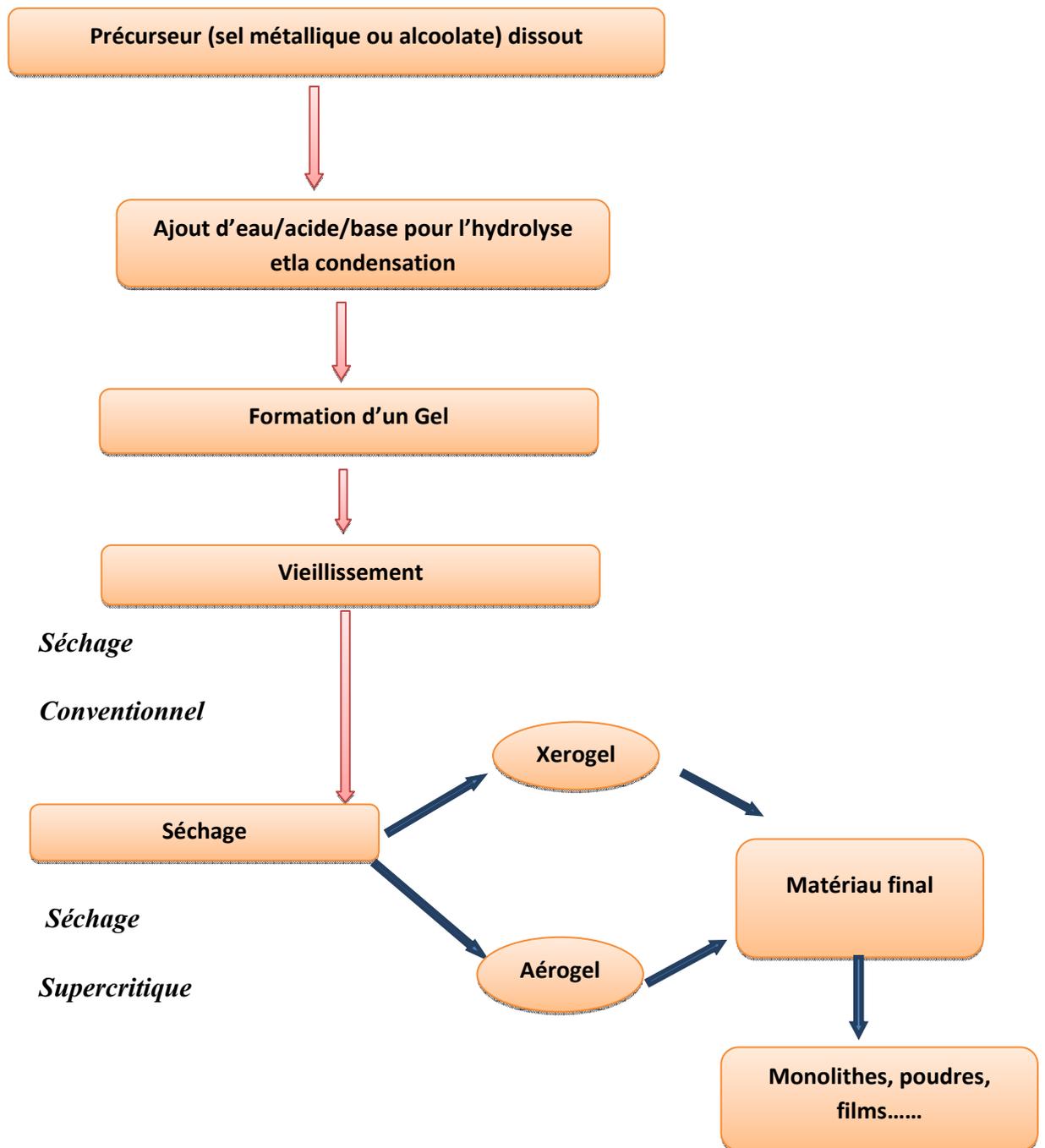


Figure 9 : Schéma général de la synthèse sol-gel [23].

I-9-3 Mécanisme et réactions de base du procédé Sol-Gel : 22

Les réactions sol-gel démarrent lors de l'introduction des précurseurs dans une solution contenant essentiellement un solvant. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

I-9-3-1-L'hydrolyse :

La réaction d'hydrolyse est une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, elle débute le processus réactionnel pour que les alcoxydes se condensent à une température ambiante. Elle débute dès l'ajout de d'eau ou d'un mélange (alcool/eau) dans la solution c'est là que les groupements hydroxyles -OH apparaissent suivant cette réaction :



L'hydrolyse est donc une substitution nucléophile d'un groupement -OR par un groupement -OH. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, la fonctionnalité du précurseur se crée. Le mécanisme réactionnel est détaillé dans la figure 10.

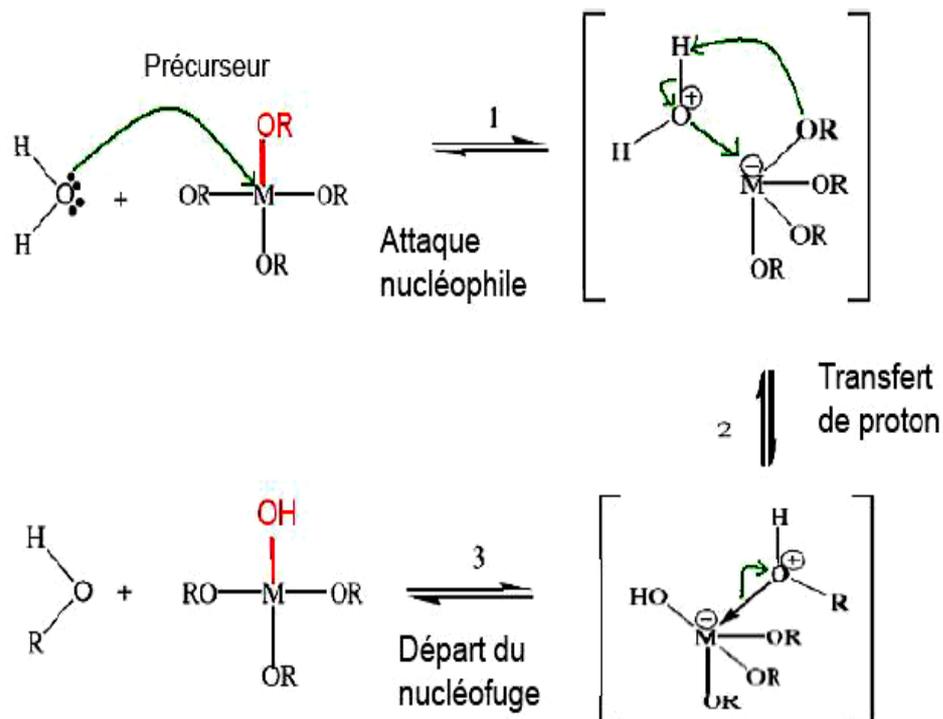


Figure 10 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR)_n

La réaction de l'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique d'une nature organique ou inorganique. La densité électronique du centre métallique diminue ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire. Le mécanisme est détaillé dans la figure 11.

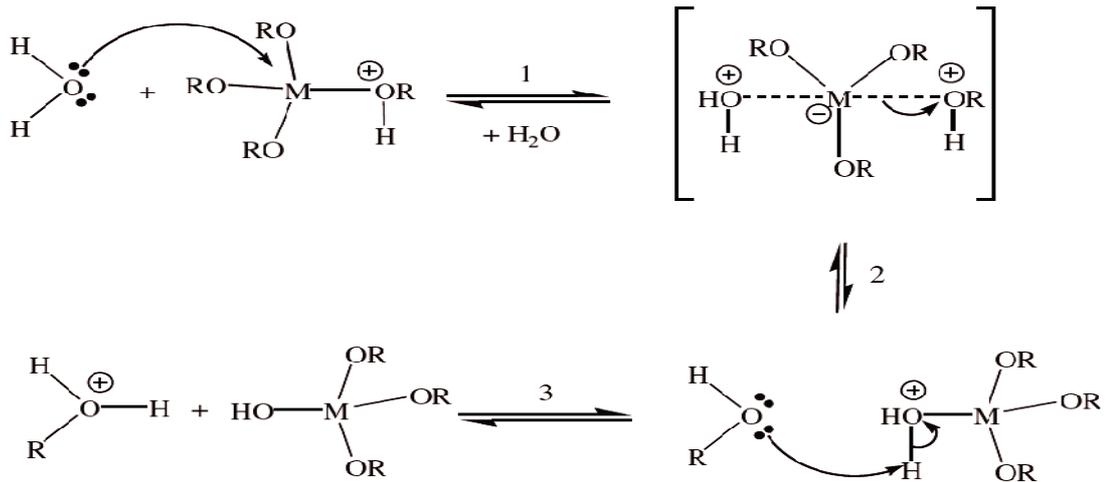


Figure 11 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

I-9-3-2- La polymérisation :

Cette deuxième étape commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe, deux mécanismes peuvent être en concurrence soit par la polycondensation ou par la polymérisation par coordination.

I-9-3-2-1 Polycondensation :

Les groupements $-OH$ générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles, ils vont entraîner la création des ponts $M-O-M$ au cours de la condensation. Et à son tour, ce mécanisme rencontre deux chemins qui se concurrencent et qui sont probables selon les conditions expérimentales :

I-9-3-2-1-A-Oxolation:



Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés : le groupe partant est une molécule d'eau (H₂O) le mécanisme est détaillé dans la figure 12 :

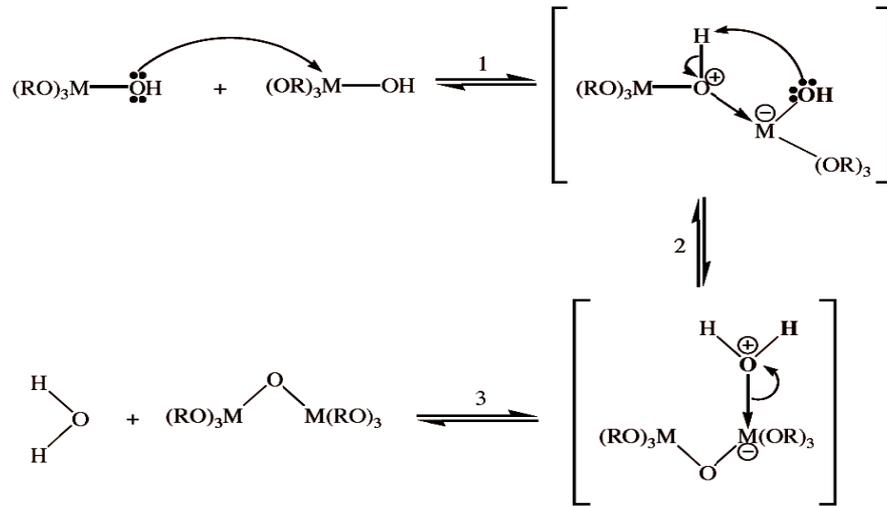


Figure 12: Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n

I-9-3-2-1-A-Alcoxolation:



Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé :

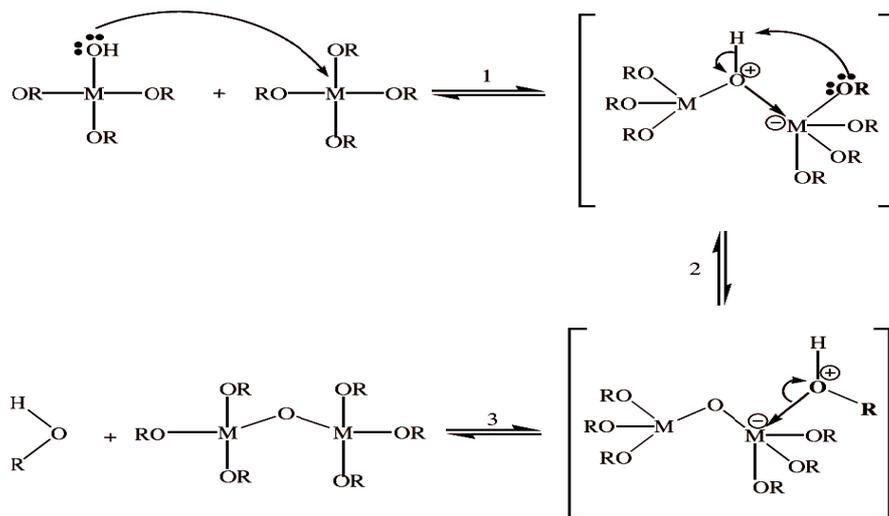


Figure 13: Mécanisme d'Alcoxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n

I-9-3-2-2 Polymérisation par coordination :

Ces mécanismes ont lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde. Dans ce cas, et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont M-OX-M peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation et l'olation. Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH(olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

I-9-3-2-2-A-Alcoolation:



Elle ne nécessite pas d'hydrolyse pour se faire, le mécanisme détaillé dans la figure 14 :

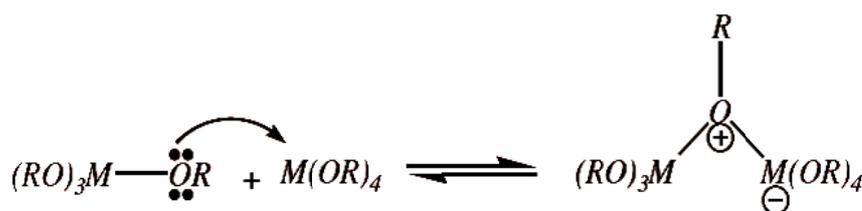


Figure 14 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques M(OR) n

C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

I-9-3-2-2-B- :Olation



L'olation est très proche de l'alcoolation, mais elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique. Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation, sauf que le pont formé est un pont hydroxyle, la figure 15 montre les détails de mécanisme.

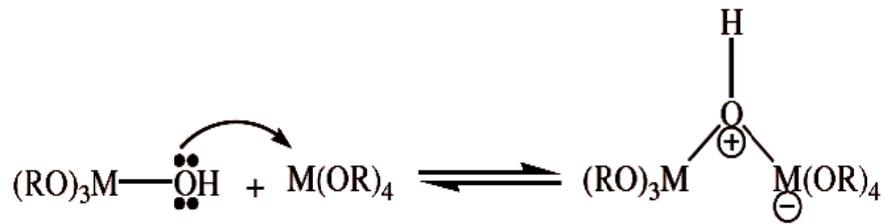


Figure 15 : Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

I-9-4- Le séchage :

Le séchage est un traitement thermique qui se fait pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes présents dans le gel.

L'opération de séchage dans la méthode sol-gel consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel, afin de le remplacer par l'air avec conservation au maximum de la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors de séchage des gels, il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

L'importance du séchage d'un gel repose sur la réduction du minimum des modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide. Différents modes de séchage sont possibles, les deux principaux sont :

- Le séchage conventionnel qui va donner des **xerogel**
- Le séchage supercritique qui va donner des **aérogels**

I-9-4-A Le séchage conventionnel :

Au cours de ce séchage, le solvant s'évapore du gel à partir de la surface. Rapidement, le liquide recouvrant les pores disparaît et à son tour celui qui contient dans les pores commence à s'évaporer. En effet, lors de l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation, on peut illustrer cette interface pour un pore idéal de géométrie cylindrique où le ménisque devient hémisphérique [24]. Cette interface génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide [25]. Le séchage s'accompagne d'une contraction de la charpente du gel. ce gel obtenu dans ces conditions est appelé xerogel.

I-9-4-B-Le séchage supercritique :

Le séchage supercritique est proposé pour la première fois en 1932 par Kisler. Son principe consiste à faire subir au liquide emprisonné dans le gel une variation de température et pression, l'amenant dans le domaine du fluide supercritique, ensuite à contourner le point critique pour transformer le fluide supercritique en vapeur. Le séchage supercritique s'effectue d'une manière précise et contrôlée. Les trois états thermodynamiques qui peuvent exister dans un composé pur sont : solide, liquide et gazeux. Ces états changent progressivement en fonction de la température et de la pression comme le montre le diagramme de phase de la figure 16 ci-après.

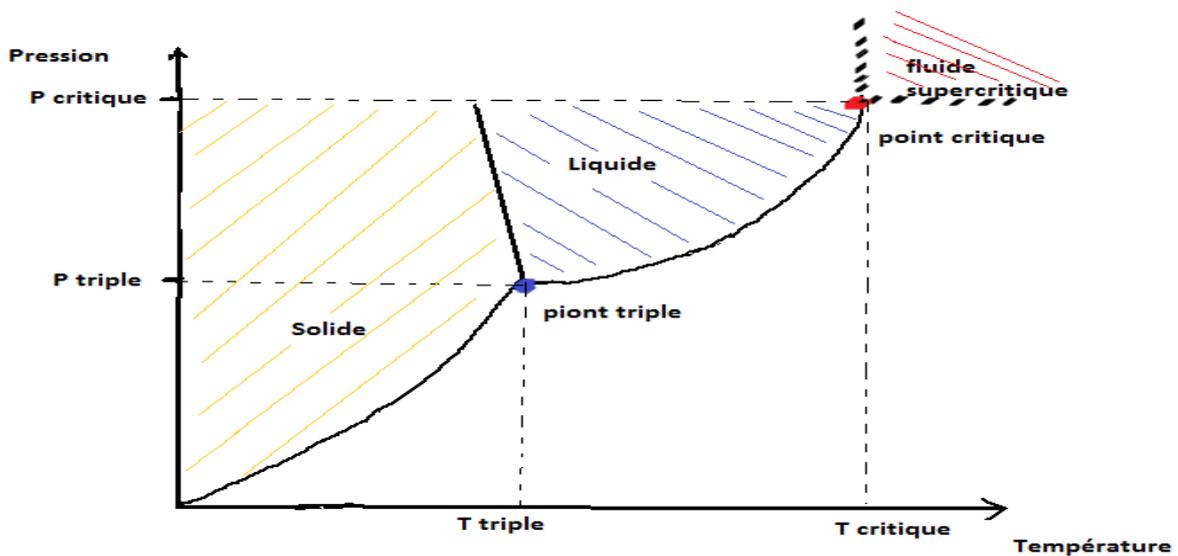


Figure 16 : Diagramme de phase d'un composé pur

Tout corps pur possède un point d'équilibre nommé point triple correspondant à un couple de température et de pression donné (T_{tp} , P_{tp}). Dans ces conditions, les trois états (liquide, solide et gaz) coexistent. Pour ce même corps pur, il existe un couple de température et de pression (T_c ; P_c) où les phases liquides et gazeuses ont la même densité, définissant ainsi un point particulier du diagramme, appelé le point critique. Au-delà de ce point se situe le domaine supercritique SC de ce composé, où une seule phase existe est celle des fluides supercritiques. Ces fluides ont des propriétés physiques (densité, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide.

Le séchage supercritique consiste à annuler les tensions superficielles résultant de l'apparition du ménisque liquide-vapeur en opérant dans un milieu monophasique aux conditions supercritiques du solvant. En effet, lors de l'augmentation de T et P , la tension superficielle décroît et s'annule lorsqu'il y a apparition du milieu monophasique typique de l'état supercritique [20].

En fonction des fluides, les conditions supercritiques sont plus au moins difficiles à atteindre. Les solvants ont des températures critiques élevées (généralement supérieures à 200 °C), une alternative à ce procédé a été développée, elle consiste à réaliser un séchage supercritique dit indirect, à l'aide d'un solvant différent de celui utilisé pour la synthèse des gels qui possède une température critique plus modérée.[20]

Lors de ce type de séchage la charpente solide ne subit que très peu des modifications. Le produit obtenu est très poreux et aéré, il est appelé aérogel.

I-9-5 Mécanisme de formation d'aérogel et ses propriétés :

Le mot aérogel désigne un gel dont le liquide (solvant) contenu dans les interstices des parties solides a été substitué par l'air sans modification préjudiciable de la structure. Les aérogels peuvent être donc considérés comme des matériaux ultra poreux avec des faibles densités.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation. La structure d'un aérogel est schématisée sur la figure 17 .La texture (solide et poreuse) des aérogels peut être définie à travers les différentes caractéristiques suivantes : densité, porosité, surface spécifiqueetc [23].

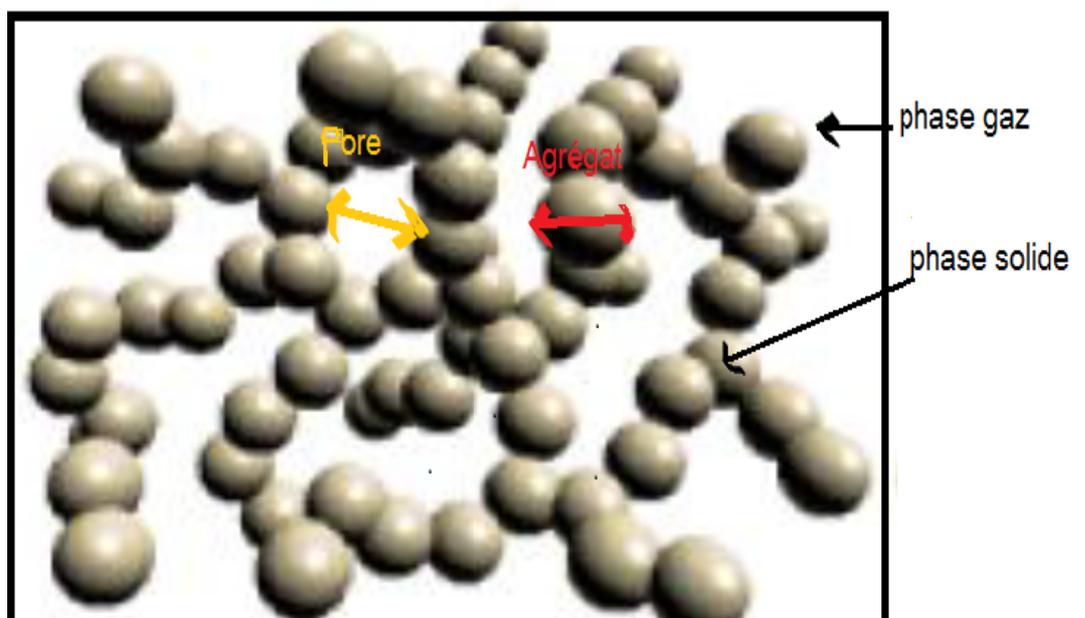


Figure 17 : Schématisation de la structure interne d'un aérogel [2]

I-9-6 La transition Sol-Gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas, la viscosité du sol augmente avec leur croissance. C'est au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation que les amas polymériques sont créés et leur taille croît avec le temps. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire la taille de récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini est appelé « Fraction Gel », et il continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits [25].

Lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé. Le point de transition se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel (ou module de coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de coulomb, sont ainsi représentées schématiquement sur la figure 18.

A la formation complète de gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se font par évaporation. T_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte [26]. Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible, ce qui peut modifier la cinétique des réactions mises en jeu.

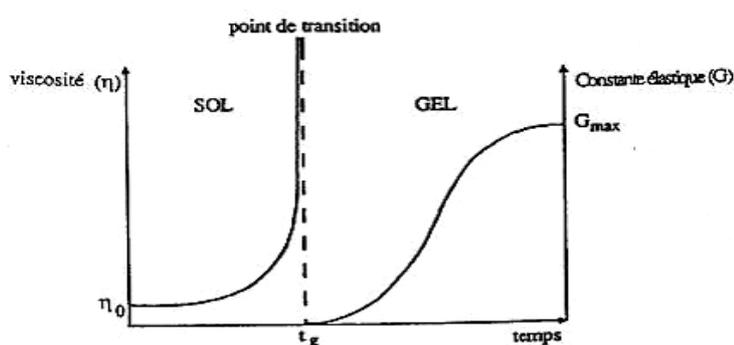


Figure 18 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel[27]

I-9-7 Vieillessement des Gels :

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 (3) processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation)
- la transformation de phase

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « 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.

I-9-8 Paramètres influents sur les cinétiques des réactions :

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, sont responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

I-9-8-A- 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 de sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions s'effectuent rapidement[28].

I-9-8-B- Le pH:

Etant donné, les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réactions. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution nucléophile des groupes $-\text{OR}$ par $-\text{OH}$ (dans l'hydrolyse). Par contre, l'anion OH^- , attiré par le métal (M) électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation)[11].

En résumé, Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous la catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « 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 qui possède une structure à larges pores (clusters) [14].

La figure 19 illustre les différents assemblages suivant le type de catalyse (acide ou basique).

Une catalyse acide favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par la forme sphérique

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

Catalyse acide : Hydrolyse rapide – Polymères enchevêtrés – Gels microporeux (pores < 20Å)



Catalyse Basique : Condensation rapide – Nanoparticules sphériques – Gels mésoporeux (pores > 20Å)

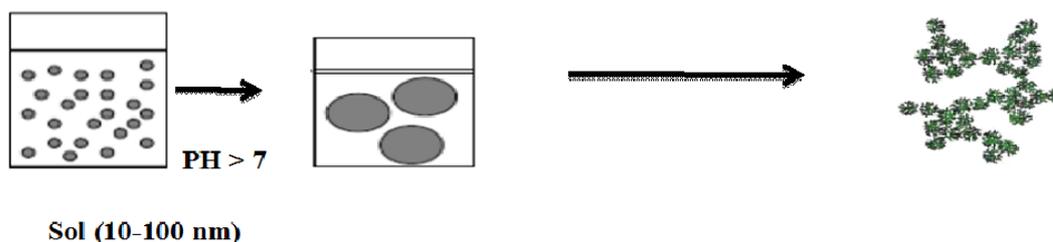


Figure19 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse[22]

I-9-8-C Le choix de l'alcoxyde et sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type de l'échantillon que l'on veut élaborer. Le contrôle de la réaction d'hydrolyse pose plus de problèmes notamment avec les alcoxydes de métaux de transition avec lesquels on peut aller jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas des précautions particulières. Lorsqu'on veut hydrolyser plusieurs alcoxydes de réactivité différentes vis-à-vis de l'eau, on commencera par l'hydrolyse le moins réactif et on introduira ensuite les autres alcoxydes dans l'ordre de réactivité croissante[6].

I-9-8-D-Le solvant:

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions [29].

I-9-8-E -La quantité de l'eau ou alcool :

La propagation d'eau ajoutée au Sol exerce une grande influence sur la vitesse de gélification et les caractéristiques du gel. Avec un faible nombre de molécules d'eau, le Gel reste élastique à basse température et le temps de gélification est assez long. Dans le cas inverse, la gélification est rapide et la totalité des liaisons M-OR sont hydrolysées et se polycondense. On obtient alors un gel dur à forte connectivité et le frittage à haute température entraîne un retrait important de ce gel [7].

I-9-9-Les applications de procédé Sol- Gel :

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se trouvent dans quatre principales activités industrielles : - Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres de catalyseurs de membranes -Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques ; -Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments -Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques.....-Les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectrique, ferromagnétiques et de matériaux électrochimiques [30].

I-9-10 -les avantages de procédé Sol-Gel

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- la réduction potentielle des coûts de fabrication (basse température et pression)
- L'obtention des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité)
- Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux.
- simplification de la mise en œuvre.
- Obtention des matériaux sur mesure
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré

I-9-11- Inconvénients de procédé Sol-Gel :

L'énumération des avantages du procédé sol-gel conduit également à lister ses inconvénients :

- Cout des précurseurs alcoxydes élevé
- Maitrise délicate du procédé et temps de processus long
- Manipulation d'une quantité importante de solvants
- Faible épaisseur des couches

**Chapitre II:
Elaboration des
échantillons et
Techniques de
caractérisation**

Chapitre II

Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation.

II-1-Procédé expérimental :

II-1-1-Protocole de synthèse

Dans ce travail, des poudres d'aérogels de dioxyde de titane ont été élaborées par le procédé sol-gel associé à un séchage supercritique de la solution dans de l'éthanol. Le protocole expérimental suivi est le suivant :

- Verser dans un petit bécher 10 ml de méthanol (CH_3OH) utilisé comme solvant et 10 ml d'acide acétique comme catalyseur.
- Verser dans le même bécher 4 ml de précurseur tétra-isopropoxide de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$).
- Maintenir le mélange sous agitation magnétique continue pendant 30 mn.
- Placer la solution homogène dans l'autoclave (de capacité 1litre).
- Diluer la solution avec 300 ml d'éthanol (Ce volume est le minimum requis pour atteindre les conditions supercritiques de l'éthanol (243 °C, 63 Bars) en travaillant avec l'autoclave de capacité 1L).
- La vitesse de chauffage est, en moyenne, égale à 5 °C/mn.
- Une fois les conditions supercritiques sont atteintes, on attend une dizaine de minutes pour stabiliser la solution dans ces nouvelles conditions.
- Evacuer le Co-solvant sous forme de gaz et laisser l'autoclave se refroidir spontanément jusque' la température ambiante (aux environs de 24 heures).
- Récupérer la poudre au fond de l'autoclave.

La poudre élaborée a été départagée en 4 aérogels. Un aérogel sera analyser sans subir aucun traitement thermique (échantillon témoin) et les 3 autres, seront recuits à 500 °C, 800 °C et 1000 °C dans un four à moufle pendant une durée de 2 heures.

II-1-2-Variation des paramètres P et T dans l'autoclave :

La pression et la température dans l'autoclave sont fonction de temps. Des exemples des courbes $T=f(t)$, $P=f(t)$ et $P=f(T)$ sont représentées sur la figure 26. On constate la vitesse de montée de la température est de 5 °C/mn. Après 20 à 25 mn de chauffage, on remarque que la vitesse de montée en

pression est supérieure à la vitesse de montée en température. Ces allures sont similaires à celles du séchage supercritique.

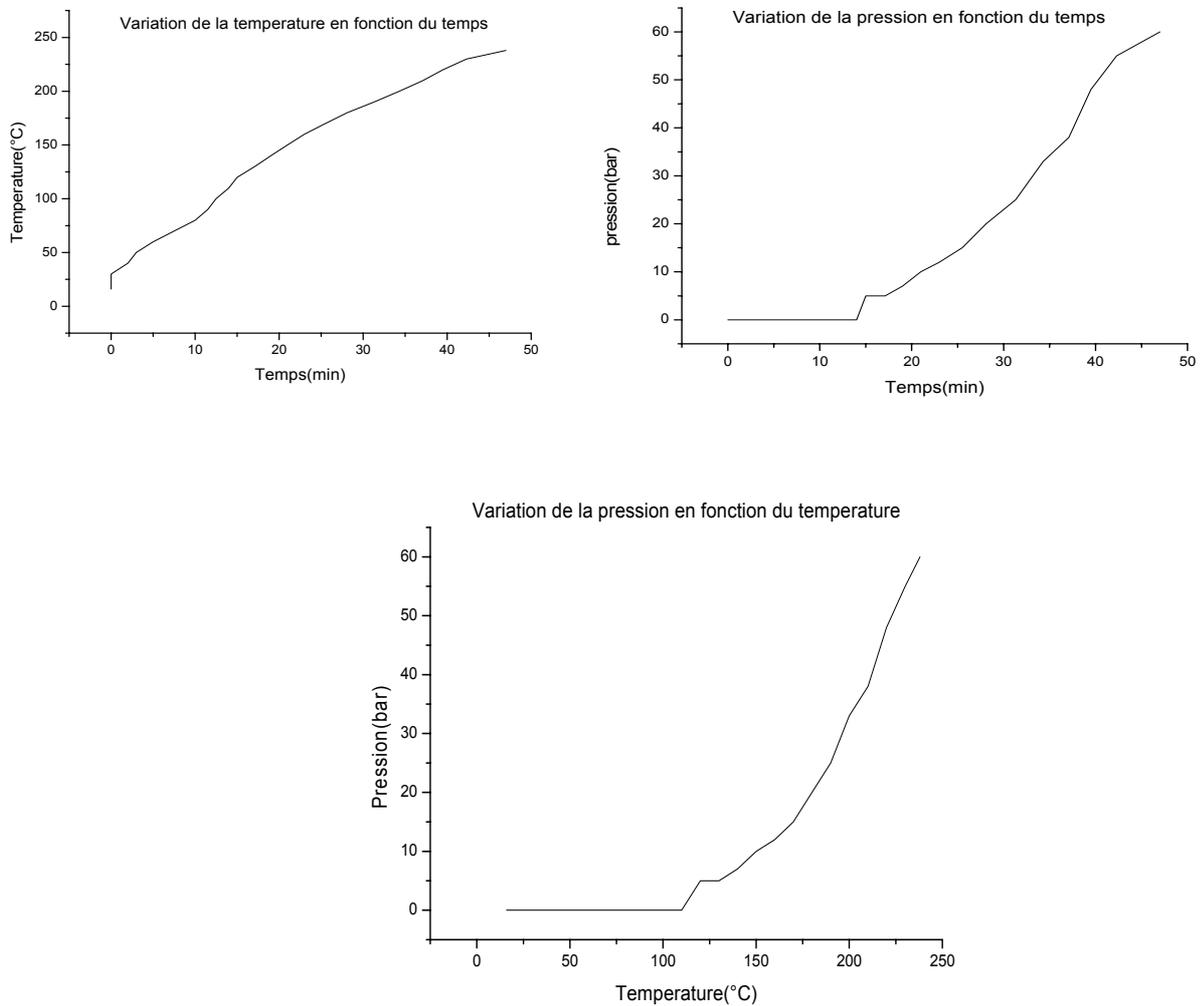


Figure 20 : Variation de la température et de la pression dans l'autoclave

II-1-3-Recuit des échantillons :

Le recuit sert à éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et densifier le matériau. Notre objectif est d'étudier la température de transition anatase-rutile des aérogels élaborés dans l'éthanol supercritique. Le four utilisé est illustré sur la figure 21:



Figure 21 : Four utilisé pour le traitement thermique (Vecstar ltd)

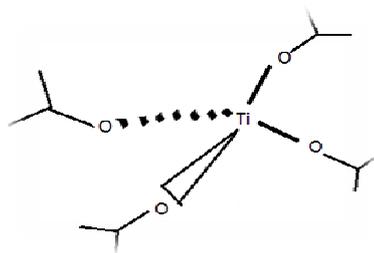
II-2- Caractéristiques des réactifs chimiques et matériels utilisés pour la synthèse de TiO_2 :

II-2-1- Les réactifs :

Les réactifs utilisés dans notre mode opératoire sont :

- **Le précurseur :**

Pour la synthèse de la poudre de dioxyde de titane, le précurseur qu'on a utilisé est un alcoxyde de Titane, « Le tétra isopropoxyde de titane (TTIP) », de formule brute $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ et dont la formule topologique est donnée par le schéma suivant :



Cependant, le TTIP est fortement hydrolysable, donc il doit être manipulé dans une boîte à gants. Le TTIP a une température de fusion égale à 14 - 17 °C et une température d'ébullition de l'ordre de 232 °C. Sa viscosité, à 25 °C, est 2,11 (cP) et sa masse molaire est de 284,22 g/mol. A 20 °C, il a une masse volumique de l'ordre de 0,96 g/cm³ et un Indice de réfraction égal à 1,464.

- **Le méthanol :**

Son rôle dans la synthèse de TiO_2 c'est qu'il joue la source de groupe hydroxyde $-\text{OH}$. Le méthanol est un alcool primaire de formule brute CH_4O , il fond vers $-98\text{ }^\circ\text{C}$ et bout à $64,7^\circ\text{C}$, sa densité est de 0,79 à une température de $20\text{ }^\circ\text{C}$. C'est un produit toxique dont l'absorption sous forme liquide ou gazeuse, peut provoquer la cécité.

Le méthanol est miscible dans l'eau et dans l'acétone en toute proportion, sa masse molaire est de 32,04 g/mol, ses coordonnées critiques son : (239°C ; 8,08 MPa), son indice de réfraction est 1,3265.

- **L'Acide acétique :**

Il est utilisé dans cette synthèse comme catalyseur pour accélérer la réaction d'hydrolyse et la condensation. L'acide acétique ou acide éthanoïque de formule CH_3COOH , à une température ordinaire ($20\text{ }^\circ\text{C}$), c'est un liquide incolore suffocant. Il a une température d'ébullition de $118\text{ }^\circ\text{C}$ et fond vers 17°C . Il est soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. C'est un acide faible en solution aqueuse.

- **L'éthanol :**

Sa formule brute est $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, et sa masse molaire 46.0684 g/mol. Il a une température de fusion $T_f = -114\text{ }^\circ\text{C}$ et une température d'ébullition $T_{\text{ébul}} = 79^\circ\text{C}$. Sa masse volumique est de 0.789 g/cm^3 et ses coordonnées critiques (température et pression) sont respectivement (240.85°C , 6.14 MPa). L'éthanol est un solvant polaire protique miscible avec de nombreux solvants organiques. Il peut être utilisé comme solvant dans de nombreuses réactions chimiques lors de synthèse. L'éthanol est un liquide volatil, incolore et qui a une odeur. Sa combustion est sans fumée et donne une flamme bleutée.

II-2-2-Matériels :

Dans ce point on cite le dispositif réactionnel principal où se déroule le séchage supercritique pour avoir de la poudre d'aérogel de TiO_2 :

• L'autoclave :

L'autoclave est équipé d'un manomètre et d'un thermocouple permettant un suivi en temps réel de la pression et de la température de gel. Le chauffage d'autoclave est assuré par un four électrique extérieur commandé par un programmeur de température. Celui utilisé peut supporter une pression de 140 bars à une température voisine de 300 °C, sa capacité est d'un litre. Un programme de chauffage adéquat est lancé et dès que les conditions supercritiques en pression et température du solvant sont atteintes, une évacuation de la phase gazeuse s'effectue [34].

Le dispositif expérimental utilisé pour le séchage dans les conditions supercritiques est présenté sur la figure 22 :



Figure 22 : Le dispositif expérimental utilisé « autoclave » :

II-3 -Mécanismes réactionnels :

- **L'hydrolyse** : le mécanisme réactionnel d'étape d'hydrolyse qui a lieu se traduit dans la figure 23si dessous :

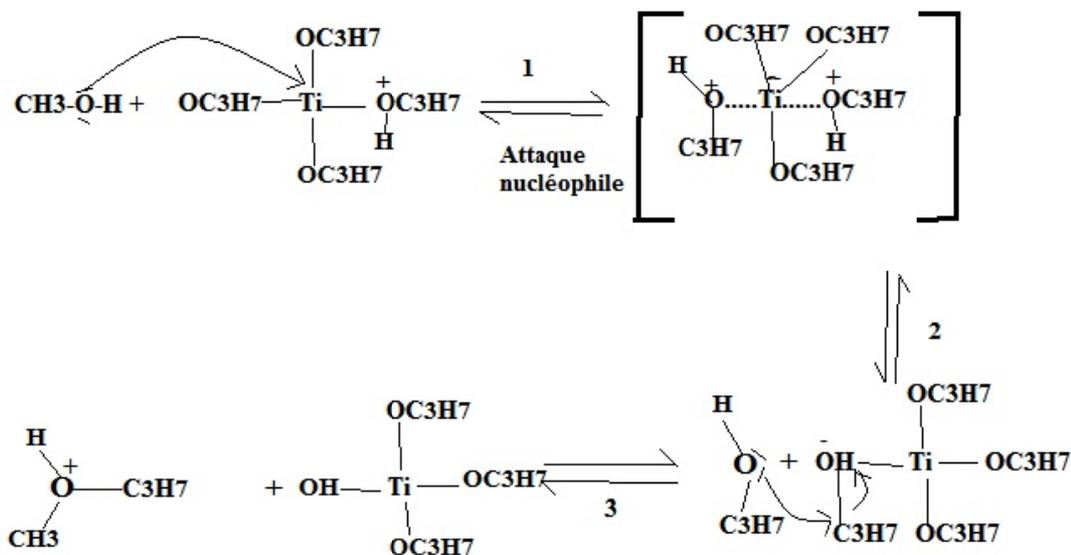


Figure 23: mécanisme réactionnel d'étape d'hydrolyse en milieu acide (CH₃COOH) :

- **La polycondensation** : le mécanisme suivi dans cette étape c'est l'Alcoxolation, il se passe comme c'est prévu dans la figure 24 :

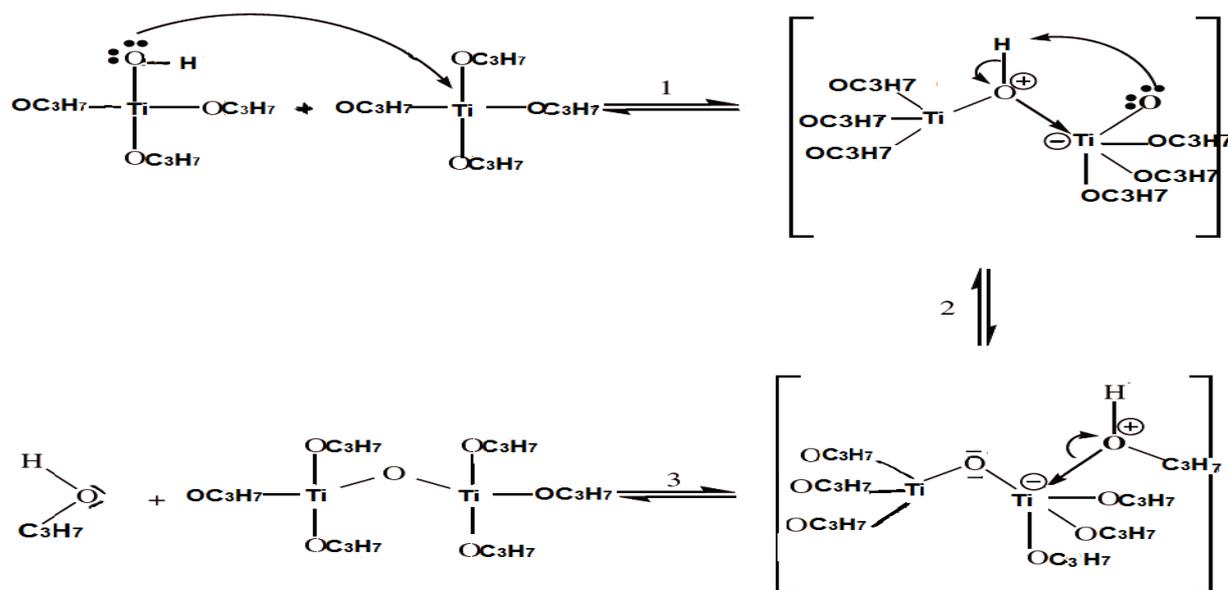


Figure 24 : mécanisme d'étape de la polycondensation « l'Alcoxolation » :

II-4-Techniques de caractérisation :

Nous présenterons les différentes techniques d'analyse que nous avons utilisées pour la caractérisation de la poudre de dioxyde de titane élaborée sans et avec recuit. Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques et pour cela on a fait appel à :

II-4 -1-La Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse physico-chimique fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Ils sont créés à partir d'un bombardement de la surface d'un solide (cuivre est le plus utilisé) par un faisceau d'électrons de haute tension généré par un filament. La diffraction, qui n'ayant lieu que sur la matière cristalline, permet l'identification des différentes phases cristallines présentes dans les échantillons. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion quasi élastique de ce faisceau lumineux dans des directions spécifiques par le nuage électronique des atomes situés dans un arrangement répétitif et ces rayons sont collectés pour produire des diffractogramme. La position des pics, l'intensité des rayons réfractés et leur élargissement, permettent l'obtention des informations sur les paramètres de la maille élémentaire, la taille des cristallites, la structure cristalline et la présence ou non d'autres phases[31].

La DRX nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en famille de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires . Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg suivante est réalisée :

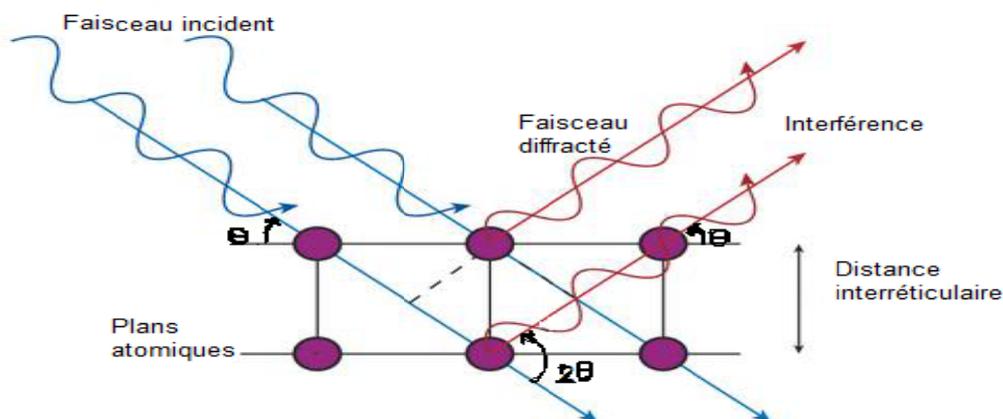


Figure 25: Représentation des conditions de Bragg dans un cristal

Où :

n : L'ordre de diffraction,

d_{hkl} : distance interréticulaires (distance entre deux plans)

λ : longueur d'onde de faisceau

θ : l'angle d'incidence des rayons X

Donc, en connaissant la longueur d'onde λ du faisceau de RX et à l'aide de l'expression de Bragg et l'angle θ , on peut déterminer les distances interréticulaires d_{hkl} caractéristiques de matériau et d'en déduire les paramètres de maille. On peut estimer la valeur moyenne de la taille des cristallites par la position et l'élargissement des pics de diffraction. Aussi faire l'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon et cela par simple comparaison des spectres enregistrés avec les fiches ASTM des bases de données de.

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque Phillips de type PW 3040 munit dans un logiciel DIFFRAC plus pour l'acquisition des résultats. La figure 26 montre la photo de diffractomètre utilisé pour l'analyse de nos poudres de TiO_2 .



Figure 26: Diffractomètre à RX utilisé.

Le diffractomètre à RX est composé de :

- D'un tube à RX monochromatique produit par une anticathode Cu K α , de longueur d'onde de 1.54 Å, excité par une tension de 45 kV. La détection est effectuée sur un domaine angulaire 2θ allant de 20 à 80 par un compteur de photons localisant les impacts des RX diffractés.
- D'un goniomètre haute résolution à axe horizontale qui se compose d'un boîtier comportant la couronne porte échantillon et la couronne porte détecteur.
- D'un système de fentes de trois types : Fente de siller, de divergence et d'anti diffusion
- D'un monochromateur arrière (monocristal de graphite) permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence.
- D'un porte échantillon en rotation autour de la perpendiculaire à l'axe du goniomètre,
- D'un détecteur qui permet de mesurer l'intensité des RX.

II-4-2-MEB « Microscope électronique à balayage »

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un outil largement utilisé permettant l'observation de la morphologie, l'état de surface, la composition chimique ainsi que l'épaisseur de l'échantillon. Il utilise une sonde électrique, le principe de cet appareil consiste à balayer sur l'échantillon une aire carrée de surface réglable et à moduler le spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon. [32]

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique de microscopie basée sur les interactions électron-matière, et dont son principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser et sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon, donc ces différents détecteurs permettent de reconstruire une image de la surface analysée et de déterminer la présence des éléments[33].

L'image du dispositif expérimental utilisé est montrée sur la figure 27.



Figure27 : image de Microscope Electronique à Balayage utilisé

II-4-3-FTIR «Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier » :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur la transmission d'un rayonnement infrarouge au travers du matériau à analyser. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser les fonctions chimiques présentes à la surface du matériau. Lorsque la longueur d'onde (ou l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistra une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 800 et 1200 cm^{-1} correspond en général au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules adsorbées [33]. L'image du dispositif utilisé est représentée par la figure 28 :



Figure 28 : Dispositif de Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

II-4-4- Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible :

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité. Cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon.

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible:

- Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 360 nm (UV).
- Une lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 360 à 800 nm (Vis).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de

la gamme en déplaçant ce monochromateur.

Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un monochromateur (constitué de miroirs) qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure 25. Dans notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre de type SAFAS uvmc2.

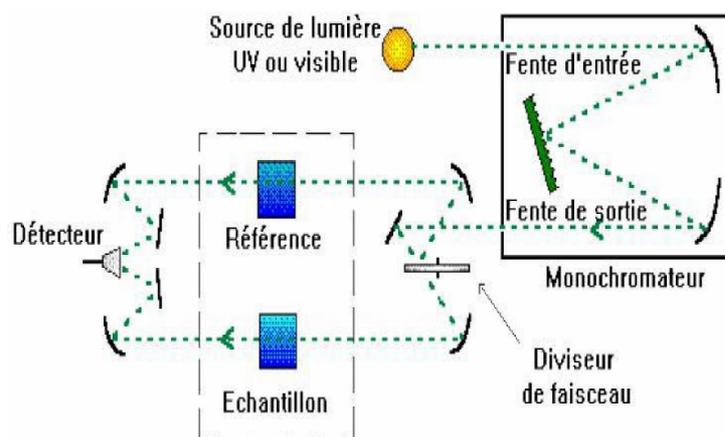


Figure 29: Schéma du principe de la spectroscopie UV-Visible

II-4-5- Analyse BET (Adsorption/désorption d'azote):

L'adsorption/désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores. Le principe de cette méthode consiste à établir la capacité de la monocouche (V_m) du solide par traitement des données de l'isotherme d'équilibre d'adsorption de l'azote. La température d'adsorption est celle de l'azote liquide, soit 77 K.

La surface spécifique (exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}$) représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule.

La surface spécifique des solides est déterminée à partir de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption (volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0) en appliquant la méthode de Brunauer Emmett et Teller (BET) développée en 1938 [8,10]; ce qui correspond à une pression partielle P/P_0 généralement inférieure à 0,35. La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante :

$$S = n \cdot S_m / m$$

Où S est la surface spécifique de l'échantillon (m^2/g). n : nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche, S_m : surface occupée par une molécule de gaz (m^2), m : masse de l'échantillon (g).

Chapitre III:

Résultats et

discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, on va exposer et interpréter les différents résultats obtenus. On a pu mesurer la surface spécifique de l'échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique (sans recuit), caractériser par la DRX, FTIR, MEB et spectrophotométrie UV-Vis tous les aérogels élaborés (sans recuit, recuit à 500 °C, 800 °C et 1000 °C).

III-1-Détermination de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique désigne la superficie réelle de la surface d'un objet. Cela a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption et l'absorption. On l'exprime en m²/g. Dans le cas d'une poudre, la surface réelle est la somme des surfaces des grains. De manière générale, pour une masse ou un volume donné, plus les grains sont fins, plus la surface spécifique est importante.

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et permet la mesure de la surface spécifique.

Le concept de cette théorie est une extension de la théorie de Langmuir qui est une théorie sur l'adsorption des molécules réparties sur une monocouche, en une théorie sur les molécules réparties sur plusieurs couches. La surface spécifique développée par les aérogels a été analysée par mesure de l'adsorption – désorption d'azote en isotherme (77 K).

L'équation BET qui en résulte est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{w\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m c} \quad (\text{I.1})$$

Où P et P_0 sont les pressions d'équilibre et de saturation des adsorbants à la température de l'adsorption, w est la quantité de gaz (azote) adsorbée, V_m est la quantité de gaz adsorbée par une monocouche, C est la constante BET.

L'équation (I.1) est l'isotherme d'adsorption qui peut être tracée comme une droite avec en ordonnée $\frac{1}{w\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$ et en abscisse $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ (voir figure I.1). Cette relation linéaire est valable uniquement dans l'intervalle $0.05 \leq \left(\frac{P}{P_0}\right) \leq 0.35$ (cette valeur est due à l'appareil).

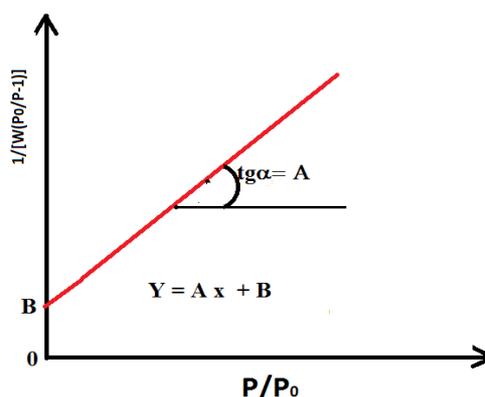


Figure30: Tracé BET

Les valeurs de la pente A et de l'intersection B avec l'axe (Oy) sont utilisées pour le calcul de la quantité de gaz adsorbé V_m par la monocouche ($cm^3 STP/g$) et la constante C , appelée constante BET, à partir de l'équation I.1.

Les équations suivantes ont été utilisées :

$$V_m = \frac{1}{A+B} \quad (\text{I. 2})$$

et

$$c = 1 + \frac{A}{B} \quad (\text{I.3})$$

La surface totale S_{BET} est donnée par la relation suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m \rho N s}{V} = \frac{V_m \rho P N s}{RT} \quad (\text{I.4})$$

Où N est le nombre d'Avogadro, s est la section d'adsorption des espèces adsorbées, P est la pression atmosphérique ($1.013 \cdot 10^5 Pa$), ρ est la masse volumique de l'azote liquide ($0.808 g/cm^3$), T est la température standard ($273 K$) et R la constante des gaz parfaits.

Dans notre travail, nous avons pu analyser par cette méthode l'aérogel de TiO_2 élaboré dans l'éthanol supercritique sans subir aucun traitement thermique. Le tracé BET pour cet échantillon est représenté sur la figure 31.

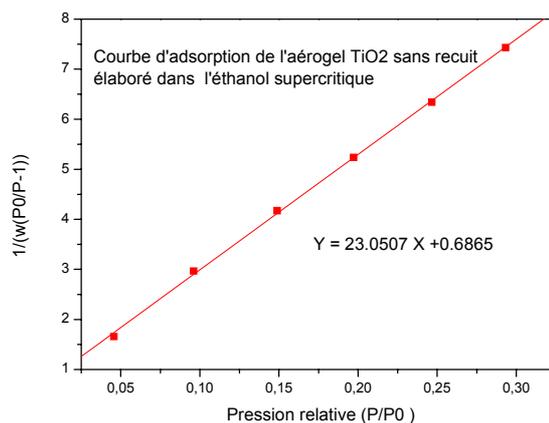


Figure 31 : Tracé BET pour l'aérogel TiO₂ sans recuit élaboré dans l'éthanol supercritique

La masse de dioxyde utilisée est de 0.1521 g. Les valeurs de A et B sont déterminées à partir des graphes. La section d'adsorption de l'azote est $s = 16.2 \cdot 10^{-20} m^2$.

Les valeurs des paramètres A , B , C , V_m et S_{SEB} calculées à partir des équations précédentes sont données dans le tableau 2:

Tableau 2: Résultats BET

Paramètres	A	B	C	V_m	$S_{SEB}(m^2/g)$
Valeur	23.05	0.6865	34.57	$4.21 \cdot 10^{-2}$	148

On constate que les particules de dioxyde de titane élaborées dans l'éthanol supercritique sont dotées d'une importante surface spécifique (**148 m²/g**). Ce résultat montre que les particules élaborées sont de très petite taille (< 10 nm), ce qui a augmenté le rapport surface /volume. D'autre part, par le même procédé, on a pu déterminer le volume occupé par les pores par unité de masse de l'aérogel. En considérant, uniquement les pores dont le rayon est inférieur à **73 nm**, le volume total des pores se trouvant dans un gramme de la substance est de **0.725 cm³**, soit une porosité de **0.725 cm³/g**.

D'autre, il y a lieu de signaler que la surface spécifique diminue avec le recuit thermique [37].

III-2- Diffraction des rayons X (DRX)

Les aérogels de TiO₂ pur et recuits à différentes températures ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de type Pan Analytical dont les rayons X sont produits à partir d'une source de radiation CuK α (de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA..

A-Echantillon sans recuit :

Le diffractogramme de l'échantillon n'ayant subi aucun recuit est représenté sur la figure 32. Les positions des pics ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau 3. Tous les pics observés sont ceux de TiO₂ de structure tétragonale de la phase anatase (fiche ASTM N°00-021-1272).

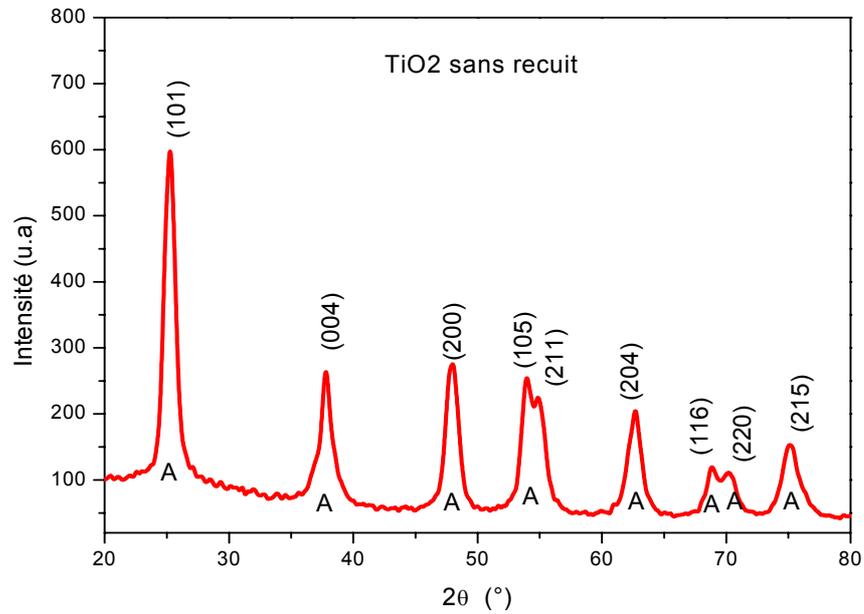


Figure 32 : Diffractogramme de l'aérogel de TiO₂ sans recuit

Tableau 3 : Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ sans recuit

<i>TiO₂ sans recuit</i>	
2θ (°)	Plans (h k l)
25,281	1 0 1
37,801	0 0 4
48,05	2 0 0
53,891	1 0 5
55,062	2 1 1
62,69	2 0 4
68,762	1 1 6
70,311	2 2 0
75,311	2 1 5

Calcul des paramètres de maille :

L'anatase est une structure tétragonale quadratique ayant une distance interréticulaire d_{hkl} est

$$\text{donnée par l'expression : } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

D'après la loi de Bragg : $2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$.

A partir du plan (200) on trouve: $a = b = \lambda/\sin\theta$.

De même, à partir du plan (004) on trouve : $c = 2\lambda/\sin\theta$

Pour l'échantillon non recuit on trouve : $a = b = 3.7788 \text{ \AA}$ et $c = 9.4911 \text{ \AA}$

Calcul de la taille des cristallites :

La taille des cristallites est calculée à partir des spectres DRX en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = 0.89 \lambda / \beta \cos\theta$$

Avec :

D : La taille des cristallites mesurée en \AA

β : La mi-hauteur d'un pic exprimée rd ;

θ : La position angulaire du pic de diffraction considéré.

λ : La longueur d'onde des rayons X utilisés mesurée en \AA (1.54 \AA)

La valeur moyenne de la taille des cristallites est de **9.20 nm**.

B-Echantillon recuit à 500 °C :

Le diffractogramme de l'aérogel recuit à 500 °C pendant 2 heures est représenté sur la figure 33. Les positions des pics ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau 4. Tous les pics observés sont ceux de TiO_2 de structure tétragonale de la phase anatase (fiche ASTM N°00-021-1272).

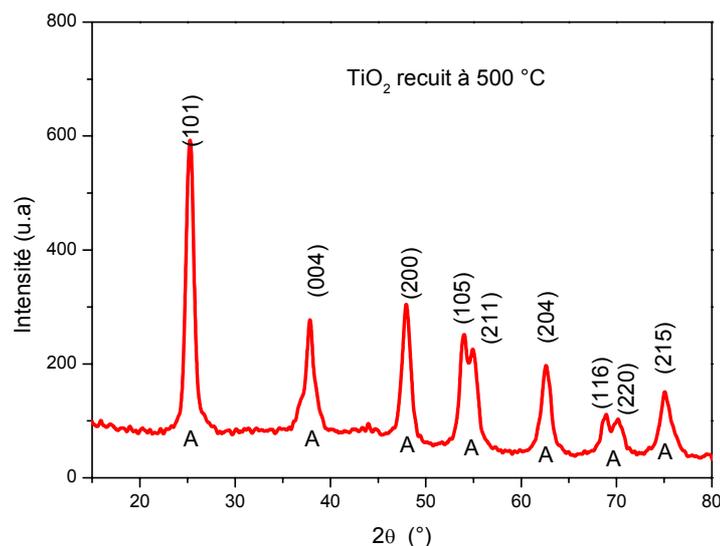


Figure 33 : Diffractogramme de l'aérogel de TiO_2 recuit à 500 °C

Tableau 4 : Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO_2 recuit à 500 °C

<i>TiO₂ recuit à 500°C</i>	
2θ (°)	Plans (h k l)
25,281	1 0 1
37,801	0 0 4
48,05	2 0 0
53,891	1 0 5
55,062	2 1 1
62,690	2 0 4
68,762	1 1 6
70,311	2 2 0
75,032	2 1 5

Les paramètres de maille calculés pour cet échantillon sont :

$$a = b = 3.7721 \text{ \AA} \text{ et } c = 9.4911 \text{ \AA}.$$

La taille moyenne des cristallites de cet aérogel est : $D = 10.68 \text{ nm}$.

C- Echantillon recuit à 800 °C :

Le Diffractogramme de l'aérogel recuit à 800 °C pendant 2 heures est représenté sur la figure 34. Les positions des pics ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau 5. Tous les pics observés sont ceux de TiO_2 de structure tétragonale de la phase anatase (fiche ASTM N°00-0.21-1272).

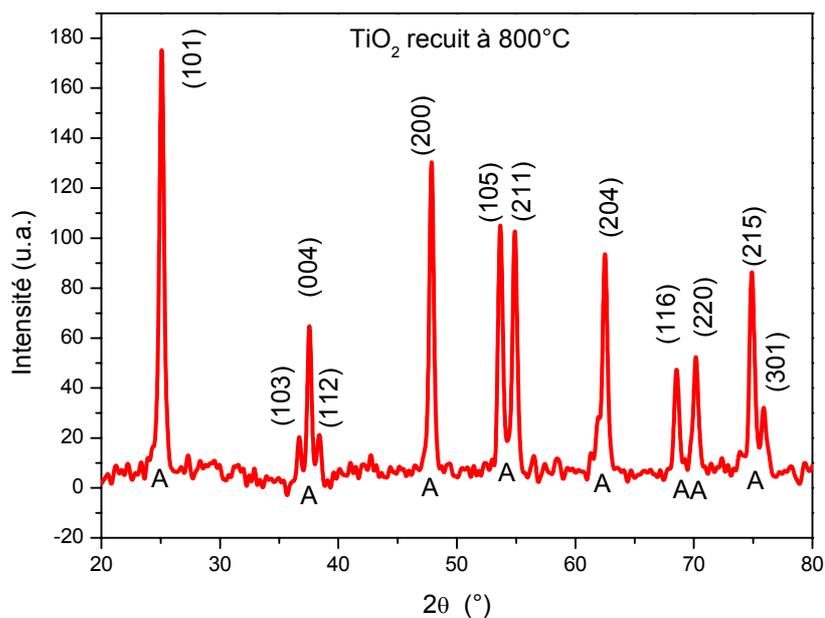


Figure 34 :Diffractogramme de l'aérogel deTiO₂recuit à 800 °C

Tableau 5 :Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ recuit à 800 °C

<i>TiO₂ recuit à 800 ° C</i>	
2θ (°)	Plans (h k l)
25,253	1 0 1
37,507	0 0 4
47,805	2 2 0
53,671	1 0 5
55,089	2 1 1
62,337	2 0 4
68,582	1 1 6
70,35	2 2 0
74,97	2 1 5
76,054	3 0 1
82,611	2 2 4

L'intensité des pics de diffraction a sensiblement diminué en raison de la transformation de la phase anatase (cristallin) en phase amorphe. Deux nouveaux pics sont distinctement apparus de part et d'autre du pic à 37.507 ° (004). Cette apparition est due à une meilleure cristallisation de l'aérogel et à la diminution du nombre de particules d'anatase avec l'augmentation de la température.

Les paramètres de maille calculés pour cet échantillon sont :

$a = b = 3.7936 \text{ \AA}$ etc = 9.5680 \AA . La taille moyenne des cristallites de cet aérogel est : $D = 21.40 \text{ nm}$.

D-Echantillon recuit à 1000 °C

Les spectres de diffraction des rayons X sur la poudre TiO_2 recuit à 1000 °C pendant 2 heures sont présentés sur la figure 35. Les positions des pics ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau 6. Tous les pics observés sont ceux de TiO_2 de structure tétragonale de la phase rutile (fiche ASTM N° 00-021-1276)

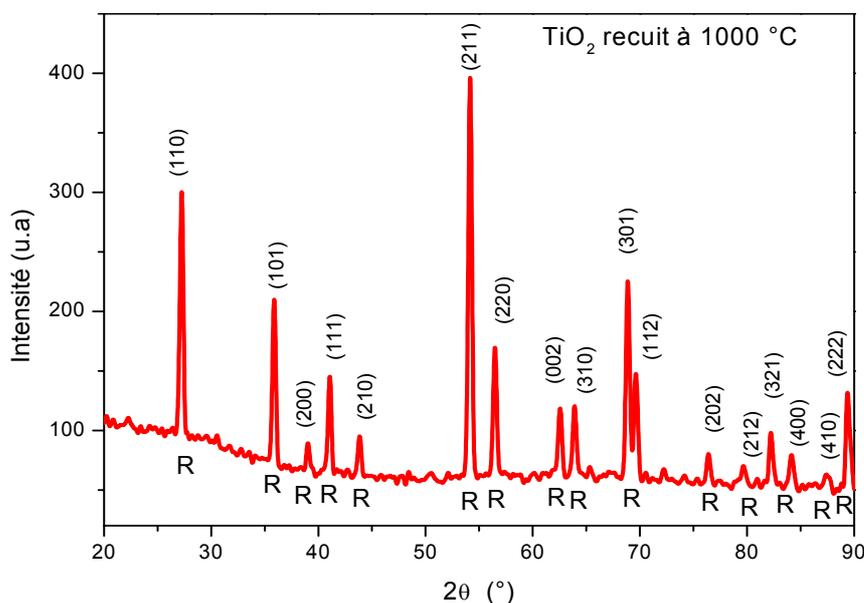


Figure 35 : Diffractogramme de l'aérogel de TiO_2 recuit à 1000 °C

Les pics obtenus ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau des angles de diffractions correspondants sont rédigés dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ recuit à 1000 °C

<i>TiO₂ recuit à 1000 °C</i>	
<i>2 θ (°)</i>	<i>Plan (h k l)</i>
27,208	1 1 0
35,91	1 0 1
39,104	2 0 0
41,059	1 1 1
43,895	2 1 0
54,194	2 1 1
56,507	2 2 0
62,537	0 0 2
63,970	3 1 0
68,940	3 0 1
69,641	1 1 2
76,561	2 0 2
79,561	2 1 2
82,253	3 2 1
84,208	4 0 0
87,582	4 1 0
89,358	2 2 2

A partir de la position angulaire du pic (110) on calcule la valeur du paramètre a par la relation :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \sin\theta} .$$

On trouve $a = b = 4.588 \text{ \AA}$

A partir du pic (002), on calcule la valeur du paramètre c par la relation :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} .$$

On trouve $c = 2.9668 \text{ \AA}$.

La taille moyenne des cristallites de cet aérogel est de **26, 17 nm**.

E- Effet du recuit

Dans ce cas on compare les diffractogramme des 4 aérogels. On constate que l'intensité des pics a augmenté dans l'aérogel recuit à 500 °C montrant que cette température est celle qui donne une meilleure cristallinité des aérogels. L'augmentation antérieure de la température a conduit à la diminution spectaculaire de cette intensité. Ceci peut s'expliquer par la dégradation de la qualité

crystalline de la phase anatase. A 800 °C, tous les pics sont ceux de l'anatase pure (pas de coexistence des 2 phases) . Entre 800 et 1000 °C, toute la poudre est transformée en rutile pure.

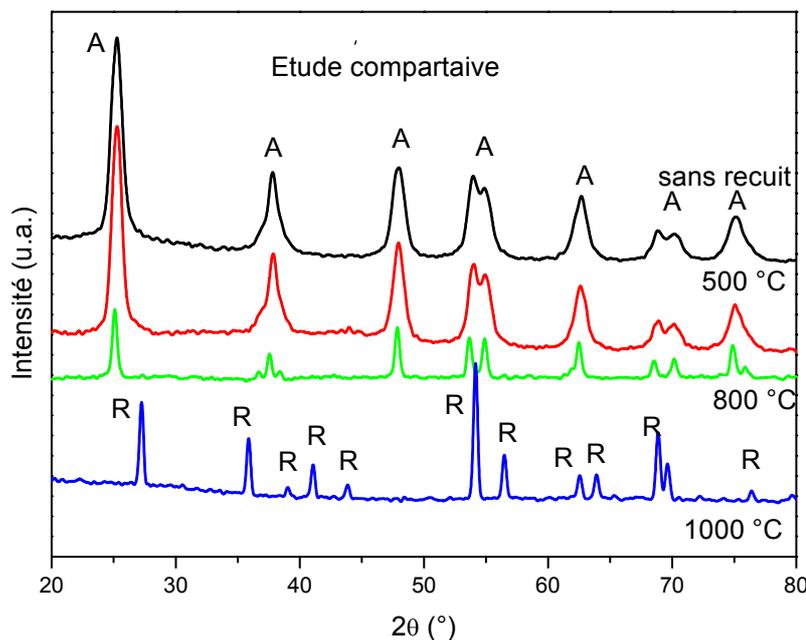


Figure 36 : Etude comparative des spectres DRX

Ce qui montre que, entre ces 2 températures, il se pouvait qu'il y ait coexistence des 2 phases pour des aérogels élaborés dans l'éthanol supercritique. On sait que l'élargissement des pics est étroitement lié à la taille des cristallites. Donc, avec le recuit la taille des particules de l'aérogel augmente. Ceci s'explique par la coalescence de petites particules avec les grosses cristallites.

D'autre part, pour la phase anatase, les paramètres de maille a et c ont légèrement diminué après le recuit à 500°C. Ceci s'explique par la diminution de la longueur de la liaison Ti – O suite au stress résiduel de compression d'origine thermique exercée sur les particules de l'aérogel. Pour des températures de recuit supérieures (800 °C), on constate une augmentation considérable des valeurs des paramètres de la maille élémentaire suite à la déformation de la structure cristalline au cours du processus de la transformation anatase-rutile (dilatation de la liaison Ti-O avant sa rupture, stress de tension d'origine thermique exercée sur les particules). Les différentes valeurs cristallographiques ainsi que la taille des cristallites sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres de maille et diamètre de cristallites des 4 échantillons

L'échantillon	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	D (nm)
TiO ₂ sans recuit	3,7788	9,5003	9,20
TiO ₂ recuit à 500 °C	3,7711	9,4911	10,68
TiO ₂ recuit à 800 °C	3,7936	9,5680	21,40
TiO ₂ recuit à 1000 °C	4,5879	2,9668	26,17

III-3- Microscopie électronique à balayage (MEB):

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées avec un microscope de type Quantum Electronics 600 W. Les images obtenues sur les 4 échantillons pour l'échelle 5 μm sont représentées sur la figure 37. Les images MEB montrent des grains de formes et tailles différentes. Constitués de cristallites de petites dimensions, les grains s'agglomèrent aléatoirement pour former des amas grains de dimensions variables. Pour les aérogels non recuit et recuit à 500°C, on remarque qu'ils sont moins denses et les grains sont plus dispersés, ce qui confirme l'aspect aérogelique de nos échantillons. Avec l'augmentation de la température (à 800 °C), les grains sont devenus petits par rapport à ceux de l'aérogel recuit à 500°C (même échelle). On peut dire qu'à cette température, l'air emprisonné dans les pores est évacué vers l'extérieur, ce qui provoque la dissociation des gros grains en petits grains. On peut dire aussi, qu'à cette température, la majorité de la poudre est devenue presque amorphe, ce qui peut nous permettre de penser que cette dispersion des grains est une conséquence de la transition entre les phases anatase et rutile. Avec l'augmentation ultérieure de la température (vers 1000 °C) ces petits grains s'agglomèrent avec une autre manière pour donner une nouvelle phase qui est le rutile. Entre les températures 800 et 1000 °C, les cristallites (voire même les atomes) se réorganisent pour passer d'une structure à une autre (transformation de phase anatase-rutile).

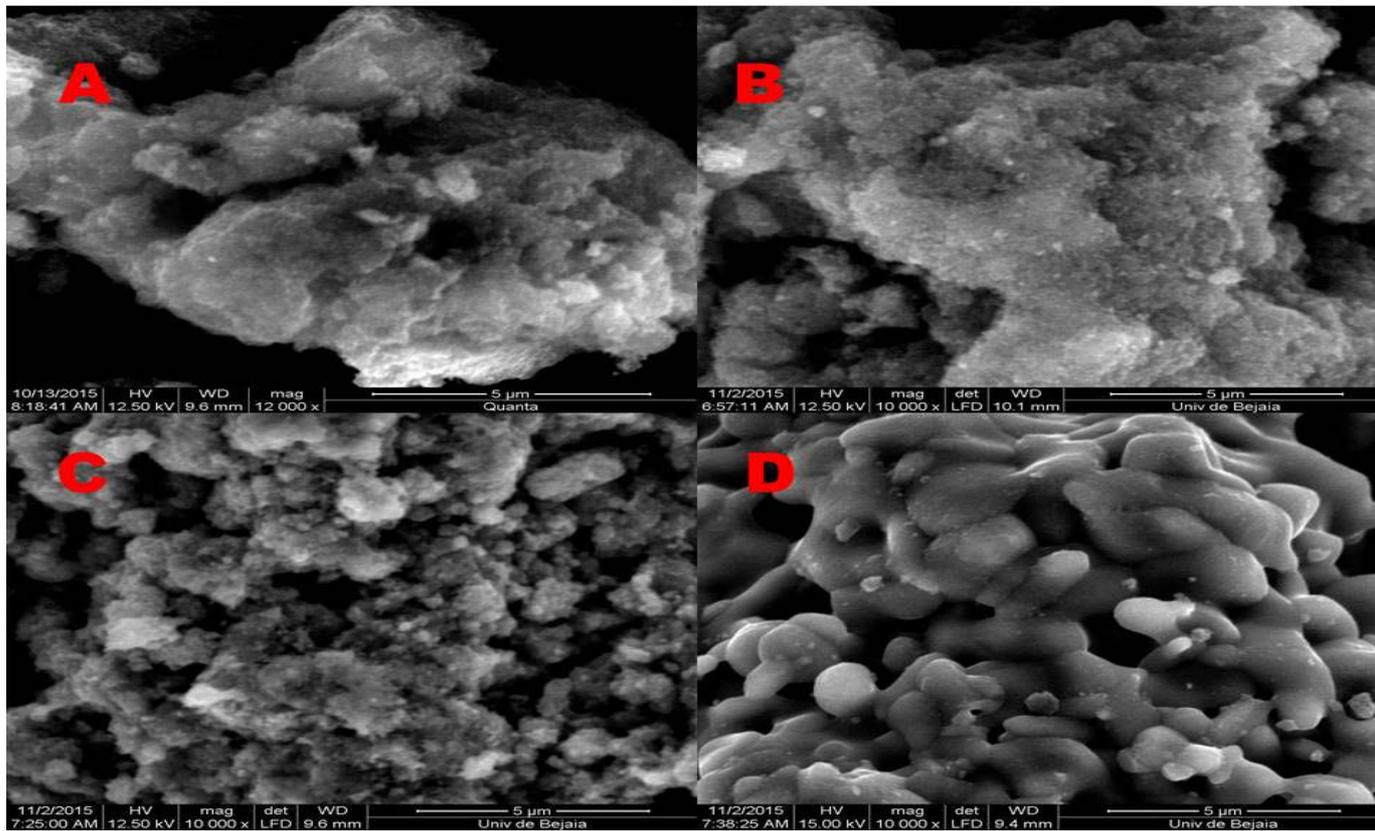


Figure 37: Micrographies MEB de la poudre de TiO_2 : [A-sans recuit,B-recuit à 500 °C,C- recuit à 800 °C et D- recuit à 1000°C]

La microanalyse de l'échantillon sans recuit montre que l'aérogel sans recuit est composé uniquement des atomes C, O et Ti. Les atomes de carbone proviennent de la grille utilisée pour les mesures. Le spectre EDAX est illustré sur la figure 38. Les résultats montrent que les aérogels élaborés dans l'éthanol supercritique sont riches en oxygène.

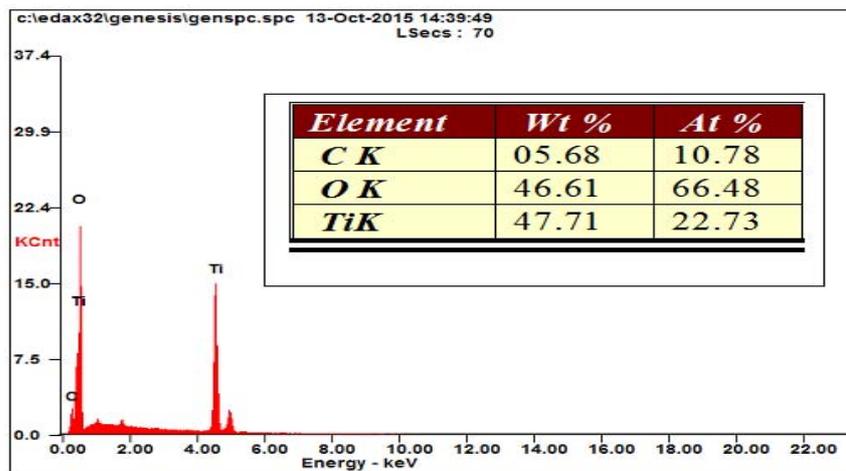


Figure 38 : Spectre EDAX de l'aérogel sans recuit.

III-4-Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :

Les aérogels élaborés ont été caractérisés par la spectrométrie FTIR, les analyses sont réalisées avec des pastilles de KBr (2 mg de l'échantillon mélangé avec 80 mg de KBr) à l'aide d'un spectromètre de type Shimadzu IRAffinity -1. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 39. On remarque la présence des bandes d'absorption caractéristiques des vibrations d'élongation (3400cm^{-1}) et de flexion (1632cm^{-1}) de la liaison O-H due à la présence de quelques traces d'eau sur l'aérogel non recuit et recuit à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La vibration d'élongation symétrique de la liaison C=O est observée à 1416cm^{-1} .

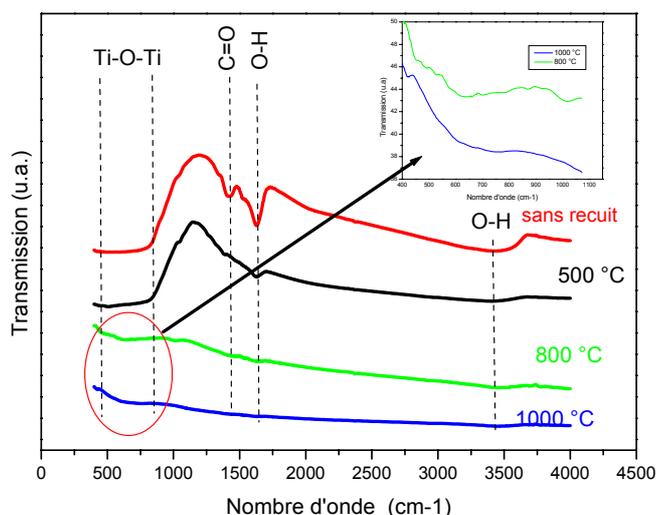


Figure 39 : Spectres IR des aérogels de TiO_2 élaborés dans l'éthanol supercritique.

Cette bande est due à la présence dans la solution de différents groupements carbonyles. Les spectres FTIR montrent aussi la présence dans tous les échantillons d'une large bande d'absorption ($440\text{-}800\text{cm}^{-1}$) due aux différents modes de vibration de la liaison Ti-O-Ti. Cette bande est très intense pour les aérogels non recuit et recuit à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, par contre elle est très faible pour les aérogels recuits à 800 et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ceci peut s'expliquer par le nombre de cristallites très réduit d'anatase (à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) et du rutile (à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). [36]

III-5- Spectrophotométrie UV-Visible.

Les spectres d'absorption optique normalisée des aérogels de TiO_2 élaborés dans l'éthanol supercritique sans recuit et avec recuit à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pendant 2 heures) sont représentés sur la figure 40. On remarque que l'intensité diminue avec le recuit thermique. Les cristallites de TiO_2 absorbent à partir de 350 nm . Avec l'augmentation de la température le seuil d'absorption se décale vers les petites longueurs d'onde. Cette intensité des bandes d'absorption est liée aux nombre de cristallites

du semi-conducteur qui absorbent. Pour les aérogels recuits à 800 et 1000 °C , l'absorption est très faible suite aux nombres très réduits de cristallites d'anatase (à 800 °C) et du rutile (à 1000 °C).

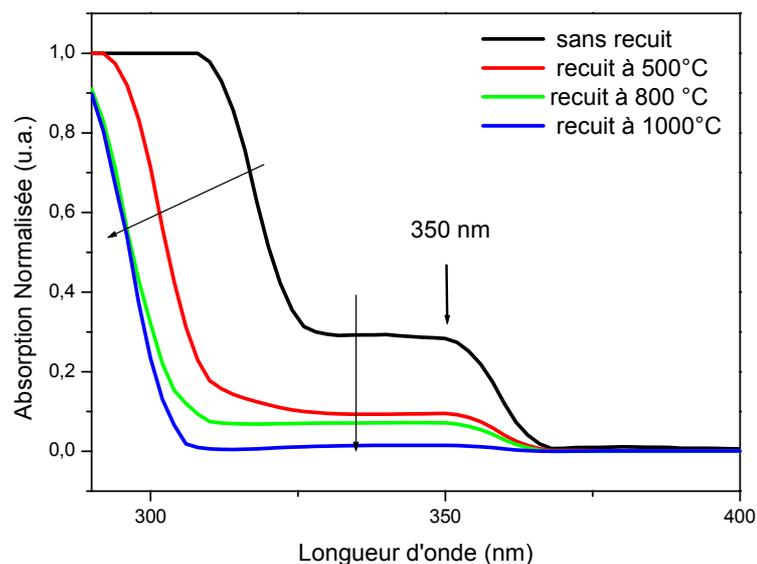


Figure 40 : Spectres d'absorption normalisée des aérogels de TiO₂ élaborés.

Pour déterminer le gap optique des cristallites nous avons tracé les graphes des secondes dérivées de l'absorption optique (figure 41). Le gap optique ne dépend pas de la température de recuit et il est de l'ordre de 3.40 eV. Cette différence (par rapport au massif) est probablement due à la taille très réduite des cristallites élaborées. [35]

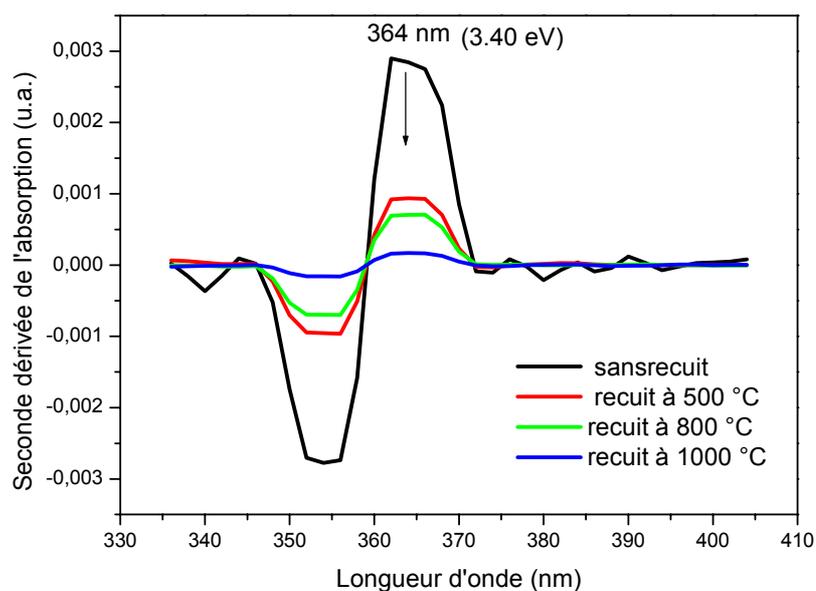


Figure 41 : Dérivées secondes de l'absorption optique

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail des aérogels de TiO₂ élaborés dans l'éthanol supercritique en mélangeant 4 ml de TIPT comme précurseur, 10 ml de méthanol comme solvant et 10 ml d'acide acétique comme catalyseur. Le mélange obtenu a été séché dans les conditions supercritiques de l'éthanol (243 °C ; 63 bar).

L'aérogel obtenu a été recuit à l'air ambiant pendant 2 heures à des températures 500, 800, 1000 °C. Pour étudier l'effet de recuit sur les propriétés structurales et morphologiques de ces aérogels. Les échantillons ont fait l'objet de caractérisations par : DRX, FTIR, MEB, BET et la spectrophotométrie UV-visible.

L'aérogel témoin est doté d'une importante surface spécifique (148 m²/g) et d'une porosité environ 0,725 cm³/g.

Les résultats DRX ont montré que la phase anatase est conservée jusqu'à 800 °C et le produit est composé d'une seule et unique phase. Le recuit à 500 °C a amélioré la qualité cristalline et la taille des cristallites et n'a pas d'effet notable sur les paramètres de maille tétragonale. L'intensité des pics a considérablement diminué en passant de 500 à 800 °C suite aux processus de passage de la phase anatase vers la phase rutile. Entre 800 et 1000 °C on observe une transition de phase de l'anatase pure vers le rutile pure. Aucune coexistence de phase n'a été assurée dans les aérogels élaborés dans l'éthanol supercritique.

Les résultats de FTIR ont montré que les aérogels élaborés sont de grande pureté. Les différentes vibrations de la liaison Ti-O-Ti sont observées entre 440 et 800 cm⁻¹ et dont l'intensité diminue avec le recuit.

Les images MEB ont montrées que les grains sont moins denses dans l'anatase et plus denses dans le rutile. Au voisinage de la température de transition anatase-rutile, les grains deviennent plus divisés de côté anatase et plus soudés de côté de rutile, ceci est dû à la manière avec laquelle les cristallites d'anatase et de rutile s'agglomèrent pour former des grains.

Les résultats de spectrophotométrie UV-visible ont montré que toutes les cristallites absorbent à 350 nm. Le Gap optique calculé avec la méthode de la seconde dérivée est constant et il est de valeur 3,40 eV. L'intensité des bandes diminue avec le recuit suite à la transformation d'une partie d'anatase vers l'état amorphe. Ce seuil d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde avec l'augmentation de la température de recuit.

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des 3 phases de TiO₂

Tableau 2: Résultats BET

Tableau 3: Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ sans recuit

Tableau 4 : Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ recuit à 500 °C

Tableau 5 : Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ recuit à 800 °C

Tableau 6 : Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ recuit à 1000 °C

Tableau 7 : Paramètres de maille et diamètre de cristallites des 4 échantillons

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure 1 : Structures cristallographiques de TiO_2

Figure 2 : Evolution de l'enthalpie : Anatase (trait gras), rutile (rouge) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nano cristaux

Figure 3: Stabilité thermodynamique des phases TiO_2 anatase et rutile obtenue par modélisation d'après Barnard

Figure 4: Diagramme d'équilibre titane-oxygène

Figure 5 : transmittance du dioxyde de titane

Figure 6 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2

Figure 7: Principe de la photo-catalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO_2

Figure 8 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2

Figure 9 : Schéma général de la synthèse sol-gel

Figure 10 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$

Figure 11 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$

Figure 12: Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$

Figure 13: Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$

Figure 14 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$

Figure 15 : Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$.

Figure 16 : Diagramme de phase d'un composé pur

Figure 17 : Schématisation de la structure interne d'un aérogel

Figure 18 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel

Figure 19 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse

Figure 20 : Variation de la température et de la pression dans l'autoclave

Figure 21 : Four utilisé pour le traitement thermique

Figure 22: Le dispositif expérimental utilisé « autoclave »

Liste des Figures

Figure 23 : mécanisme réactionnel d'étape d'hydrolyse en milieu acide (CH_3COOH)

Figure 24 : mécanisme d'étape de la polycondensation « l'Alcoxolation »

Figure 25 : Représentation des conditions de Bragg dans un cristal

Figure 26 : Diffractomètre à RX utilisé.

Figure 27: image de Microscope Electronique à Balayage utilisé

Figure 28 : Dispositif de Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

Figure 29 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Visible

Figure 30: Tracé BET

Figure 31 : Tracé BET pour l'aérogel TiO_2 sans recuit élaboré dans l'éthanol supercritique

Figure 32 : Diffractogramme de l'aérogel de TiO_2 sans recuit

Figure 33 : Diffractogramme de l'aérogel de TiO_2 recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$

Figure 34 : Diffractogramme de l'aérogel de TiO_2 recuit à $800\text{ }^\circ\text{C}$

Figure 35 : Diffractogramme de l'aérogel de TiO_2 recuit à $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Figure 36 : Etude comparative des spectres DRX

Figure 37: Micrographies MEB de la poudre de TiO_2 : [A-sans recuit, B-recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$, C- recuit à $800\text{ }^\circ\text{C}$ et D- recuit à $1000\text{ }^\circ\text{C}$]

Figure 38 : Spectre EDAX de l'aérogel sans recuit.

Figure 39 : Spectres IR des aérogels de TiO_2 élaborés dans l'éthanol supercritique.

Figure 40 : Spectres d'absorption normalisée des aérogels de TiO_2 élaborés.

Figure 41 : Dérivées secondes de l'absorption optique

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] : Catherine Pighini ; Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique. Synthèse de nanocristaux de TiO₂ Anatase à distribution de taille contrôlée .Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne 2011.
- [2] : H. Zhang and J. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO₂," *Journal of Physical Chemistry* 2000 B 104, 3481
- [3]: H. Zhang and J. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *Journal of Materials Chemistry* 1998 8(9), 2073.
- [4] :A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ Nanocrystals in water," *Journal of Chemical Theory and Computation* 1 2005 (1), 107 .
- [5]: [20] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions," *Surface Science* 2005 582, 173
- [6] : A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chan´eac, F. Vilain, E. Tronc, and J. P. Jolivet, "Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy,"*Journal of Materials Chemistry* 2003 13, 877 .
- [7] : H. Zhang, M. Finnegan, and J. F. Banfield, "Preparing single-phase nanocrystallineanatasefrom amorphous titania with particle sizes tailored by temperature," *Nano Letters* 2001 1(2), 81.
- [8] :G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982
- [9] :Rajeshwar K. and *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. 25 (12): p. 1067-1082:
- [10] : Mills, S. Lehunte. *Journal of photochemistry and photobiology*, 1997 108 1.
- [11] : A. Danion , thèse de Doctorat, L'´ecole centrale de Lyon (2004).
- [12] : R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7459-7465
- [13] :Fujishima, A, Zhang, X. and Tryk, D. A, *Surface Science Reports*, 2008. 63(12): p. 515-582.
- [14]:D. Diakit´e, Thèse de Doctorat, universit´e Dijon, (1985).
- [15] : G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1997) 7189.
- [16]: M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 203.
- [17] : P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quant. Electron*, 19 (1983) 1735.
- [18] : J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, *Thin solid films*, 351 (1999) 254-259.

Références Bibliographiques

- [19] : J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering, Surface and coatings technology, 112 (1999) 261-266.
- [20]:T. Maruyama and T. Nishimoto, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 1634.
- [21]: T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, American ceramic society bulletin, (1975) 54 280
- [22] :J Brinker et G W Scherer sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, academic press,volume (70) page 1-18
- [23] : « Elaboration et caractérisation des aérogels de ZnO par méthode sol-gel »l Mémoire de magister université de Bejaia génie des procédés 2011.
- [24]: R Caps U Hienemann, M Ehrmantraut et J Fricke – Evacuated Isolation panels filled with pyrogenic silica powders: properties and application, High temperatures-High pressures, 2001 volume 32 page 151
- [25] : D M Smith,G W scherer et JM Anderson during drying of silica gel Journal of non-crystalline solids 1995 page 188-191.
- [26] : A Wayilons Elaboration et caractérisation de matériaux nanocomposites SiO₂-ZnO par la méthode sol-gel université de Bejaia 2012.
- [27] : K Mouhli et K Taraft Elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO-Al par le procédé sol-gel mémoire DEUA Université de Bejaia 2010.
- [28] :L Arab « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes », thèse doctorat université de Constantine Algérie 2012
- [29]: D Gallagher et T A Ring sol-gel processing of ceramic films chimia Surface Science 2005
- [30] : « élaboration et caractérisation des couches minces de Tio₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs ». : Mémoire magister en physique 2012
- [31] : Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser, Etude des propriétés optiques et de la structure électronique. 2011 HAL : archives ouvertes sud-paris XI.
- [32] : Karkache Radia « Comportement thermique et rhéologique d'un verre de silice obtenue par la méthode sol-gel » Thèse doctorat université Boumerdas 2013
- [33] : Nicolas Alonso-Vant « Etude et caractérisation de couches minces de semi-conducteur nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux » Thèse doctorat université de Lomé 2011.
- [34] : Chelouche Salim « Propriétés des fenêtres optiques ZnO –Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ».thèse magister Université Ferhat Abbas –Setif–2010.

Références Bibliographiques

[35] :—synthesis and characterization of titanium oxide nonmaterials using sol-gel method
American journal of nanoscience and nanotechnology

[36]: .Chelbi, L. Hammiche, D. Djouadi(*) et A. Chelouche ,Caractérisations structurale et
optique de l'aérogels de tio2 élaboré dans l'éthanol supercritiques, Revue algérienne de
Physique RAP, N°

[37] : Ouadfel T et Benaissou F « Effet du cosolvant supercritique sur les propriétés des
aérogels de ZnO :Al » , Mémoire de master ; Génie des procédé, juin 20015, Université Bejaia.