



## Mémoire de Master

Présenté par :

-BELLILI Sabrina

-HAMOUDI Ouahiba

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

**Caractérisation structurale des aérogels  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopés au cérium élaborés dans  
les conditions supercritiques de l'isopropanol**

Soutenu le : 19/09/2021

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Département d'affiliation	Qualité
GRABA Zahra	Chimie	Présidente
BRAHMI Daouia	Chimie	Examinatrice
MEDDOURI Melaz	Chimie	Promotrice

## **REMERCIEMENTS**

Nous remercions dieu de nous avoir accordé, courage, santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de Génie de l'environnement de l'université A-MIRA de BEJAIA.

Nous remercions tous particulièrement M<sup>me</sup> MEDDOURI de nous avoir encadré et pour sa disponibilité durant la préparation de ce travail, ainsi que pour son aide dans la rédaction du mémoire et l'interprétation des résultats.

Les membres de jury trouvent ici l'expression de nos sincères remerciement pour l'honneur qu'ils nous font de bien vouloir jurer ce modeste travail.

Nos sincères remerciements s'adressent également aux personnes qui ont travaillé avec nous au laboratoire de génie de l'environnement pour leurs gentilleses.

## *Je Dédie ce mémoire*

*A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour  
A ceux qui m'ont encouragée et soutenue dans les moments les plus  
difficiles*

*A mes chère parents, pour tous leurs sacrifice, leurs amour, leurs  
tendresse, leurs soutien et leurs prières tout ai log de mes étude.*

*A mes chère frères (Karim et khalifa) et sœurs (chafia, ouahiba,  
Karima, Nassima, Djamila, Saadia) et leurs enfants pour leurs  
soutiens tout au long de mon parcours universitaire*

*A mon fiancé Lyes qui ma soutenue tout au long de ce projet*

*A toute ma famille, et tous mes amis, à mon binôme ouahiba avec qui  
j'ai passé des moments inoubliables à toute sa famille*

*A l'ensemble des étudiant de la promotion master chimie des  
matériaux*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet  
soit possible, je vous dis merci*

*BELLILI SABRINA*

## **DEDICACES**

*Je désire dédier les fruits de ce modeste travail*

*A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre Confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

**Ma chère Mère.**

*A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a Soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, A celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :*

**Mon cher Père.**

*A mes grands-parents ; a mes sœurs **Asma, Nadjet, Cylia** et Mes frères **Khirddine, Seifddine** qui m'ont toujours soutenu et a toute ma famille. A Mon binôme **Sabrina** avec qui j'ai passé des moments inoubliables et à toute sa famille.*

*Toutes mes copines sans exception.*

*Tous les étudiants de ma promotion*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

**HAMOUDI OUAHIBA**

## Liste des Figure

<b>Figure I.1.</b> Séquence de déshydratation et transformation des alumines à partir des hydroxydes d'aluminium. Les notations hcp et fcc se réfèrent à la structure du sous-réseau d'oxygène).....	4
<b>Figure I.2.</b> Maille élémentaire de l'alumine- $\alpha$ .....	4
<b>Figure I.3.</b> Empilement d'octaèdres $AlO_6$ dans l'alumine- $\alpha$ .....	4
<b>Figure I.4.</b> Maille élémentaire de l'alumine- $\gamma$ .....	5
<b>Figure I.5.</b> Empilement d'octaèdres $AlO_6$ et de tétraèdres $AlO_4$ dans l'alumine- $\gamma$ .....	5
<b>Figure I.6.</b> Maille élémentaire de l'alumine- $\theta$ .....	6
<b>Figure I.7.</b> Empilement d'octaèdres $AlO_6$ et de tétraèdres $AlO_4$ dans l'alumine- $\theta$ .....	6
<b>Figure I.8.</b> Maille élémentaire de l'alumine- $\kappa$ .....	7
<b>Figure I.9.</b> Empilement d'octaèdres $AlO_6$ et de tétraèdres $AlO_4$ dans l'alumine- $\kappa$ .....	7
<b>Figure I.10.</b> Structure cristallographique de la boehmite (les atomes rouges, bleus et gris correspondent à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène respectivement). Le parallélépipède jaune représentant la maille élé.....	8
<b>Figure I.11.</b> Structure de la bande directe d'alumine.....	9
<b>Figure I.12.</b> Schéma des niveaux d'énergie pour les ions (a) $Ce^{3+}$ .....	13
<b>Figure I.13.</b> Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; $t_g$ correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.....	16
<b>Figure I.14.</b> Schéma général de la synthèse sol- gel .....	17
<b>Figure I.15.</b> Mécanismes de dissolution-reprécipitations au cours du vieillissement.....	21
<b>Figure I.16.</b> Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage.....	22
<b>Figure I.17.</b> Diagramme de phase d'un composé pur .....	23
<b>Figure 1.18.</b> Schématisation de la structure interne d'un aérogel.....	24

<b>Figure II.1.</b> Agitateur thermique.....	28
<b>Figure II.2.</b> Image d'autoclave utilisé.....	29
<b>Figure II.3.</b> Poudre récupérée.....	30
<b>Figure II.4.</b> Broyeur utilisé.....	30
<b>Figure II.5.</b> Courbe $T=f(t)$ .....	32
<b>Figure II.6.</b> Courbe $P=f(t)$ .....	32
<b>Figure II.7.</b> Courbe $P=f(T)$ .....	32
<b>Figure II.8.</b> Four utilisé.....	33
<b>Figure II.9.</b> Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons x.....	34
<b>Figure II.10.</b> Image de l'appareille DRX.....	34
<b>Figure II.11.</b> Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).....	35
<b>Figure II. 12.</b> Spectromètre infrarouge (FT-IR).....	37
<b>Figure II.13.</b> Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR.....	38
<b>Figure III.1.</b> Diffractogrammes des rayons X des aérogels $Al_2O_3$ et $Al_2O_3 : Ce$ pour les concentrations (0,5 et 2 %)......	40
<b>Figure III.2.</b> Fiche N° 00-010-0173 de $Al_2O_3$ .....	42
<b>Figure III.3.</b> Diffractogrammes des rayons X des pics les plus prononcés aérogels $Al_2O_3$ et $Al_2O_3 : Ce$ pour les concentrations (0,5 et 2 %)......	43
<b>Figure III.4.</b> Les spectres FTIR des aérogels $Al_2O_3$ et $Al_2O_3 : Ce$ pour les concentrations (0,5 et 2 %)......	45

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Principales caractéristiques des structures des polymorphes de l'alumine étudiés.....	8
<b>Tableau I.2.</b> Propriétés de l'alumine.....	10
<b>Tableau I.3.</b> Propriétés physico-chimiques de cérium.....	13
<b>Tableau I.4.</b> Valeur du point critique C ( $T_c$ , $P_c$ ) du solvant utilisé.....	23
<b>Tableau II.1.</b> Propriétés physico-chimiques des produits utilisés.....	27
<b>Tableau III.1.</b> Valeurs des paramètres de maille a, b et c la taille des cristallites D et le volume V.....	45
<b>Tableau III.2.</b> Représente les différentes bandes d'absorption infrarouge des liaisons chimiques présentes dans la l'alumine.....	47

# Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction général ..... 1

## Chapitre I : propriétés et synthèse de l'oxyde d'aluminium

I.1. Introduction ..... 3

I. 2. Propriétés structurales ..... 3

I.2.1. Phase alpha ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ..... 4

I.2.2. Phase gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ..... 5

I.2.3. Phases êta ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), delta ( $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et thêta ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ..... 5

I.2.4. Phase kappa ( $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ..... 7

I.2.5. La boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) ..... 7

I. 3. Les propriétés électroniques ..... 9

I.4. Les propriétés optiques ..... 10

I.5. Défauts de structure dans les alumines ..... 10

I.6. Domaine d'application de l'alumine ..... 11

I.7. Dopage d'alumine ..... 12

I.8. Méthodes d'élaboration ..... 14

I.8.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ..... 14

I.8.2. La pyrolyse laser (procédé chimique) ..... 14

I.8.3. La précipitation chimique ..... 14

I.8.4. La mécanosynthèse ..... 14

I.8.5. Méthode sol-gel ..... 14

I.9. Sol-Gel ..... 15

I.9.1. Historique et définition ..... 15



I.9.2. Procédé sol-gel.....	15
I.9.3. Transition sol-gel .....	16
I.9.4. Les étapes de préparation sol-gel .....	17
I.9.4.1. Synthèse .....	17
I.9.4.2. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel.....	18
I.9.4.3. Condensation.....	19
I.9.5. Vieillessement .....	21
I.9.6. Séchage .....	21
I.9.6. 1. Séchage conventionnel.....	22
I.9.6. 2. Séchage supercritique .....	23
I.9. 7. Produit final .....	24
I.9.8. Recuit .....	24
I.9.9. Avantages et inconvénients.....	25

## **Chapitre 2 : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation**

II.1. Procédures expérimentales.....	27
II.1.1. Les produits chimiques utilisés.....	27
II.1.2. Matériels utilisés .....	28
II.2. Elaboration des aérogels .....	29
II.2.1. Préparation d'alumine pur.....	29
II.2.2. Préparation d'alumine dopé Cérium (0,5%) .....	31
II.2.3. Préparation d'alumine dopé dans cérium (2%).....	31
II.3. Variation des paramètres P et T dans l'autoclave .....	31
II.4. Technique de caractérisation.....	33
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	33
II.4.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FT-IR).....	37

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	39
III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	44
Conclusion.....	47

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherche se sont intéressées aux nanomatériaux, et ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications dans plusieurs domaines scientifiques [1]. Des rapports de recherche récents sur les oxydes métalliques ont montré un grand nombre d'applications industrielles et leurs impacts dans la vie quotidienne [2]. Les types de nanoparticules les plus importants sont les oxydes simples, parmi ceux-ci l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dit alumine, est un matériau avec un fort potentiel d'application en raison de ses propriétés mécaniques, électroniques et électriques [3, 4]. On le retrouve dans plusieurs domaines applications (chimique, céramique, thermique, corrosion, et oxydation électronique et optique) [1,5].

Les propriétés physiques de l'alumine sont fortement liées aux méthodes de préparation. Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration des poudres du  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nous citons à titre d'exemple, la méthode solvo et hydrothermale, la méthode de mécanosynthèse, et méthode sol-gel.

Dans notre travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel associée au séchage supercritique pour élaborer des nanoparticules d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'objectif est d'élaborer des aérogels de l'alumine  $\alpha$  pur et dopée au cérium dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. La technique utilisée est simple et permet de synthétiser des matériaux très purs et de bonne qualité cristalline.

Le manuscrit est composé d'une introduction, trois chapitres et d'une conclusion.

Le premier chapitre décrit les généralités sur l'alumine, ses propriétés et son domaine d'application. Nous présentons ensuite quelques méthodes d'élaboration de l'alumine et l'accent a été mis sur le procédé sol-gel modifié, méthode que nous avons utilisée pour l'élaboration nos échantillons.

Le deuxième chapitre décrit en détail la procédure expérimentale suivie pour la préparation des poudres d'aérogel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur et dopés cérium ainsi que les conditions expérimentales de préparation des échantillons. Les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

## *Introduction générale*

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues.

Notre travail se finalise avec une conclusion générale et une liste de référence que on a utilisédans notre mémoire.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues.

Notre travail se finalise avec une conclusion générale et une liste de référence que on a utilisédans notre mémoire.

**CHAPITRE I**  
**PROPRIÉTÉS ET SYNTHÈSE DE**  
**L'OXYDE D'ALUMINIUM**

# Chapitre I

## Propriétés et synthèse de l'oxyde d'aluminium

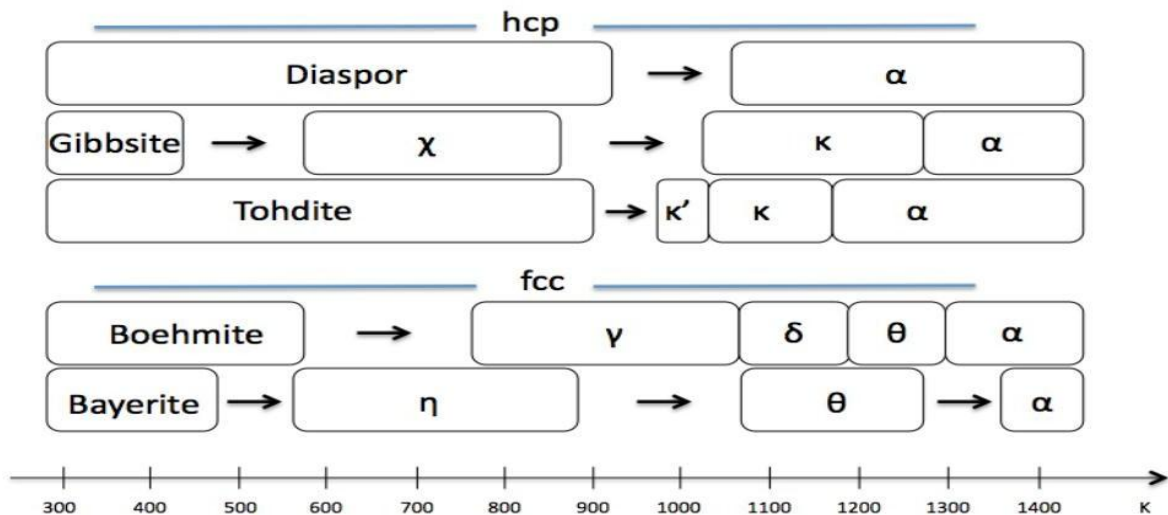
### I.1.Introduction

Le terme alumine est utilisé très généralement et indifféremment pour les matériaux alumineux, aussi bien pour les oxydes d'aluminium anhydres qu'hydratés ou amorphes ou cristallisés, sans distinction des phases présentes [6]. Ainsi plus de vingt-cinq variétés ont pu être décrites. Certains oxydes mixtes, plus proches des aluminates sont aussi regroupés sous la dénomination d'alumine [5,6].

Dans ce chapitre, nous exposerons les propriétés générales des aluminés à savoir : leurs structures cristallines, leurs structures électroniques et leurs propriétés optiques, suivies par des applications qui s'y rattachent. Quelques méthodes d'élaboration de l'alumine seront aussi exposées. Ensuite, nous décrirons le procédé sol-gel que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos échantillons. On s'intéressera aux différentes étapes et paramètres influençant la préparation ainsi que les avantages et les limites de cette méthode.

### I. 2. Propriétés structurales

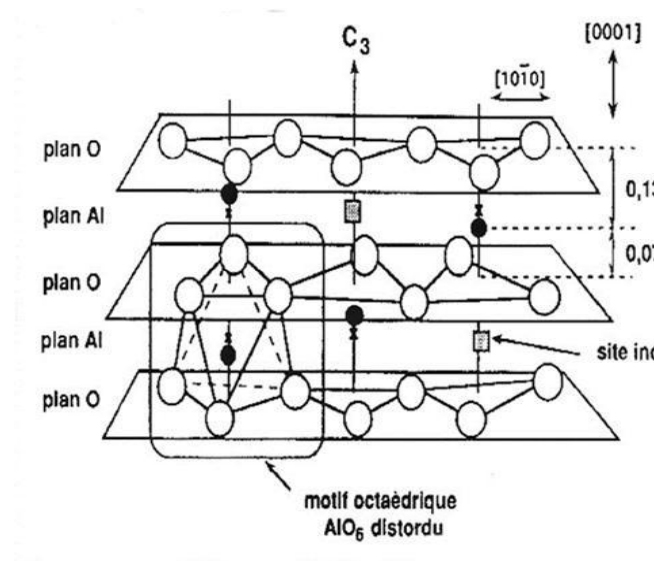
L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule  $Al_2O_3$ . L'alumine ( $Al_2O_3$ ) cristallise sous différentes formes stables ( $\alpha-Al_2O_3$ ) de structure corindon, métastables ( $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -,  $\epsilon$ -,  $\eta$ -,  $\chi$ - $Al_2O_3$ ) et amorphes [7]. Les phases métastables sont souvent considérées comme des aluminés de transition (à basse température). Les phases métastables peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium ( $Al(OH)_3$ ) gibbsite, bayerite ou  $AlO(OH)$  boehmite, diaspore). Les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\kappa$  sont observables sous forme d'alumine pur, tandis que les autres ( $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\chi$ ) ne le sont uniquement qu'en présence d'ajouts tels que le zircon (ZrO<sub>2</sub>), des silicates (SiO<sub>4</sub>) et des alcalins [7]. Ainsi, durant la déshydratation des hydroxydes d'aluminium, hormis dans le cas de la diaspore  $\alpha$ - $AlOOH$ , nous pouvons voir une succession de polymorphes, comme illustré sur la figure I.1.



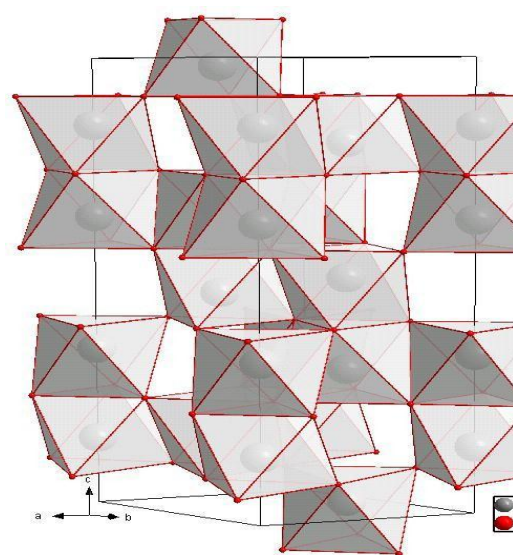
**Figure I.1.** Séquence de déshydratation et transformation des aluminates à partir des hydroxydes d'aluminium [8, 9]. Les notations hcp et fcc se réfèrent à la structure du sous-réseau d'oxygène).

### I.2.1. Phase alpha ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'alumine  $\alpha$  est caractérisée par un groupe spatial R3c, il se cristallise dans la phase rhomboédrique dont les paramètres de maille sont  $a = 4,759 \text{ \AA}$  et  $b = 12,291 \text{ \AA}$  [10]. Les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact et les cations Al<sup>3+</sup> occupent 2/3 des sites octaédriques AlO<sub>6</sub>, comme nous pouvons le voir sur les figures 1.2 et 1.3. Cette phase est stable au-delà de 1150°C. La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible [7].



**Figure I.2.** Maille élémentaire de l'alumine- $\alpha$  [10].



**Figure I.3.** Empilement d'octaèdres AlO<sub>6</sub> dans l'alumine- $\alpha$  [9].

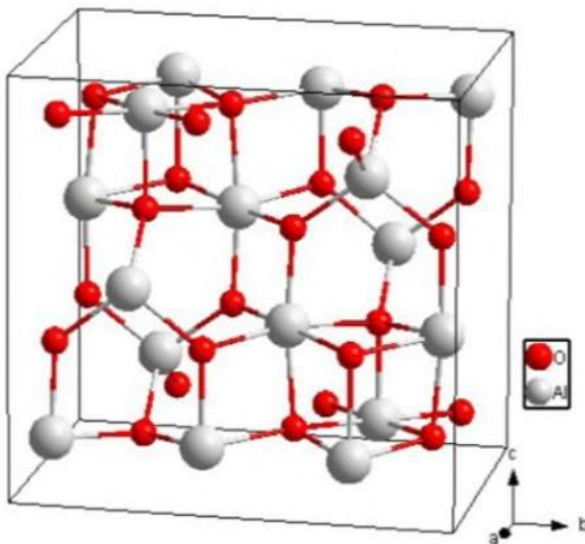


Cette structure, appelée corindon, possède de fortes liaisons (ioniques à 63% et covalentes à 37%) lui permettant de rester stable jusqu'à sa température de fusion [14].

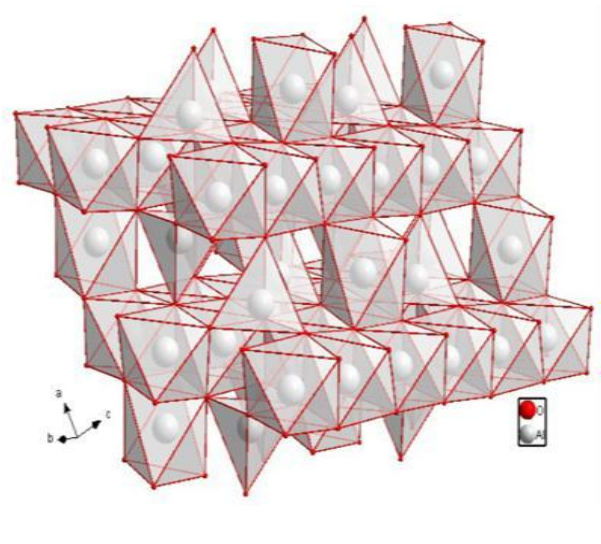
### I.2.2. Phase gamma ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

La  $\gamma$ -( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est un matériau industriel clé avec de nombreuses applications dans le raffinage et la pétrochimie[11], Les paramètres de maille sont donnés par M. Digne et al. :  $a = 5,587 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,413 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,068 \text{ \AA}$ . Dans cette maille monoclinique, quarante atomes sont disposés dans les positions de wyckoff 2e et 4f [5].

La compréhension des mécanismes de transformation des phases polymorphes est également d'une importance majeure pour le frittage des poudres d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanométriques, qui sont généralement des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais se transforment pendant le frittage en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12].



**Figure I.4.** Maille élémentaire de l'alumine- $\gamma$ [5].

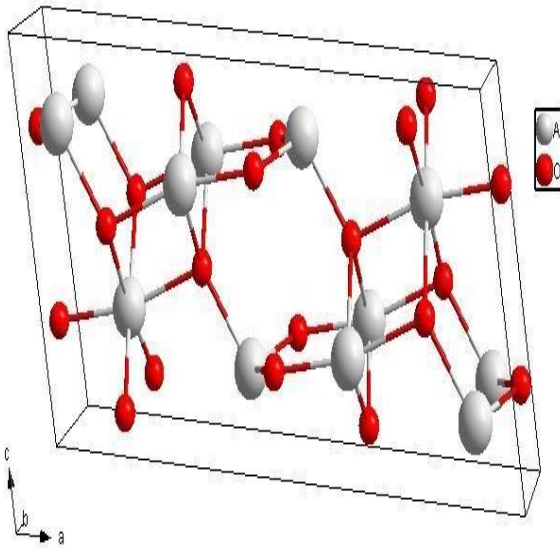


**Figure I.5.** Empilement d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  et de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  dans l'alumine- $\gamma$ [5]

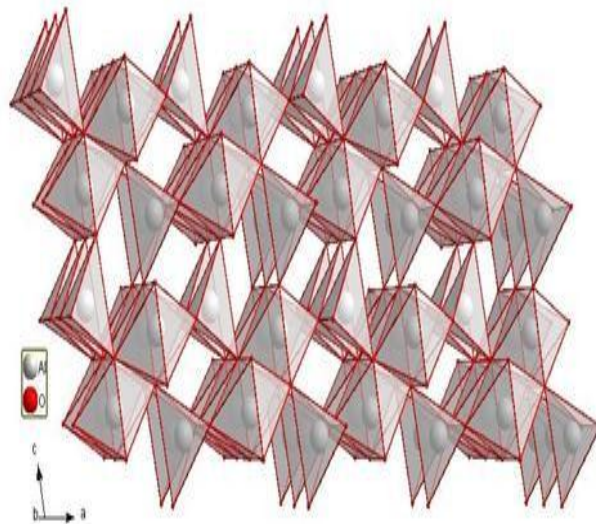
### I.2.3. Phases êta ( $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), delta ( $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et thêta ( $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Ces phases sont aussi composées d'un sous-réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase  $\alpha$ .

La phase  $\theta$  cristallise dans le système monoclinique et repose sur quatre paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  qui sont :  $a = 11,85 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,904 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,622 \text{ \AA}$  et  $\beta = 103,8^\circ$  [5]. La maille élémentaire de la phase  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$  est représentée sur la figure 1.6. La figure 1.7 présente l'empilement de polyèdres dans l'alumine- $\theta$ . La maille allongée suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  est constituée d'un empilement suivant la direction  $\langle 101 \rangle$  de couches de polyèdres, successivement composées soit d'octaèdres soit de tétraèdres. Les octaèdres d'une même couche s'ordonnent en rangées par deux, alignées selon la direction  $\langle 010 \rangle$ . Ils partagent entre eux quatre arêtes et sont connectés avec les tétraèdres des autres couches par leurs sommets. Les tétraèdres partagent leurs quatre sommets à la fois avec des octaèdres et des tétraèdres [10].



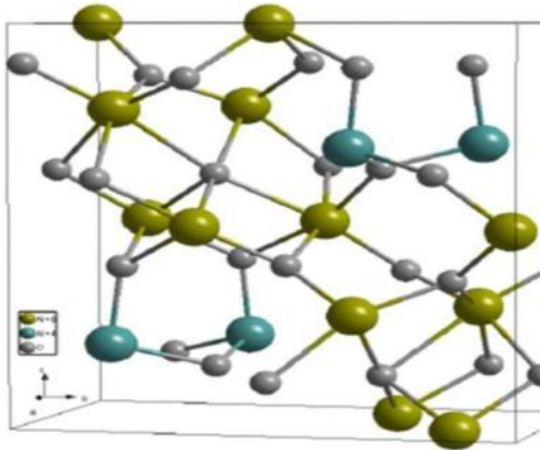
**Figure I.6.** Maille élémentaire de l'alumine- $\theta$  [5].



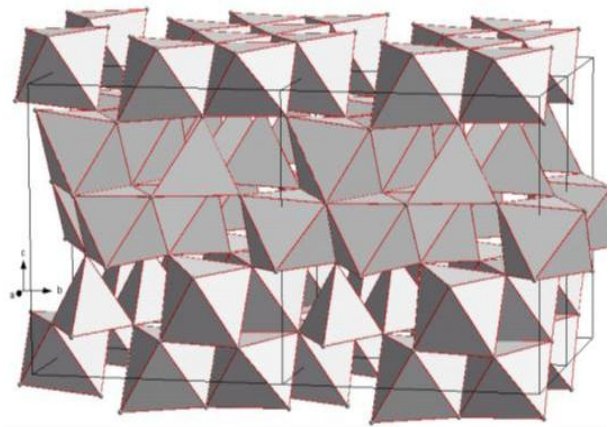
**Figure I.7.** Empilement d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  et de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  dans l'alumine- $\theta$  [5].

### I.2.4. Phase kappa ( $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'alumine  $\kappa$  cristallise dans le système orthorhombique, dont les paramètres de maille sont :  $a = 4,8437 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,33 \text{ \AA}$  et  $c = 8,9547 \text{ \AA}$ , avec des plans compacts d'ions  $O^{2-}$ , les ions  $Al^{3+}$  occupant des sites tétraédriques et octaédriques [5, 6].



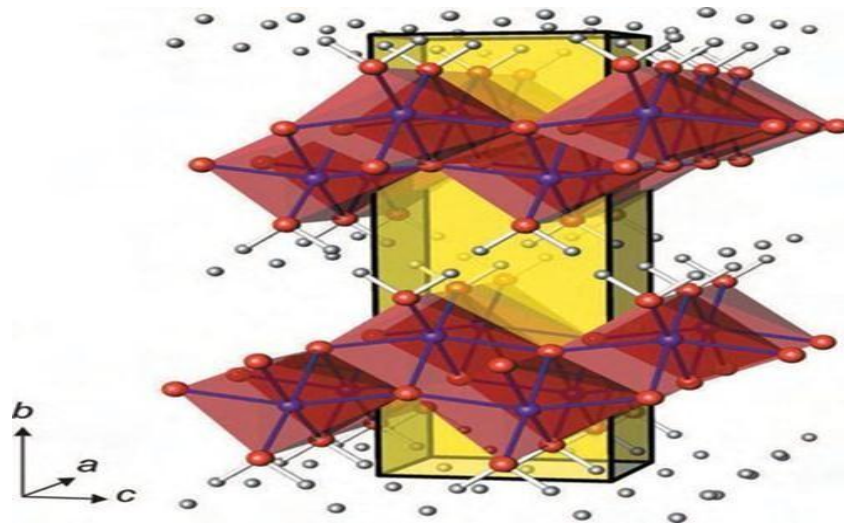
**Figure I.8.** Maille élémentaire de l'alumine- $\kappa$  [51].



**Figure I.9.** Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine- $\kappa$  [5].

### I.2.5. La boehmite ( $\gamma$ -AlOOH)

Le cristal de boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) est composé d'octaèdres déformés, l'aluminium se trouvant au centre et les sommets étant occupés par les atomes d'oxygènes. Ces octaèdres sont juxtaposés pour constituer des doubles couches parallèles au plan (a-c) du cristal (Figure I.10). Ces doubles couches sont reliées entre elles par des ponts hydrogène et forment des rangées parallèles de chaînes en "zigzag", perpendiculairement à l'axe b du cristal. La boehmite cristallise dans une maille orthorhombique dont les paramètres sont :  $a = 2,86$ ,  $b = 12,25$  et  $c = 3,69 \text{ \AA}$  [13].



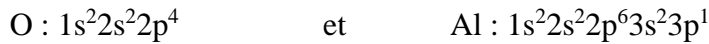
**Figure I.10.** Structure cristallographique de la boehmite (les atomes rouges, bleus et gris correspondent à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène respectivement). Le parallélépipède jaune représentant la maille élémentaire [5] .

**Tableau I.1.** Principales caractéristiques des structures des polymorphes de l'alumine étudiés [5].

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

### I. 3. Les propriétés électroniques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'aluminium sont :



L'alumine fait partie du groupe des oxydes métalliques isolants possédant une bande interdite (gap) large et directe de 5,99 eV [14]. Pour l'alumine- $\alpha$  la structure la plus stable donne un gap direct de 8,8 eV [11]. Pour  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  c'est entre 7 et 8,7 eV [16,17] et pour l'amorphe, elle est entre 5,1 et 7,1 eV [17]. L'alumine de transition ( $\theta$ ) montre une bande interdite indirecte de 4.64 eV [18]. Le rôle principal dans la modification de la bande interdite appartient à un décalage du bas de la bande de conduction en fonction de la forme cristalline de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Les états de valence se composent de deux bandes : la plus basse en énergie est associée à l'orbitale 2s de l'oxygène et la plus haute en énergie est composée essentiellement des orbitales 2p de l'oxygène hybridées avec les orbitales 3s et 3p de l'aluminium dans les basses énergies de la bande, le haut de la bande ayant essentiellement un caractère O (2p). La bande de conduction tient son caractère des orbitales Al (3s) avec une petite contribution de O (2p). Enfin, certaines études montrent une faible participation des orbitales (3d) de l'aluminium dans la liaison chimique [19, 10, 21]

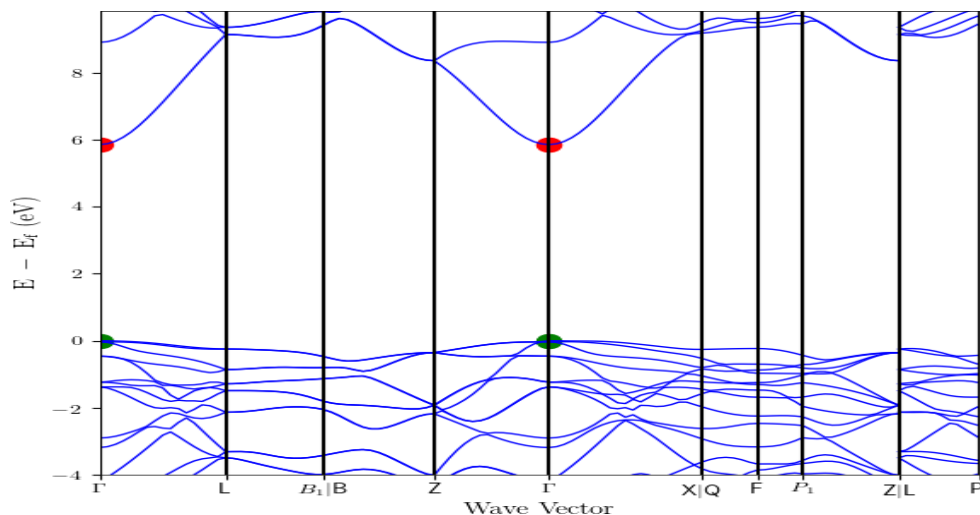


Figure I.11. Structure de la bande directe d'alumine [21].

### I.4. Propriétés optiques

La largeur de la bande interdite fait que, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est transparent dans l'UV- visible. De plus, c'est un matériau avec un indice de réfraction élevé de 1,76 (tableau I.2). Parmi les phases cristallines, c'est la phase  $\alpha$  qui possède le plus grand indice de réfraction (1,78).

Les principales propriétés chimiques et physiques de l'alumine sont regroupées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2.** Propriétés de l'alumine [18].

<b>Propriétés chimiques</b>	
Formule brute	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [Isomères]
Masse molaire	$101,9613 \pm 0,0009 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Al 52,93 %, O 47,07 %,
Energie de gap	5.99 Ev
<b>Propriétés physiques</b>	
T° fusion	2 054 °C
T° ébullition	3 000 °C
Masse volumique	$3,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Conductivité thermique	$10,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (500 °C) ; $6,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 1000 (°C)
Densité	3.98
Indice de réfraction	1.76 à 1.77
Chaleur massique à 25°C	0.79 J/g.°C.
Conductivité thermique à 25°C	46 J/m.s.°C
Résistance au choc thermique	500 K <sup>-1</sup>

### I.5. Défauts de structure dans les alumines

Nous rencontrons généralement dans les cristaux des imperfections locales (lacunes, insertions, dislocations...). Les lacunes se forment lorsqu'un atome quitte un nœud du réseau pour aller sur un site en surface (défaut de SCHOTTKY) ou en position interstitielle (défaut de FRENICEL). Il existe également des composés non stœchiométriques (défaut de WAGNER) [6].

A ces défauts ponctuels s'ajoutent ceux créés par la présence d'atomes étrangers dans le cristal, de nombreuses études ont mis en évidence ces défauts et particulièrement dans la phase alpha où les plus répandus sont de type Schottky [22, 23]. Il existe aussi des défauts ionisés comme les lacunes d'aluminium et d'oxygène [10]. Les lacunes facilitent la diffusion des espèces dans les solides et les discontinuités réticulaires (pièges associés à des impuretés substitutionnelles) ont également un rôle dans les phénomènes de diffusion. La mise en évidence de certains types de défauts dans le réseau des alumines de transition devrait permettre de comprendre et d'expliquer le comportement de ces défauts dans certains milieux sous des sollicitations extérieures (température, pression, lumière).

### **I.6. Domaine d'application de l'alumine**

- ✓ **Chimique** : Utilisation comme barrière anti-diffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif [7].
- ✓ **Mécanique** : Protection contre l'usure et l'érosion par des particules [7].
- ✓ **Thermique** : Couche de protection thermique [7].
- ✓ **Corrosion et oxydation** : Protection de l'acier contre la corrosion à haute température [7].
- ✓ **Electronique** : Couche de passivation, oxyde de grille, masquage en photolithographie [7].
- ✓ **Optique** : Réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires [7].

## **I.7. Dopage d'alumine**

Le dopage de l'alumine  $\alpha$  peut être réalisé de différentes manières. On notera principalement deux types de dopage, le dopage en voie sèche (mélange des poudres d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'oxyde métallique dopant  $\text{M}_x\text{O}_y$ ) ou les méthodes de dopage en voie humide. Ces dernières sont généralement préférées car elles permettent une répartition plus homogène du dopant au sein de la matrice d'alumine. Dans ce cas, le précurseur d'alumine de départ est dispersé dans une solution alcoolique, isopropanol, ou aqueuse dans laquelle on ajoute les éléments dopants [10]. L'alumine possède de nombreuses propriétés favorables mais il est difficile de le rendre transparent en raison de sa structure cristalline anisotrope (propriétés différentes d'une direction à l'autre). Des études ont montré que le dopage par un élément de terres rares (TR) conduit à des changements drastiques des propriétés structurales et optiques de l'alumine. Le Cérium (Ce) est une terre rare très intéressante pour le dopage de l'alumine pour obtenir des matériaux susceptibles d'être utilisés dans diverses applications spécifiques [24].

- **Cérium**

Le cérium ( $Z = 58 : [\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$ ) appartient à la famille des halogénures de terres rares, l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est le second de la série des lanthanides. Les niveaux d'énergie du cérium trivalent, de structure électronique  $4f^1 5s^2 5p^6$ , sont représentés sur (la Figure I.12) [25]. La transition intéressante est la transition entre niveaux  $4f^1$  et  $5d^1$  [25]. L'état fondamental  $4f^1$  est formé de deux niveaux  $2F_{5/2}$  et  $2F_{7/2}$  séparés d'environ  $2000 \text{ cm}^{-1}$  en raison du couplage spin-orbite [26]. Le cérium peut être présent sous forme de  $\text{Ce}^{4+}$  qui est une autre forme stable. Cependant, il ne comporte aucun électron dans le niveau  $4f$ , et donc il n'y a plus de possibilité de transition dans le domaine de l'optique : il ne possède donc pas de propriétés optiques [25].



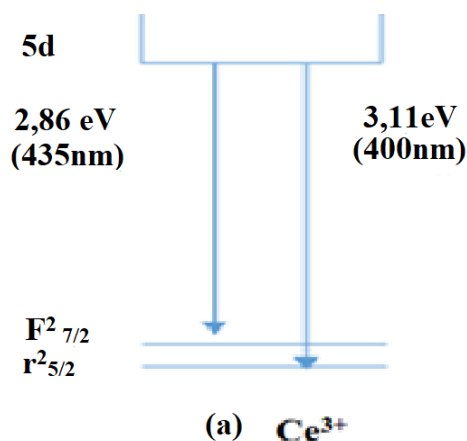


Figure I.12. Schéma des niveaux d'énergie pour les ions (a)  $Ce^{3+}$  [25].

Les principales propriétés chimiques et physiques du cérium sont regroupées dans le tableau 1.3 :

Tableau I.3. Propriétés physico-chimiques de Cérium [24].

Cérium	Ce
Numéro atomique	58
Masse molaire	g/mol 140.12
Électronégativité de pauling	1.1
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup> 6.76 a °C 20
Température de fusion	°C 799
Température d'ébullition	°C 3426
Rayon atomique (Van der Waals)	nm 0.181
Rayon ionique	0.102(+3) ; nm 0.087 (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	KJ/mol 526.8
Potentiel standard	-2.48V(Ce <sup>+3</sup> /Ce) ; 1.74 (Ce <sup>+4</sup> /Ce <sup>+3</sup> )
Conductivité électrique(S/m)	1.15*10 <sup>6</sup>
Structure a face cristalline	Cubique a face centrée

**I.8. Méthodes d'élaboration**

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour la synthèse de l'alumine (nanoparticules, poudres, couches minces, matériaux nanoporeux,...), qui peuvent être mécaniques, chimiques ou physiques. On citera, ci-après, quelques-unes :

**I.8.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

La méthode CVD (Chemical Vapor Déposition) permet généralement, d'effectuer des dépôts de matériaux sur un substrat pour donner suite à une réaction chimique de ces espèces en phase vapeur [27].

**I.8.2. La pyrolyse laser (procédé chimique)**

Impliquant la décomposition des précurseurs chimiques pour former un nouveau composé, est fréquemment employé pour la fabrication des poudres nanométriques. Cette méthode permet un bon contrôle des réactions et de la production de poudre de haute pureté[28].

**I.8.3. La précipitation chimique**

Est l'une des méthodes utilisées fréquemment en industrie et en laboratoire de recherche. Dans ce processus, une solution contenant des agents de précipitation, tel que l'hydroxyde ou l'acide oxalique, est ajoutée à la solution contenant des cations de l'oxyde désiré. Cette étape est suivie par élimination des précipités par chauffage [28].

**I.8.4. La mécanosynthèse**

Permet de synthétiser des nanomatériaux. Les nanopoudres obtenues par cette méthode présentent généralement des impuretés dues à la contamination par les médias de broyage et une distribution large des particules [28].

**I.8.5. Méthode sol-gel**

C'est un procédé simple de synthèse de divers matériaux d'oxydes métalliques nanométriques. C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels d'alumines et, par conséquent, ce procédé sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

## **I.9. Sol-Gel**

### **I.9.1. Historique et définition**

La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen 1845. Selon ses observations, sous l'action d'une atmosphère humide [29], le procédé et utilisé par l'industrie verrière après près d'un siècle [26]. Le premier brevet "sol-gel" a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke, Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements antireflets qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs [29] .

Comme souvent dans le domaine verrier, l'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif que le développement technologique. Le premier congrès international "Glasses and Glass Ceramics from Gels" s'est tenu en 1981 à Padoue, sous l'initiative d'un petit groupe de scientifiques parmi lesquels V. Gottardi, H. Scholze et J. Zarzycki. Depuis les progrès ont été rapides et les procédés sol-gel se sont étendus au domaine des céramiques, des hybrides organo-minéraux et même depuis peu aux biomatériaux. Le dernier congrès qui s'est tenu au Japon en 1999 a réuni plusieurs centaines de scientifiques venant de tous les horizons. Un site internet "www.solgel.com" vient même de s'ouvrir qui donne les informations les plus récentes sur le développement des procédés sol-gel [29].

### **I.9.2. Procédé sol-gel**

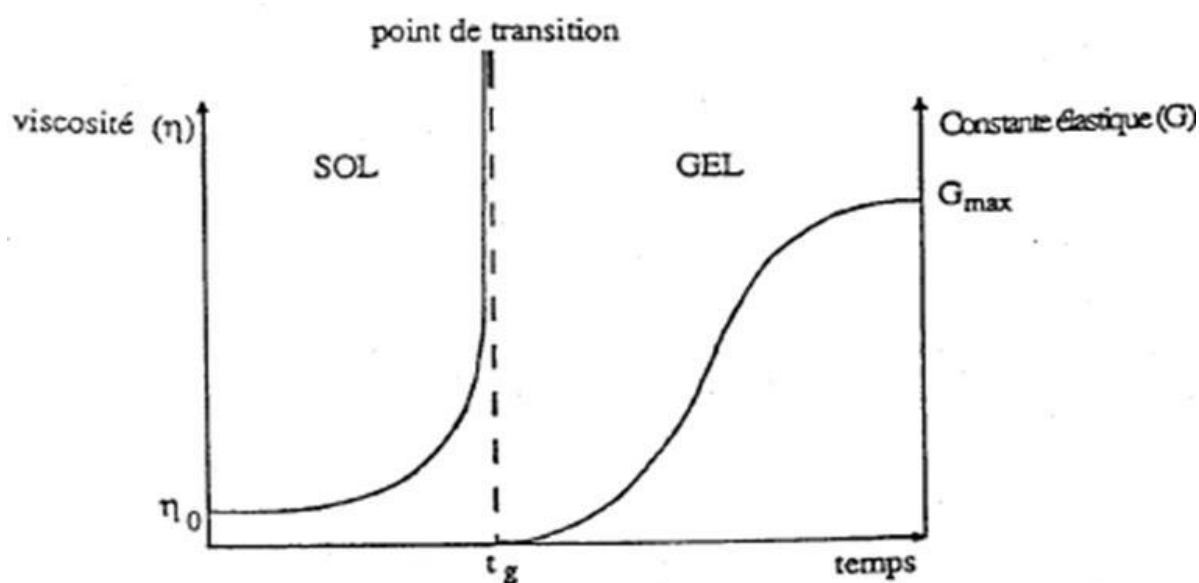
Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux qu'il est apparu comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre, il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température [23]. Sol- gel, bien que connu depuis plus de 150 ans [27].

Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La (figure I.13) traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb  $G$  (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante  $G$  tend vers sa valeur minimale [27].

### I.9.3. Transition sol-gel

Au cours de la synthèse sol-gel, le milieu réactionnel passe d'une phase liquide (sol) à un milieu biphasique comportant des phases liquide et solide (gel) lors de la transition sol-gel, à un temps appelé temps de gélification ( $t_g$ ). Cette transition peut être étudiée au travers de la caractérisation du comportement du sol par rhéométrie. La gélification a ainsi été étudiée grâce à la méthode développée par Winter et Chambon, qui permet de déterminer le temps de gélification lors d'une réaction de réticulation [27].

Les propriétés d'un gel et sa réponse au traitement thermique sont très sensibles à la structure déjà créée pendant l'étape sol. Par conséquent, la formation d'agrégats colloïdaux détermine souvent les principales propriétés de la poudre. En variant les conditions chimiques dans lesquelles la silice est polymérisée. On synthétise actuellement des colloïdes d'oxyde de métal de transition non dispersés qui peuvent présenter des formes anisotropes. Les interactions particule-particule conduisent alors à la formation d'agrégats anisotropes dans lesquels toutes les particules individuelles sont mutuellement orientées [27].



**Figure I.13.** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [27].

1.9.4. Les étapes de préparation sol-gel

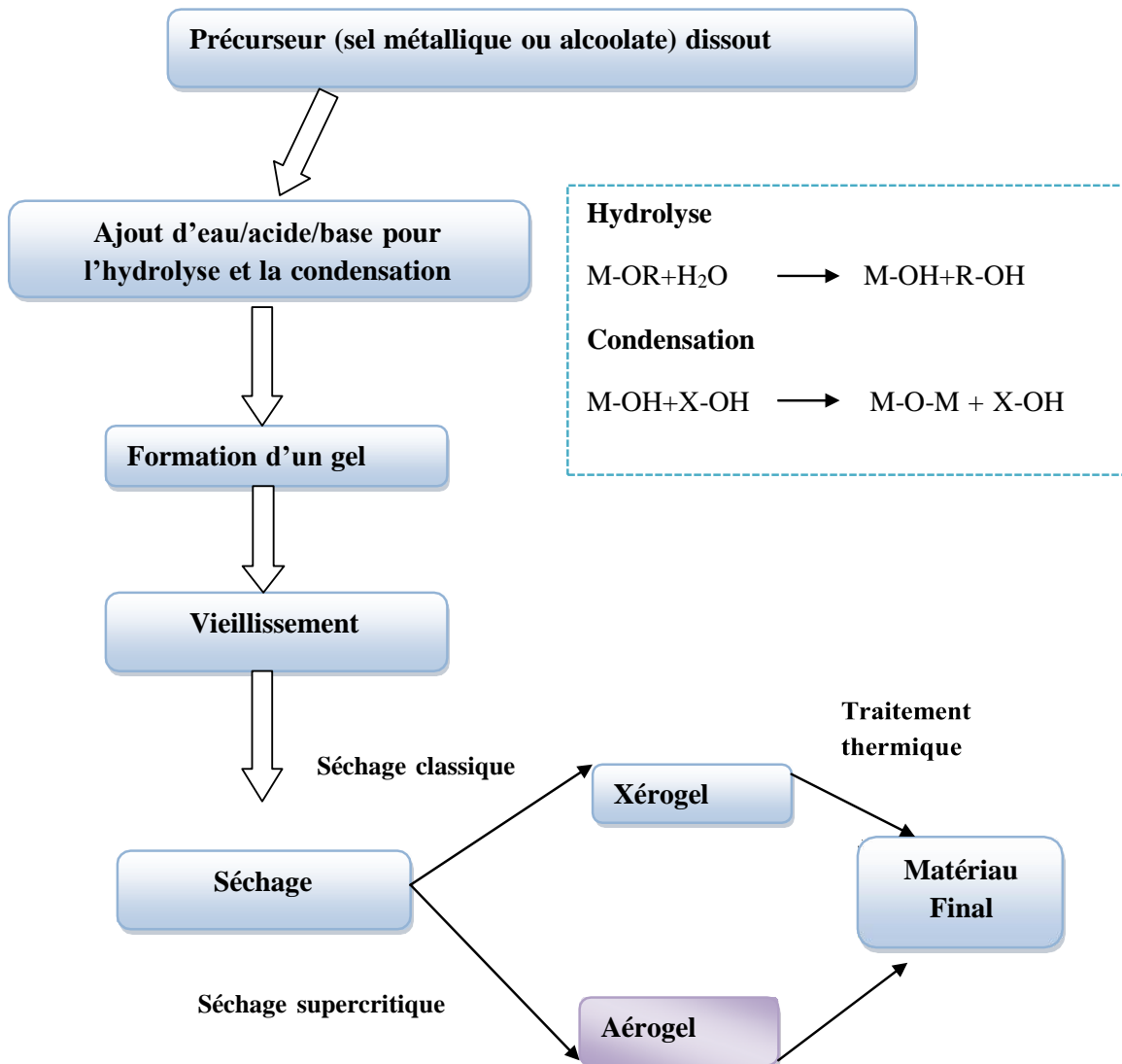


Figure I.14. Schéma général de la synthèse sol- gel [26].

1.9.4.1. Synthèse

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse condensation de précurseurs, qui peut être à son tour

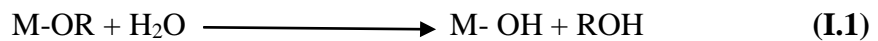
traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [27].

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes : (1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique-recuit [27].

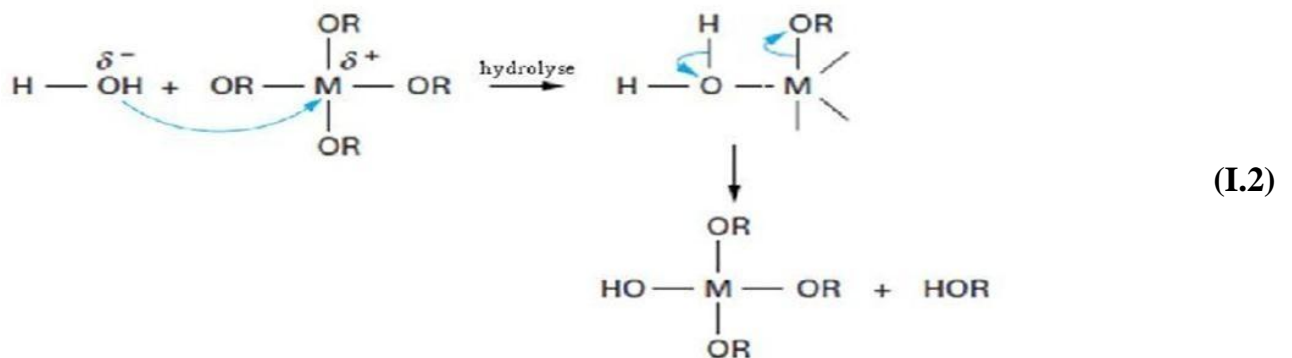
**I.9.4.2. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel**

➤ **Hydrolyse**

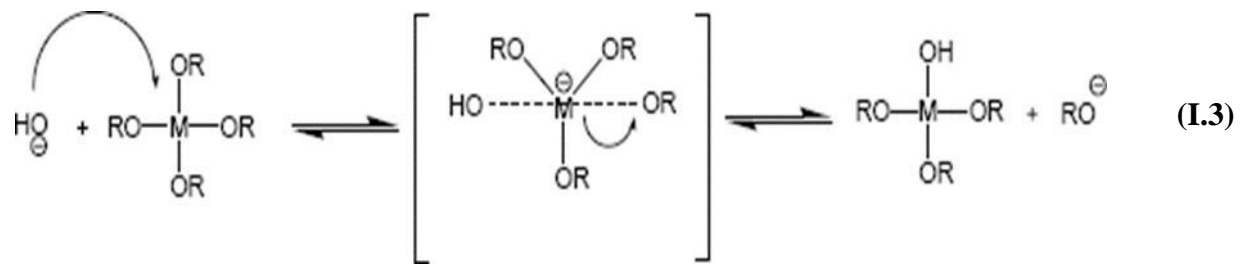
Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse intervient tout d'abord, puis la condensation [23].



✓ Dans le cas de la catalyse acide, un groupe alcoxydes, portant une charge partielle négative, est facilement protoné



✓ Pour les catalyses basiques l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée

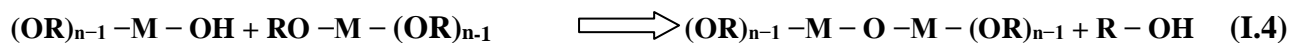


### I.9.4.3. Condensation

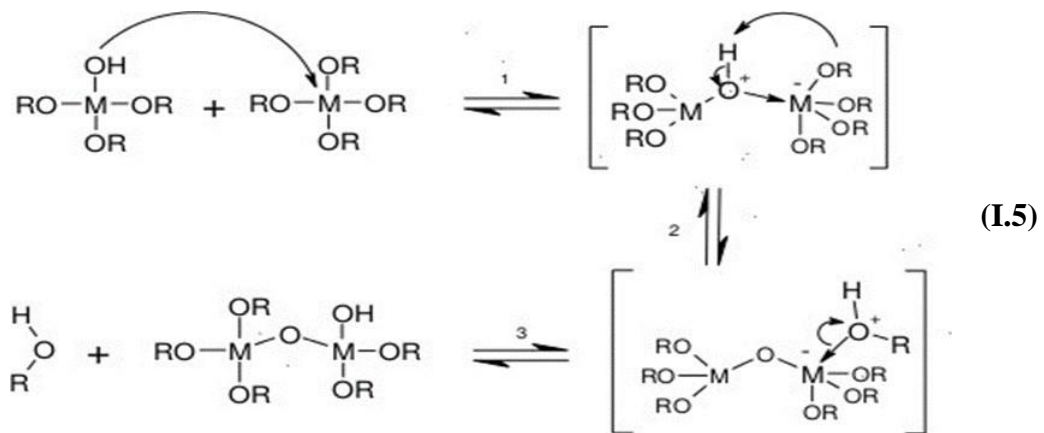
Les réactions de condensation font suite à l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique et conduisent à la formation des liaisons M-O-M du réseau final de l'oxyde. La condensation peut avoir lieu entre les différents groupements : la condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau (il s'agit de l'oxolation) ; tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libèrent des groupements alcools (il s'agit de l'alcoxolation).

- **L'alcoxolation :**

La réaction s'établit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un est partiellement hydrolysé et l'autre non hydrolysé suivant la réaction suivante :

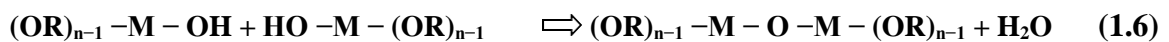


On peut donner un exemple, représenté dans la figure suivante, d'une alcoxolation qui se produit entre un alcoxyde hydrolysé de type  $\text{M}(\text{OR})_3(\text{OH})$  et un autre non hydrolysé de type  $\text{M}(\text{OR})_4$  :

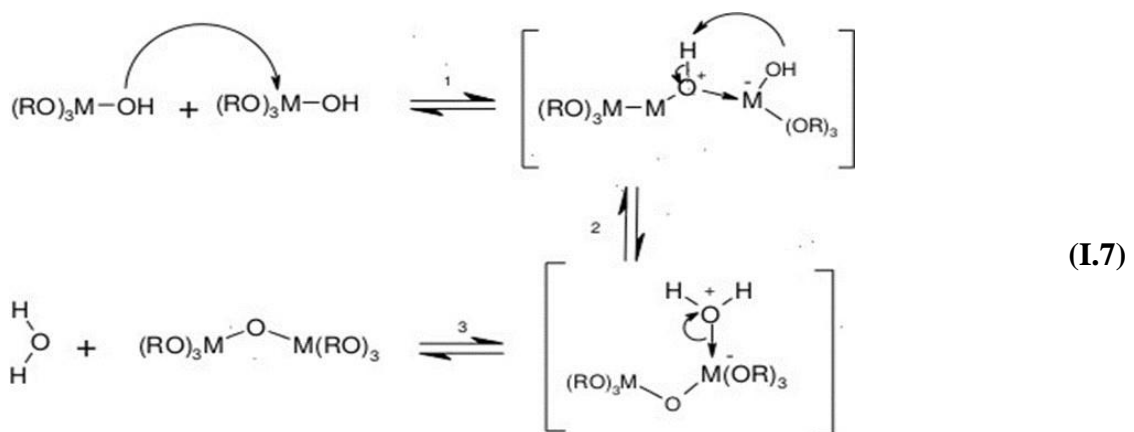


• Oxolation :

Appelée aussi déshydratation, elle se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. C'est la même réaction que l'alcoxolation mais avec élimination d'une molécule d'eau.



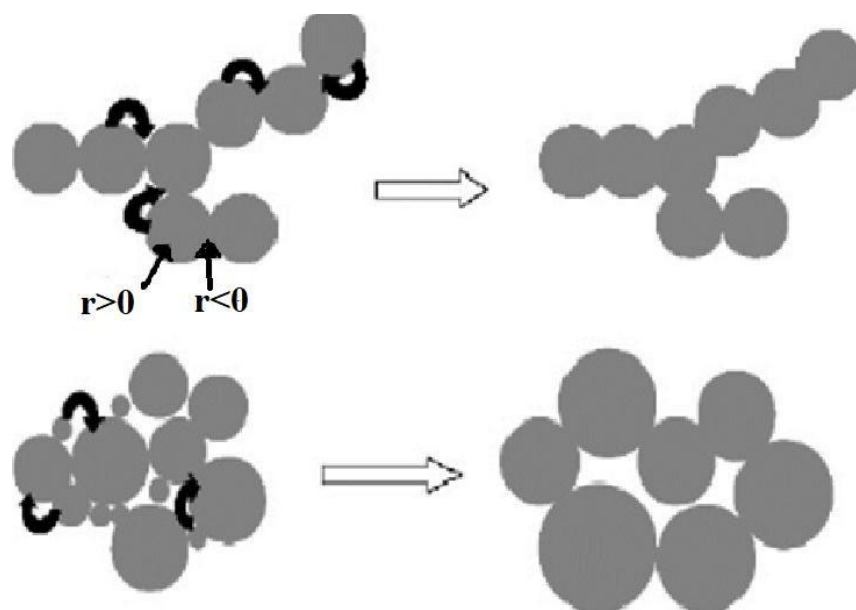
On peut citer comme exemple deux alcoxydes métalliques hydrolysés, comme le montre l'équation (I.7), ci-après.





### I.9.5. Vieillissement

Au moment de la transition sol-gel, le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs. Il peut donc continuer à évoluer notamment par poursuite des réactions de condensation entre groupements voisins. La flexibilité des chaînes de silice favorise également la condensation entre groupements initialement éloignés. La formation de ces nouveaux ponts siloxanes augmente le degré de réticulation du gel (illustré par l'augmentation des proportions d'espèces Q3 et Q4 au cours de la phase de vieillissement [31]).



**Figure I.15.** Mécanismes de dissolution-reprécipitations au cours du vieillissement [26].

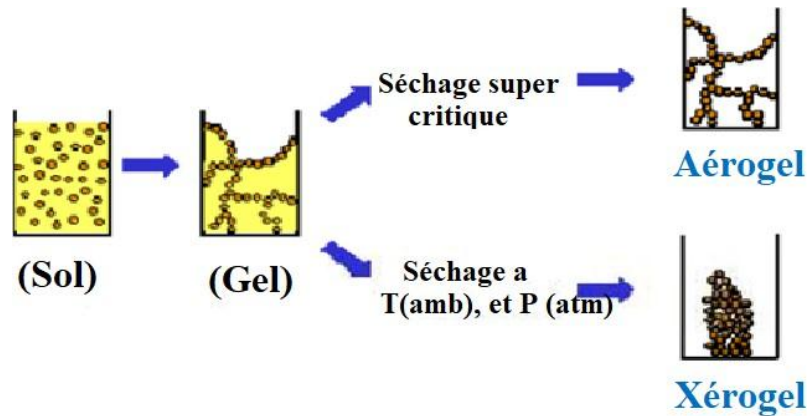
### I.9.6. Séchage

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel. Une fois gélifié, le matériau subit le séchage. Cette phase de séchage est cruciale permettant l'obtention du matériau sol-gel par l'élimination du solvant résiduel constituée principalement d'alcool et d'eau. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux [27].

Il existe deux types de séchage

- Séchage conventionnel qui donne un xérogel ;
- Séchage supercritique qui donne un aérogel

Ces types de séchage sont illustrés sur la figure I.16.



**Figure I.16.** Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [26].

#### I.9.6. 1. Séchage conventionnel :

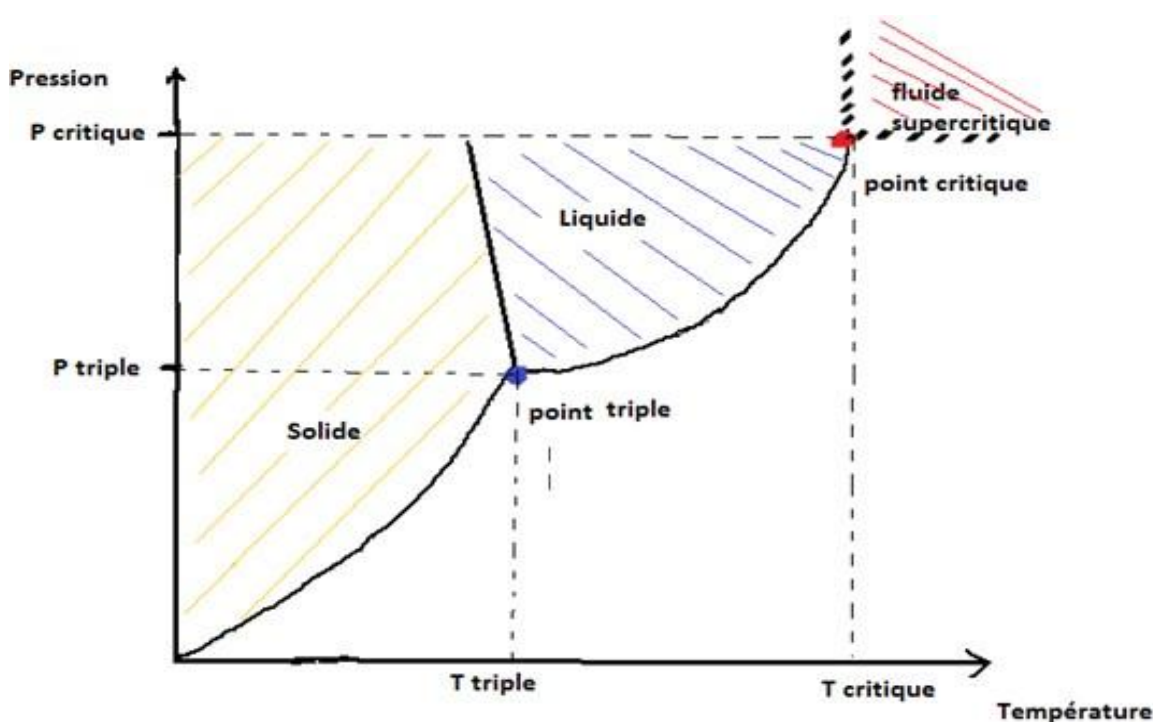
Cette méthode de séchage consiste à laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression, ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression. Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé xérogel. Ce type de matériaux est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température proche de l'ambiante. Le produit obtenu présente une texture poreuse. Une fois tous les composants introduits, et après un temps d'agitation suffisamment long pour bien homogénéiser le sol, celui-ci est versé dans des récipients clos que l'on stocke à l'abri de toutes vibrations, on le laisse alors vieillir et sécher à température constante. Le gel sec (xérogel) obtenu est ensuite recuit pour le stabiliser et éliminer les résidus organiques. Les monolithes ainsi formés sont sensibles aux fissures lors du séchage, mais il est possible d'obtenir des échantillons de taille conséquente (plusieurs centimètres) et de formes variées [32].

### I.9.6. 2. Séchage supercritique :

Le principe de cette méthode est d'évacuer, dans un autoclave, le solvant contenu dans la porosité du gel en condition de pression et de température (au-delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène de tension superficielle nulle. Le séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume, l'évacuation du solvant 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. De point de vue densité, le xérogel est plus dense que l'aérogel.

**Tableau I.4.** Valeur du point critique C ( $T_c$ ,  $P_c$ ) du solvant utilisé.

Solvant	Température critique (°C)	Pression critique (Bar)
isopropanol	240	53



**Figure I.17.** 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 liquide et gazeuse 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.

### I.9. 8. Produit final

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, l'évacuation du solvant est réalisée par évacuation rapide, conduisant ainsi à un matériau de très faible densité et une conservation de la structure du réseau du gel. Dans ce cas un aérogel est obtenu. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé aérogel [33].

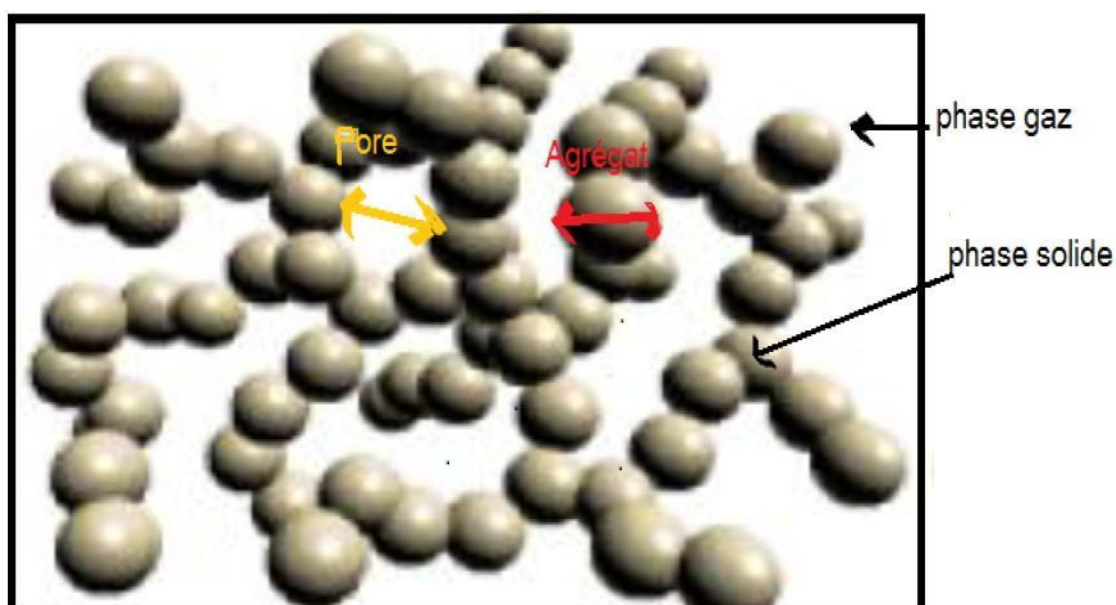


Figure 1.18. Schématisation de la structure interne d'un aérogel [34].

### I.9.9. Recuit

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [27]. C'est un traitement qui tend à ramener un matériau trempé ou écroui (par exemple : suite à un laminage) dans son état d'équilibre en le portant à une température située dans son domaine de transformation. En fonction de la température du recuit et du taux d'écrouissage du matériau (% de déformation plastique) une recristallisation peut se produire, des grains nouveaux se forment

à partir de germes constitués par des défauts de l'ancienne structure (nœuds de dislocations, joints de grains...) [35].

### **I.9.10. Avantages et inconvénients**

#### **➤ Avantage du procédé sol-gel**

✓ L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication [26].

✓ Le procédé est très simple en pratique et il permet d'élaborer des matériaux sous diverses formes

(massif, fibre, poudre ou films) [26].

✓ La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation. On passe ainsi par des étapes (sol ou gel) dont la viscosité est adaptée à des opérations de mise en forme telles que le dépôt de films minces (trempage, tournette), l'étirage de fibres, voire le moulage de formes complexes. On peut ainsi mettre en forme le verre directement à partir de la solution, sans passer par la fusion pâteuse d'un mélange de poudres [29].

✓ La technologie sol-gel est une approche de la chimie du solide qui ouvre deux grandes nouvelles possibilités d'accès à de nouvelles formes de la matière [26].

#### **➤ Les inconvénients du procédé sol-gel :**

✓ Deux obstacles viennent cependant freiner le développement des procédés sol-gel; le prix des précurseurs alcoxydes et les problèmes liés à la manipulation de grandes quantités de solvants organiques auxquels l'industrie verrière n'est guère habituée [29].

✓ Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Un kilogramme de verre "sol-gel" revient au moins cent fois plus cher que le même verre fait par "fusion-coulée". Par contre, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. La plupart des

développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organo-minéraux [29].

✓ Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermique. La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte (certains sols de  $\text{TiO}_2$  ne conservent une forme liquide que 1 ou 2 jours avant gélification) [29].

**CHAPITRE II**

**ELABORATION DES ÉCHANTILLONS ET**

**TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION**

## Chapitre II

### Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre on présente les différentes étapes suivies pour l'élaboration des poudres d'aérogels d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le solvant utilisé et l'appareillage employé lors du séchage supercritique. Aussi seront décrites, les différentes méthodes et techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

#### II.1. Procédures expérimentales

##### II.1.2. Produits chimiques utilisés

- Nitrate d'aluminium -9- hydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) utilisé comme précurseur.
- L'isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) utilisé comme solvant et liquide supercritique.
- Nitrate de cérium-9- hydraté ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) utilisé comme source de dopage.

Le tableau II.1 représente les propriétés physico-chimiques des produits utilisés.

**Tableau II.1.** Propriétés physico-chimiques des produits utilisés.

Produit chimique	Nitrate d'aluminium	Isopropanol	Nitrate de cérium
Masse molaire (g/mol)	212,996	60,095	434
Point de fusion (°C)	73	-88,5	Aucune information disponible
Point d'ébullition (°C)	135	82,5	Non déterminé
Densité	1,72	786	1.67 à 2 0°C
Apparence	Solide blanc	Liquide incolore	Solide blanc
Formule chimique	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



### **II.1.2. Matériels utilisés**

#### **➤ Agitateur thermique**

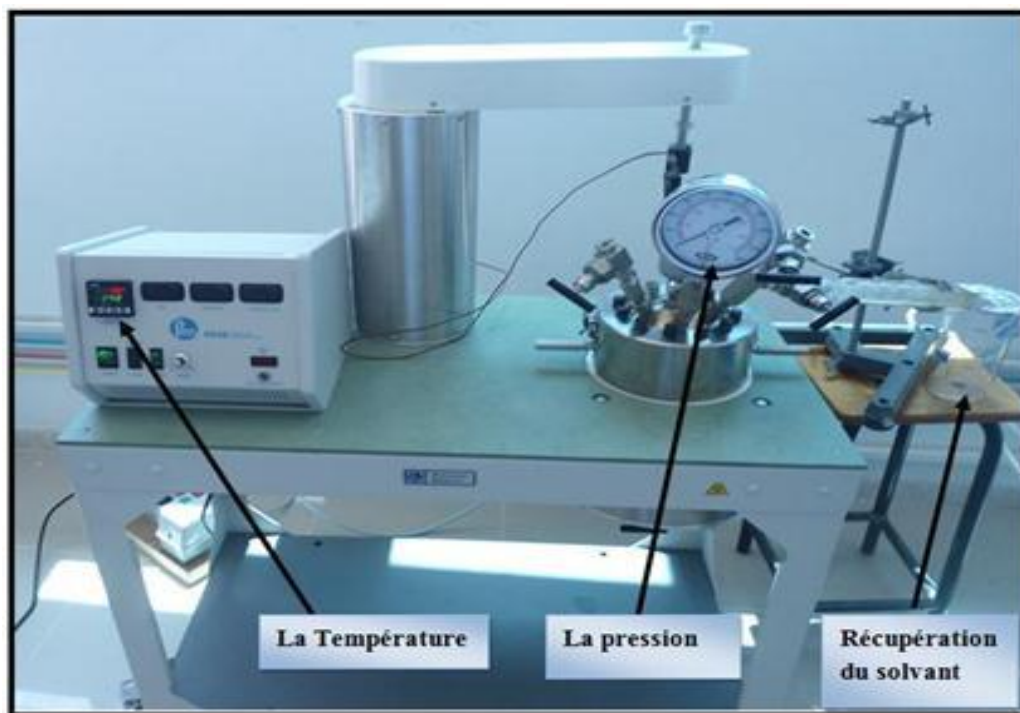
La dissolution des précurseurs est réalisée sous agitation magnétique constante à la température ambiante. L'agitateur utilisé est représenté sur la figure II.1.



**Figure II .1.** Agitateur thermique.

#### **➤ Autoclave**

Les aérogels élaborés par le procédé sol-gel ont subi un séchage dans des conditions supercritiques d'un solvant. Cette étape est réalisée dans un autoclave de type 4848 Reactor ayant une capacité de 1L et qui peut supporter une pression de 140 bars et une température avoisine 300 °C. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique extérieur coaxial commandé par un programmeur de température à vitesse variable. Le système expérimental utilisé est représenté sur la figure II.2.



**Figure II.2.** Image d'autoclave utilisé.

Au cours de nos expériences, le solvant utilisé est l'isopropanol qui présente des conditions supercritiques à une température de  $T_c=240^\circ\text{C}$  et une pression de  $P_c=53$  bars. Toutefois, il faut noter que l'évacuation du fluide supercritique s'accompagne d'un refroidissement du corps de l'autoclave.

## **II.2. Elaboration des aérogels**

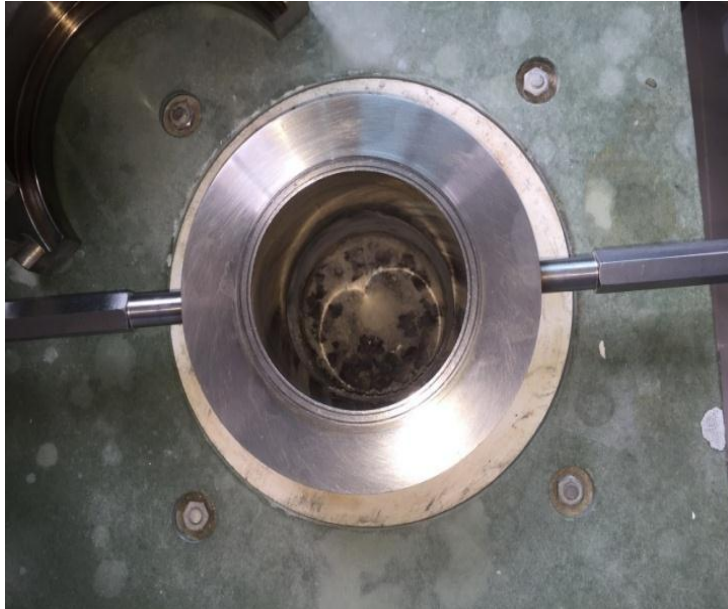
Dans ce travail, nous avons élaboré des poudres d'aérogels de l'alumine pur et dopé avec des atomes de Cérium par le procédé sol-gel associé à un séchage supercritique dans l'isopropanol.

### **II.2.1. Préparation d'alumine pur**

D'une manière générale, pour la synthèse de l'aérogel nanométrique de l'alumine pur nous avons procédé de la manière suivante : on fait dissoudre 28g de nitrate d'aluminium 9-hydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) dans 112 ml d'isopropanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ ), sous agitation magnétique pendant 20 minutes à la température ambiante pour obtenir une solution homogène. On ajoute ensuite un volume de 274 ml d'isopropanol (dilution). La solution obtenue est introduite dans un autoclave qui permet d'atteindre les conditions supercritiques de l'isopropanol ( $T_c= 240^\circ\text{C}$

## **Chapitre II      Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation**

;  $P_C = 53$  bars). La durée de la montée en température est de 60 mn. Une fois les conditions supercritiques sont atteintes, le solvant à l'état gazeux est évacué et l'autoclave est laissé se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante. Une poudre de couleur marron est alors obtenue comme le montre la figure II.3.



**Figure II.3.** Poudre récupérée.

La poudre récupérée est bien broyée dans un broyeur automatique montre la figure II.4.



**Figure II.4.** Broyeur utilisé.

### **II.2.2. Préparation de l'alumine dopée au Cérium (0,5%)**

L'aérogel d'alumine dopée cérium 0,5% a été obtenu en mélangeant 28g de nitrate d'aluminium 9-hydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et 0,16g de nitrate de cérium 6-hydraté ( $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) qui est la quantité correspondante à un dopage de 0,5% atomique, dans 112ml du solvant isopropanol sous agitation magnétique constant à la température ambiante. La solution homogène obtenue est diluée avec 274ml d'isopropanol puis versée dans l'autoclave pour subir un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Une poudre marronne a été obtenue après refroidissement de l'autoclave. La poudre récupérée est bien broyée dans un broyeur automatique.

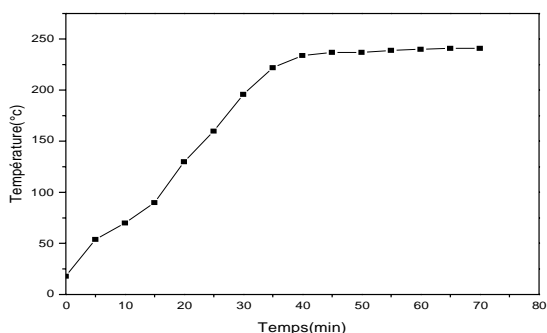
### **II.2.3. Préparation de l'alumine dopé au cérium (2%)**

L'aérogel de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopée au cérium 2% a été obtenu en mélangeant 28g de nitrate d'aluminium 9-hydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et 0,64g de nitrate de cérium 6-hydraté ( $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), dans 112ml du solvant isopropanol sous agitation magnétique constant à la température ambiante. La solution homogène obtenue est diluée avec 274ml d'isopropanol puis versée dans l'autoclave pour subir un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Une poudre a été obtenue après refroidissement de l'autoclave. La poudre récupérée est bien broyée dans un broyeur automatique.

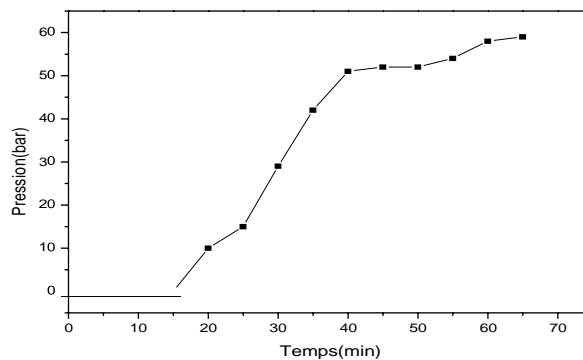
## **II.3. Variation des paramètres P et T dans l'autoclave**

Pour voir comment varie la pression et la température dans l'autoclave en fonction de temps, on représente sur les figures II.5 et II.6 les courbes des fonctions  $P = f(t)$  et  $T = f(t)$  obtenues pour l'alumine pur. De même, on représente sur la figure II.7, la variation de la pression en fonction de la température  $P = f(T)$  dans l'autoclave toujours pour l'alumine pur. Les mêmes allures ont été obtenues pour le dopé.

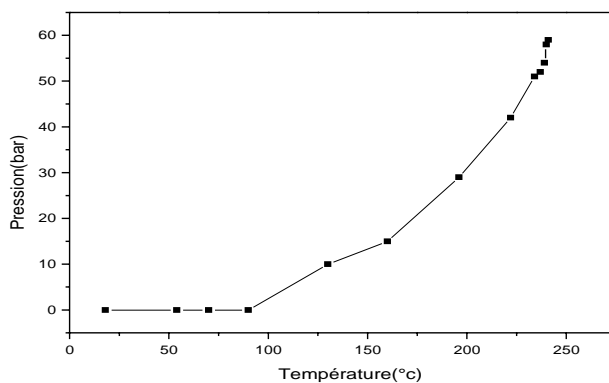
- Variation des paramètres P et T de l'alumine pur



**Figure II.5.** Courbe  $T=f(t)$ .



**Figure II.6.** Courbe  $P=f(t)$ .



**Figure II.7.** Courbe  $P=f(T)$ .

Tous les aérogels élaborés ont fait l'objet d'un recuit thermique à la température 1150 °C pendant une durée de 2 heures. Le recuit est réalisé dans un four de type Naberther comme montre la figure II.8.



**Figure II.8.** Four utilisé.

## **II.4. Technique de caractérisation**

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons que nous avons élaboré.

### **II.4. 1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon à analyser. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié.

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée (Figure II.9) :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

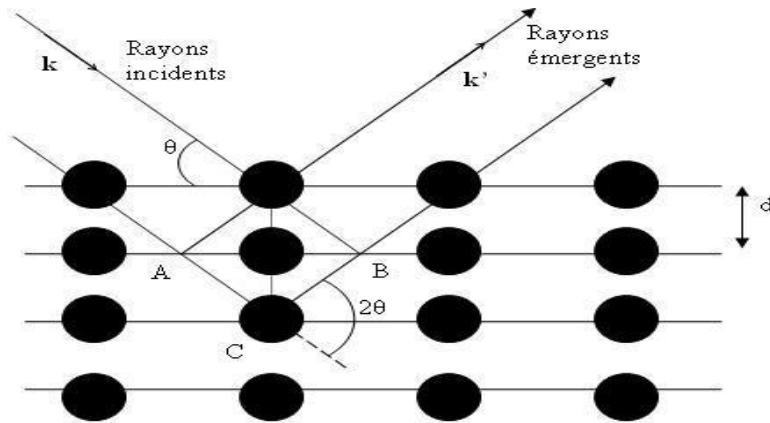
Où :

$d_{hkl}$ : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice  $(hkl)$ voisins .

$\theta$ : angle de diffraction des rayons X sur la surface du matériau étudié

$n$ : ordre de la réfraction ( $n = 1$ ).

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.



**Figure II.9.** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons x.

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku (MiniFlex) dont les rayons X sont produits par une cathode de cuivre (radiation CuK de longueur d'onde  $\lambda=1,54\text{\AA}$  dont l'image est donnée sur la figure. II.10.



**Figure II.10.** Image de l'appareille DRX.

A partir des résultats DRX on peut déterminer la taille des cristallites et les paramètres de la maille élémentaire.

- **Détermination de la taille des cristallites**

Lorsque les cristallites sont sphériques, on détermine leur taille moyenne en utilisant la formule de Scherrer.

$$D = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.2})$$

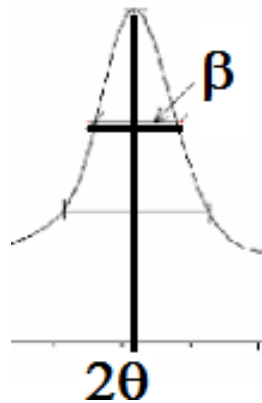
où :

D : Taille moyenne des cristallites

$\lambda$  : Longueur d'onde des RX (1.54 Å)

$\theta$  : angle de diffraction au sommet du pic ( pic à  $2\theta$ )

$\beta$ : Largeur à mi-hauteur en radians (Figure II.11).



**Figure II.11.** Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).



- **Détermination des paramètres de maille**

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. En effet, à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance  $d$  définie par la relation de Bragg. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale de structure rhomboédrique pour l' $\alpha$  dont les expressions sont données sous les formes suivantes :

- $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  (hexagonal :  $a = b \neq c, \alpha = \beta \neq \gamma$ )

La distance inter-réticulaire dans le cas d'une structure rhomboédrique est donnée par [37]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.3})$$

- A partir de cette formule on peut déterminer les paramètres  $a$  et  $c$  :

Les pics de diffraction principaux observés sont : (012) (104) (110) (113) (024) (116) (214) (300).

A partir du pic (300) on calcule le paramètre de maille :

$$a=b = \frac{3\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{II.4})$$

A partir du pic (104) on calcule le paramètre de maille :

$$c = \frac{4}{\sqrt{\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{1}{a^2}\right)}} \quad (\text{II.5})$$

### **II.4.2. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de fourrier (IR-TF)**

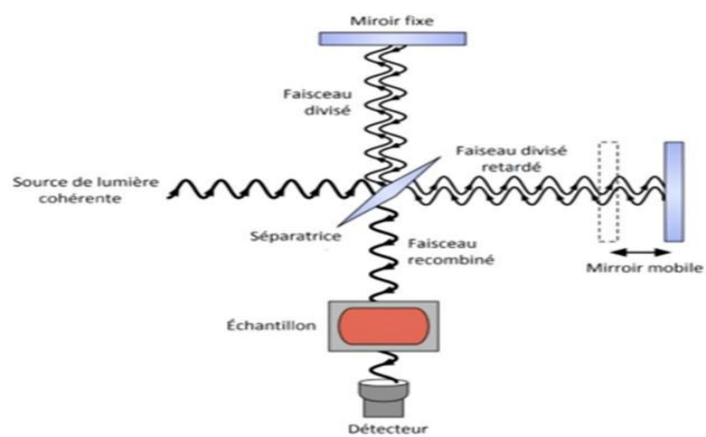
La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique. Le dispositif avec lequel les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus est un spectromètre à transformée de Fourier de type IR Affinity-1 Shimadzu. Pour les analyses IR, 2% (en poids) des échantillons ont été soigneusement mélangés avec 80% de KBr et pastillé sous vide. Ensuite, les pastilles ont été analysées dans la plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à la vitesse de balayage de 40 coups/min. L'image de cet appareil est illustrée sur la figure II.12.



**Figure II. 12.** Spectromètre infrarouge (IR-TF).

La spectroscopie infrarouge nous renseigne sur la structure de notre matériau pour la détermination des différentes liaisons chimiques.

Un spectre IR représente l'empreinte digitale d'un échantillon avec des pics d'absorption correspondant aux fréquences de vibration entre les liaisons des atomes. En règle générale, chaque matériau a une combinaison unique d'atomes et ainsi même un spectre IR qui lui est propre [38].



**Figure II.13.** Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR-TF.

# **CHAPITRE III**

## **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

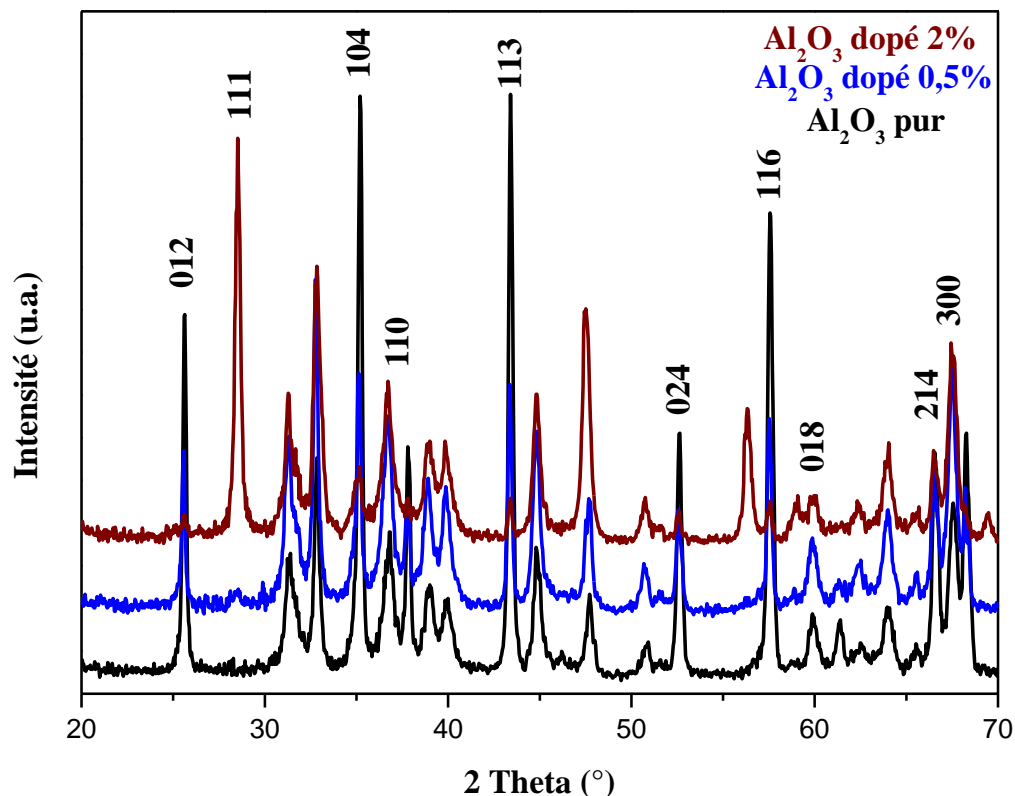
## *Chapitre III*

### *Résultats et discussion*

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus après analyse des aérogels de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur et dopés avec des atomes de cérium élaborés par un procédé sol-gel associé à un séchage dans des conditions supercritiques. Les techniques de caractérisations utilisées sont la diffraction des rayons x qui permet de déterminer la structure cristalline ; la taille des grains ainsi que les paramètres de maille et la spectroscopie infrarouge pour déterminer la nature des liaisons chimique présentes dans les aérogels.

#### **III. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X**

Le diagramme de diffraction des rayons X des poudres d'aérogels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur et dopés cérium (0,5 et 2 %) préparés par la méthode du sol- gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol avec recuit à 1150 °C pendant 2 heures sont représentés sur la figure III.I.



**Figure III.1.** Diffractogrammes des rayons X des aérogels Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Ce pour les concentrations (0,5 et 2 %).

Tous les pics de diffraction apparaissant entre 20 et 70° sont très proches de ceux de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les pics de diffraction sont bien définis et se trouvent aux positions angulaires  $2\theta = 25,63 ; 35,22 ; 37,84 ; 43,40 ; 52,61 ; 57,57 ; 66,49 ; 68,24^\circ$ , correspondent respectivement aux plans (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) et (300) de la structure rhomboédrique  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la Fiche N° 00-010-0173 est présentée sur la figure III.2.

Name and formula

Reference code:	00-010-0173
Mineral name:	Corundum, syn
PDF index name:	Aluminum Oxide

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c

a (Å):	4,7580
b (Å):	4,7580
c (Å):	12,9910
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4,05

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 254,70

Peak list

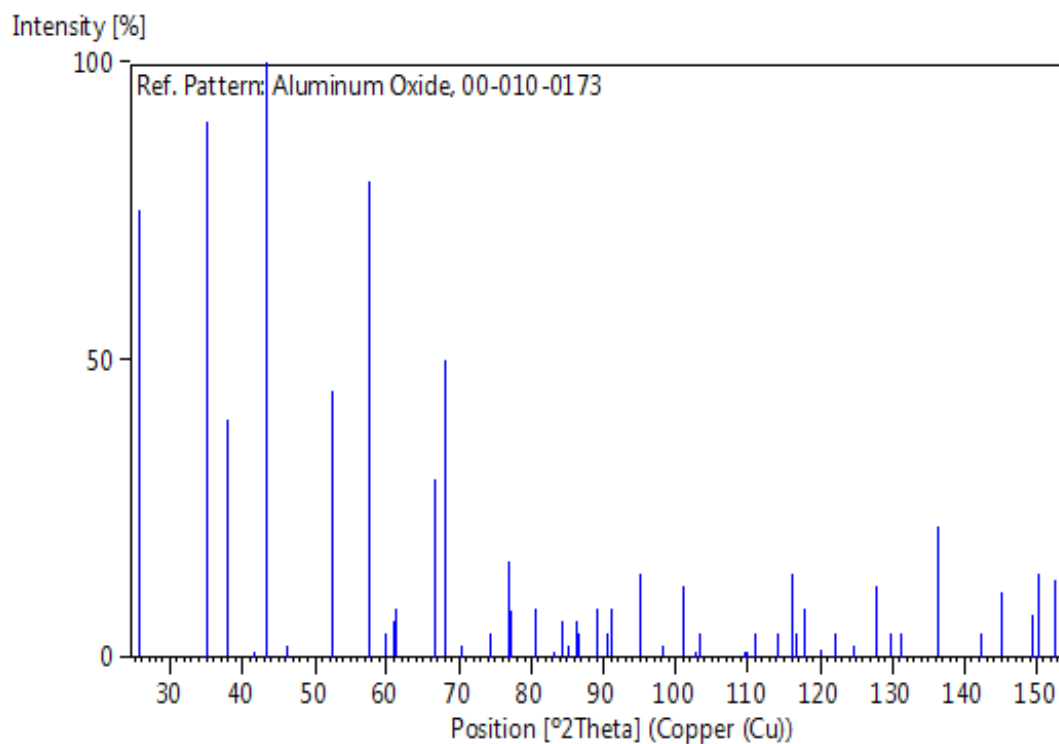
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,47900	25,584	75,0
2	1	0	4	2,55200	35,137	90,0
3	1	1	0	2,37900	37,785	40,0
4	0	0	6	2,16500	41,685	1,0
5	1	1	3	2,08500	43,363	100,0
6	2	0	2	1,96400	46,184	2,0
7	0	2	4	1,74000	52,553	45,0
8	1	1	6	1,60100	57,519	80,0
9	2	1	1	1,54600	59,769	4,0

10	1	2	2	1,51400	61,166	6,0
11	0	1	8	1,51000	61,345	8,0
12	2	1	4	1,40400	66,548	30,0
13	3	0	0	1,37400	68,198	50,0
14	1	2	5	1,33700	70,359	2,0
15	2	0	8	1,27600	74,268	4,0
16	1	0	10	1,23900	76,882	16,0
17	1	1	9	1,23430	77,229	8,0
18	2	2	0	1,18980	80,695	8,0
19	3	0	6	1,16000	83,219	1,0
20	2	2	3	1,14700	84,378	6,0
21	1	3	1	1,13820	85,184	2,0
22	3	1	2	1,12550	86,378	6,0
23	1	2	8	1,12460	86,464	4,0
24	0	2	10	1,09880	89,021	8,0
25	0	0	12	1,08310	90,665	4,0
26	1	3	4	1,07810	91,204	8,0
27	2	2	6	1,04260	95,263	14,0
28	0	4	2	1,01750	98,410	2,0
29	2	1	10	0,99760	101,095	12,0
30	1	1	12	0,98570	102,792	1,0
31	4	0	4	0,98190	103,349	4,0
32	3	2	1	0,94310	109,526	1,0
33	1	2	11	0,94130	109,837	1,0
34	3	1	8	0,93450	111,033	4,0
35	2	2	9	0,91780	114,130	4,0
36	3	2	4	0,90760	116,146	14,0
37	0	1	14	0,90520	116,635	4,0
38	4	1	0	0,89910	117,906	8,0
39	2	3	5	0,88840	120,239	1,0
40	4	1	3	0,88040	122,077	4,0
41	0	4	8	0,86980	124,652	2,0
42	1	3	10	0,85800	127,737	12,0
43	3	0	12	0,85020	129,923	4,0



44	2	0	14	0,84600	131,155	4,0
45	1	4	6	0,83030	136,170	22,0
46	1	1	15	0,81370	142,405	4,0
47	4	0	10	0,80720	145,218	11,0
48	0	5	4	0,79880	149,298	7,0
49	1	0	16	0,79700	150,255	14,0
50	3	3	0	0,79310	152,457	13,0

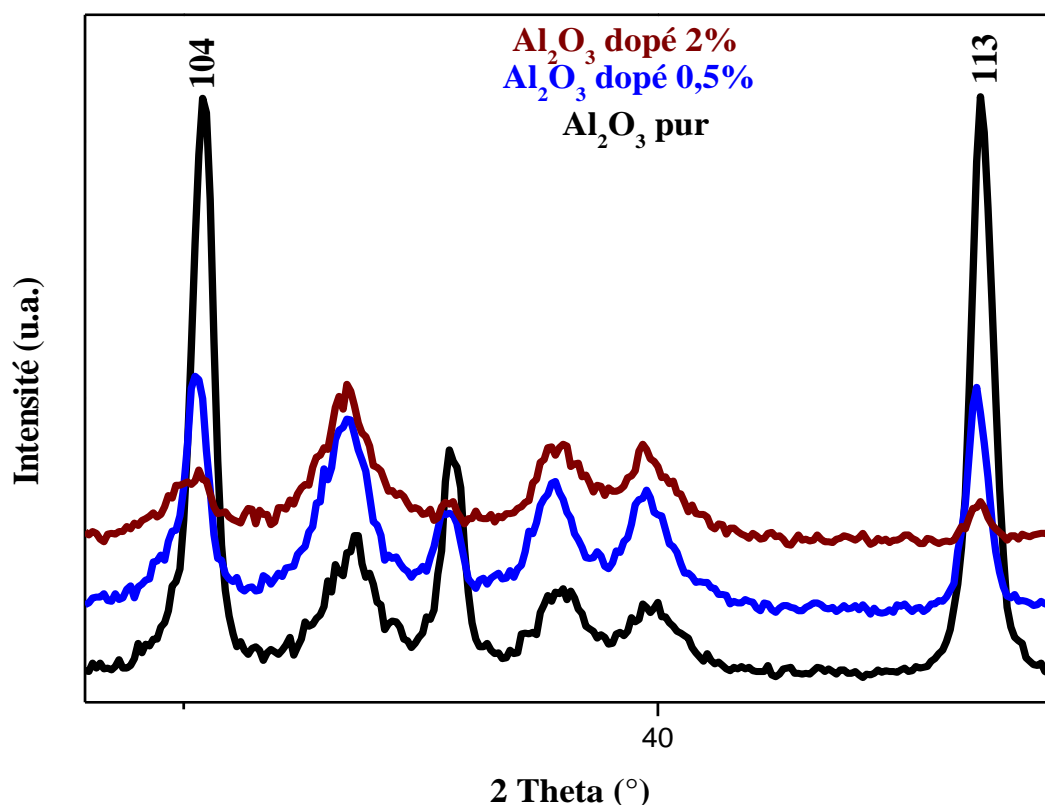
### Stick Pattern



**Figure III.2.** Fiche N° 00-010-0173 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'intensité des pics indique que les poudres obtenues ont une bonne cristallinité. On constate aussi la formation d'une seconde phase dans l'aérogel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ce (2 %), par l'apparition d'un pic au voisinage de 28,53°, lequel est attribué au pic le plus intense (111) de

l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ [26]. Les Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés de la figure III.1 (104) et (113) sont représentés sur la figure III.3.



**Figure III.3.** Diffractogrammes des rayons X des pics les plus prononcés aérogels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : Ce pour les concentrations (0,5 et 2 %).

D'après la figure III.3, on constate un décalage de la position des pics vers la région des petits angles pour les aérogels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopés. Ceci montre que pour les aérogels dopés cérium, on constate un accroissement des paramètres de la maille élémentaire qui s'explique par la dilatation de la liaison Al-O. Cette dilatation de la maille s'explique par le fait que, en présence d'atomes de cérium, l'isopropanol chaud exerce un stress de tension thermique sur les cristallites de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci se traduit par l'augmentation du volume de la maille élémentaire. Pour une augmentation ultérieure de la teneur en atomes de cérium, les paramètres de maille augmentent et ceci s'explique par l'occupation des positions interstitielles par les atomes de cérium (étant donné que le rayon de Al (39 pm) est inférieur à celui de cérium (102 pm) [37]).

L'analyse des diffractogrammes permet de révéler une quantité d'informations importante sur les propriétés structurales des aérogels élaborés telles que la détermination des paramètres de maille, la taille des cristallites et le volume de la maille élémentaire. Dans le tableau III.1 on présente les paramètres de maille  $a$ , et  $c$ , la taille moyenne des cristallites  $D$  et le volume de la maille ( $V$ ).

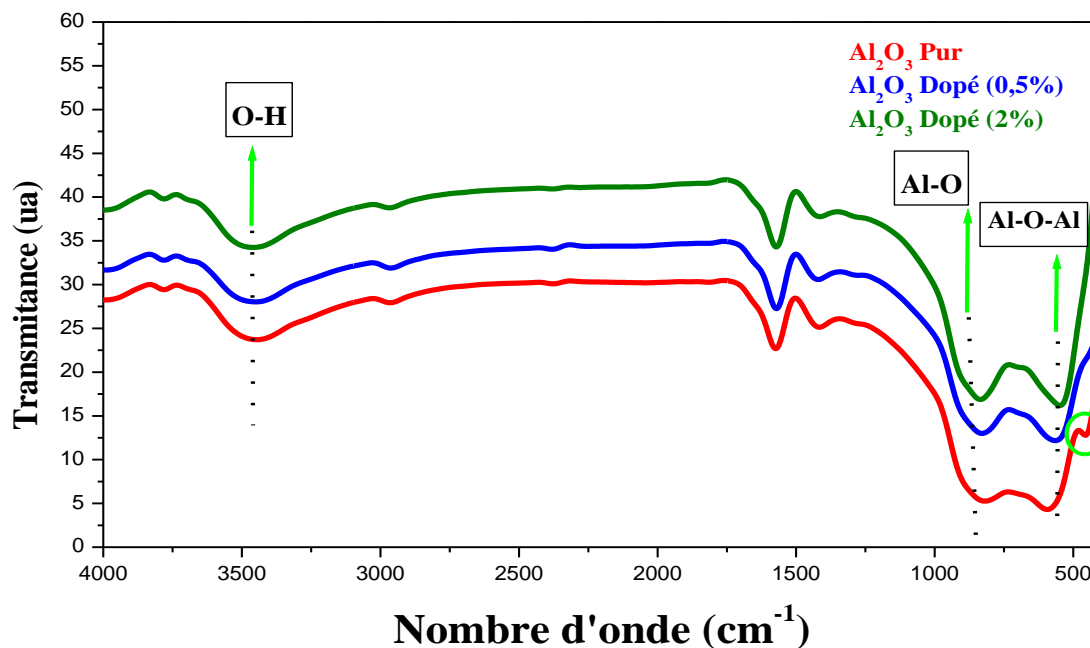
**Tableau III.1.** Valeurs des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  la taille des cristallites  $D$  et le volume  $V$ .

	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$D$ (nm)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pur	4.118	11.97	42.96	202.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dopé 0,5%	4.119	12.12	34.27	205.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dopé 2%	4.156	12.12	29.44	209.34

D'après ces données, on constate que l'introduction de cérium influence sur la taille des cristallites (elle passe de 42.96 à 29.44 nm après le dopage) avec l'augmentation du volume. En plus, les valeurs obtenues des paramètres de maille des aérogels élaborés sont légèrement différentes de celles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standard ( $a = 4,759$  Å et  $c = 12,291$  Å).

### III.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Les liaisons chimiques qui apparaissent dans les aérogels Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopée par le cérium (0.5% et 2%) obtenus par séchage supercritique avec recuit à  $T = 1150$  C° ont été étudiées en utilisant la spectroscopie infrarouge. Les spectres FTIR des aérogels obtenus sont représentés par la figure III .4. La région balayée s'étale de  $400$  cm<sup>-1</sup> à  $4000$  cm<sup>-1</sup>.



**Figure III.4.** Spectres FTIR des aérogels Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Ce pour les concentrations (0,5 et 2 %).

On constate que les spectres infrarouges représentés sur la figure III.4 présentent les mêmes bandes d'absorption qui diffèrent uniquement par leurs intensités. Pour tous les échantillons, les bandes près de 3446 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H, qui indique la présence de l'ion hydroxyle (OH) dans les poudres d'aérogel synthétisées [26]. Les deux bandes situées à 588 cm<sup>-1</sup> et 827 cm<sup>-1</sup> sont dues au Al-O-Al et au mode d'étirement Al-O respectivement [39]. Une bande observée à 447 qui apparaisse uniquement pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur correspond à la vibration d'élongation O-Al-O qui est probablement produites par les vibrations des liaisons Al-O correspondant aux ions aluminium.

On distingue que les bandes situent à 588 cm<sup>-1</sup> et 827 cm<sup>-1</sup> correspondent au Al-O-Al et au mode d'étirement Al-O respectivement sont moins large après le dopage. On observe aussi la disparition de la bande situe à 447 qui correspond à (O-Al-O) après le dopage, ce qui signifie que le cérium a influencée sur l'absorption des bandes tel que, à température 1150 C°, Ce, Al et O ne se sont pas combinés pour donner une phase cristalline CeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; au contraire, ils se sont séparés, en formant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CeO<sub>2</sub>[38].

**Tableau III.2.** Représente les différentes bandes d'absorption infrarouge des liaisons chimiques présentes dans la l'alumine

Type de liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	L'intensité (u.a.)	Référence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	447	Faible	[39]
Al-O-Al AlO	588 à 827	Bande moyenne a large	[39]
O-H	3446 3774	Large faible	[26] [40]

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Dans ce travail, nous avons élaboré par voie sol-gel des aérogels de l'alumine pur et dopés cérium (0,5 % et 2 %) par le procédé sol-gel suivi par un séchage supercritique dans l'isopropanol (240 °C, 53 bars), ainsi que leurs caractérisations structurales. La masse de nitrate de cérium introduite dans la solution est telle que le rapport atomique [Ce]/[Al] soit égal à 0,5 et 2% dans le but d'étudier les effets de dopage par les atomes de cérium des aérogels de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  élaborés dans l'isopropanol supercritique. Les aérogels élaborés ont fait l'objet d'un recuit thermique à la température 1150 °C pendant une durée de 2 heures. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la DRX (diffraction des rayons X), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR),

La caractérisation par DRX a montré que les poudres synthétisées sont formées de cristallites de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de structure rhomboédrique. Les pics DRX ont montré que le cérium influence sur la structure, l'orientation et la taille des cristallites.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont confirmé la formation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par la présence des liaisons Al-O et Al-O-Al.

## La liste des références

1. Cava, S., et al., Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  phase transition. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. **97**(1): p. 102-108.
2. Gangwar, J., et al., Phase dependent thermal and spectroscopic responses of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostructures with different morphogenesis. 2015. **7**(32): p. 13313-13344.
3. Cava, S., et al., Structural characterization of phase transition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders obtained by polymeric precursor method. 2007. **103**(2-3): p. 394-399.
4. Salles, N., Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium: simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes, 2014, Dijon.
5. *Salles, N., Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium: simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes. 2014, Dijon.*
6. *Burtin, P., Transformation des alumines de transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines. 1985, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*
7. *Sovar, M.-M., Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur: procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. 2006.*
8. *Wilson, S., Phase transformations and development of microstructure in boehmite-derived transition aluminas. 1979.*
9. *Lippens, B. and J.J.A.C. De Boer, Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. 1964. 17(10): p. 1312-1321.*
10. *Lallemant, L.J.I.N.d.S.A.d.L., Obtention d'alumines  $\alpha$  dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering. 2012.*
11. *Digne, M., et al., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. 2004. 226(1): p. 54-68.*
12. *Levin, I. and D.J.J.o.t.a.c.s. Brandon, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. 1998. 81(8): p. 1995-2012.*
13. *Karouia, F., Traitement thermique de boehmite de taille et forme de particules contrôlées: vers l'optimisation des propriétés de l'alumine gamma. 2014, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.*



14. French, R.H., H. Müllejans, and D.J.J.J.o.t.A.C.S. Jones, *Optical properties of aluminum oxide: determined from vacuum ultraviolet and electron energy-loss spectroscopies*. 1998. **81**(10): p. 2549-2557.
15. French, R.H.J.J.o.t.A.C.S., *Electronic band structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with comparison to Alon and AlN*. 1990. **73**(3): p. 477-489.
16. Ealet, B., et al., *Electronic and crystallographic structure of  $\gamma$ -alumina thin films*. 1994. **250**(1-2): p. 92-100.
17. Toyoda, S., et al., *Significant increase in conduction band discontinuity due to solid phase epitaxy of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate insulator films on GaN semiconductor*. 2012. **101**(23): p. 231607.
18. Mo, S.-D. and W.J.P.R.B. Ching, *Electronic and optical properties of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and comparison to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 1998. **57**(24): p. 15219.
19. Aryal, S., et al., *Structure and properties of the low-density phase  $\iota$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from first principles*. 2011. **84**(17): p. 174123.
20. Menéndez-Proupin, E. and G.J.P.r.B. Gutiérrez, *Electronic properties of bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 2005. **72**(3): p. 035116.
21. Perevalov, T., V. Gritsenko, and V.J.T.E.P.J.-A.P. Kaichev, *Electronic structure of aluminum oxide: ab initio simulations of  $\alpha$  and  $\gamma$  phases and comparison with experiment for amorphous films*. 2010. **52**(3).
22. Catlow, C.R., et al., *Defect energetics in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rutile TiO<sub>2</sub>*. 1982. **25**(2): p. 1006.
23. Turner, T. and J.J.S.S.C. Crawford Jr, *V centers in single crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 1975. **17**(2): p. 167-169.
24. Moorehead, C.A., et al., *Preferred orientation of rare earth (RE)-doped alumina crystallites by an applied magnetic field*. 2016, ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD ABERDEEN PROVING GROUND United ....
25. Weimmerskirch-Aubatin, J., *Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxydes de silicium dopés au cérium et codopés cérium-ytterbium*. 2014, Université de Lorraine.
26. Meddouri, M., et al., *Effect of co-solvent on structural and morphological properties of ZnO aerogel prepared by a modified sol-gel process*. 2014. **66**(1): p. 10402.
27. Maache, M., *Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel*. 2014, Université Mohamed Khider Biskra.

28. Mirella, A., *Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées: Cas d'une alumine de transition*. 2009, Université de Bourgogne.
29. Livage, J.J.V.-P.T.V.-. *Les procedes sol-gel/The sol-gel process*. 2000. **6**(5): p. 12-16.
30. Livage, J., M. Henry, and C.J.P.i.s.s.c. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*. 1988. **18**(4): p. 259-341.
31. Masmoudi, Y., *Etude du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés: application aux aérogels de silice monolithiques*. 2006, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
32. Peters, L., et al., *In vitro mechanistic differences in benzo [a] pyrene–DNA adduct formation using fish liver and mussel digestive gland microsomal activating systems*. 2002. **54**(3-5): p. 499-503.
33. Djouadi, D., S. Alilat, and B. Benidiri, *Effeet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels de TiO<sub>2</sub> élaborés dans l'éthanol supercritiques*. 2016, Université Abderrahmane Mira-Bejaia.
34. Mesbah, A., M. Meddouri, and E.H. Boudries, *Caractérisations structurales et optiques des aérogels de boehmite pure et dopée erbium élaborés dans les conditions supercritiques de l'isopropanol*. 2019, université Abderrahmane Mira-Bejaia.
35. Bourbia, A., *Etude du Durcissement Mécanique des Matériaux Métalliques: Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 2010, Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
36. Alouache, F., L. Ait Bazize, and A. Aksas, *Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO: Ag/SiO<sub>2</sub> par voie sol-gel*. 2015, Universite de bejaia.
37. Vazquez, A., et al., *X-ray diffraction, FTIR, and NMR characterization of sol–gel alumina doped with lanthanum and cerium*. 1997. **128**(2): p. 161-168.
38. El Messki, S., *Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316L à haute température (700-1300° C). Influence du mode d'introduction du lanthane et du Cerium. Protection par des couches d'oxydes thermiques contre la corrosion aqueuse*. 2007, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
39. François, H.J.U.P.e.M.C.P.V., *De la rupture des matériaux à comportement fragile*. 2010.

40. Gangwar, J., et al., *Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis*. 2015. 7(32): p. 13313-13344.

# **ANNEXE**

### **Name and formula**

Reference code: 00-010-0173

Mineral name: Corundum, syn  
Compound name: Aluminum Oxide  
Common name: diamonite  
PDF index name: Aluminum Oxide

Empirical formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Chemical formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R-3c  
Space group number: 167

a (Å): 4,7580  
b (Å): 4,7580  
c (Å): 12,9910  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,99  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4,05  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 254,70  
Z: 6,00

RIR: 1,00

### **Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Cement and Hydration Product  
Common Phase  
Corrosion  
Educational pattern  
Forensic  
Inorganic  
Mineral  
NBS pattern  
Superconducting Material

Quality: Indexed (I)

### **Comments**

Color: Blue, colorless, yellow purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Optical Data: A=1.7604, B=1.7686, Sign=-  
Melting Point: 2050°  
Color: Blue, colorless, yellow purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red  
Sample Preparation: Sample annealed at 1400 C for four hours in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible  
Analysis: Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni  
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 26 C  
Common Name: Also called: ruby. Common Name: Also called: sapphire.  
Additional Patterns: See ICSD 60419 (PDF 77-2135). Additional Patterns: To replace 43-1484.

### **References**

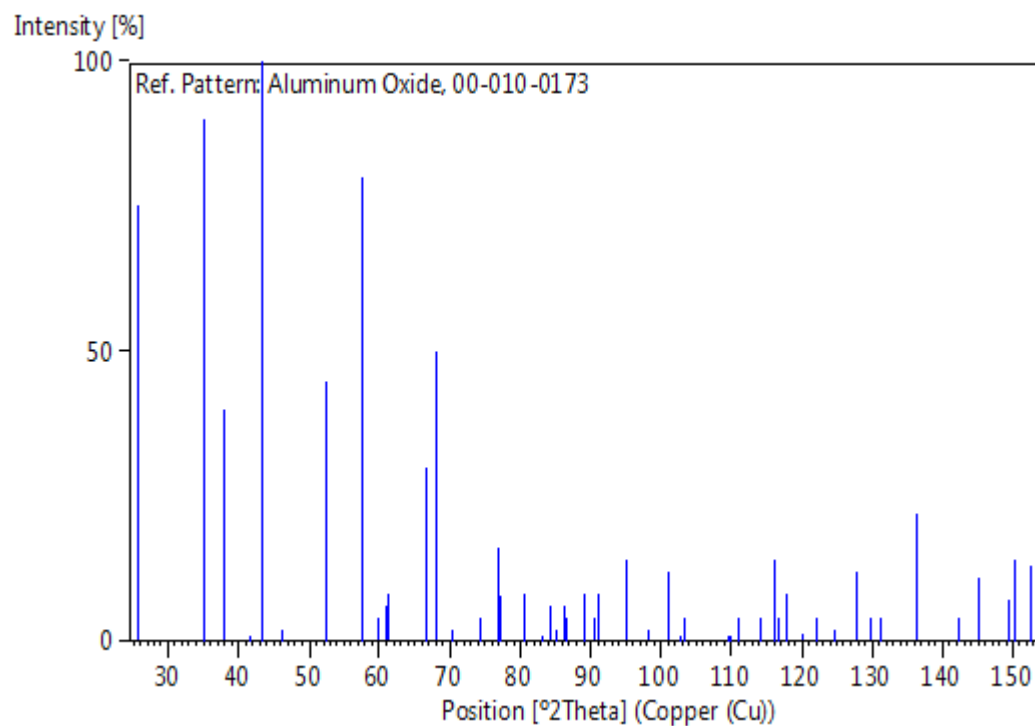
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9, 3, (1960)*  
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 520*

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,47900	25,584	75,0
2	1	0	4	2,55200	35,137	90,0
3	1	1	0	2,37900	37,785	40,0
4	0	0	6	2,16500	41,685	1,0
5	1	1	3	2,08500	43,363	100,0
6	2	0	2	1,96400	46,184	2,0
7	0	2	4	1,74000	52,553	45,0
8	1	1	6	1,60100	57,519	80,0
9	2	1	1	1,54600	59,769	4,0
10	1	2	2	1,51400	61,166	6,0
11	0	1	8	1,51000	61,345	8,0
12	2	1	4	1,40400	66,548	30,0
13	3	0	0	1,37400	68,198	50,0
14	1	2	5	1,33700	70,359	2,0
15	2	0	8	1,27600	74,268	4,0
16	1	0	10	1,23900	76,882	16,0
17	1	1	9	1,23430	77,229	8,0
18	2	2	0	1,18980	80,695	8,0
19	3	0	6	1,16000	83,219	1,0
20	2	2	3	1,14700	84,378	6,0
21	1	3	1	1,13820	85,184	2,0
22	3	1	2	1,12550	86,378	6,0
23	1	2	8	1,12460	86,464	4,0
24	0	2	10	1,09880	89,021	8,0
25	0	0	12	1,08310	90,665	4,0
26	1	3	4	1,07810	91,204	8,0
27	2	2	6	1,04260	95,263	14,0
28	0	4	2	1,01750	98,410	2,0
29	2	1	10	0,99760	101,095	12,0
30	1	1	12	0,98570	102,792	1,0
31	4	0	4	0,98190	103,349	4,0
32	3	2	1	0,94310	109,526	1,0
33	1	2	11	0,94130	109,837	1,0
34	3	1	8	0,93450	111,033	4,0
35	2	2	9	0,91780	114,130	4,0

36	3	2	4	0,90760	116,146	14,0
37	0	1	14	0,90520	116,635	4,0
38	4	1	0	0,89910	117,906	8,0
39	2	3	5	0,88840	120,239	1,0
40	4	1	3	0,88040	122,077	4,0
41	0	4	8	0,86980	124,652	2,0
42	1	3	10	0,85800	127,737	12,0
43	3	0	12	0,85020	129,923	4,0
44	2	0	14	0,84600	131,155	4,0
45	1	4	6	0,83030	136,170	22,0
46	1	1	15	0,81370	142,405	4,0
47	4	0	10	0,80720	145,218	11,0
48	0	5	4	0,79880	149,298	7,0
49	1	0	16	0,79700	150,255	14,0
50	3	3	0	0,79310	152,457	13,0

### Stick Pattern





**Résumé :**

La présente étude repose sur l'élaboration et la caractérisation des aérogels d'alumines pur et dopés avec de cérium (0,5%, 2%) par le procédé sol-gel suivi par un séchage supercritique dans l'isopropanol. Les aérogels élaborés ont fait l'objet d'un recuit thermique à la température 1150 °C pendant une durée de 2 heures.

Les poudres obtenues ont été ensuite analysées par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

La DRX permet de confirmer la formation de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure rhomboédrique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont confirmé la formation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la présence des liaisons AlO et Al-O-Al.

**Mots clés :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Ce, sol-gel, AlO et Al-O-Al .

**Abstract:**

The present study is based on the elaboration and characterization of pure and cerium (0.5%, 2%) doped alumina aerogels by sol-gel process followed by supercritical drying in isopropanol. The aerogels were thermally annealed at 1150°C for a period of 2 hours.

The resulting powders were then analysed by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy.

XRD confirmed the formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a rhombohedral structure and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed the formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through the presence of AlO and Al-O-Al bonds.

**Keywords:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Ce, sol-gel, AlO and Al-O-Al.