



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^r MEZIANI Badr-Eddine
- M^r BOUBEKEUR Nadjim

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Synthèse et caractérisations des aérogels
nanostructurés de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Pb}$ et
 $\text{TiO}_2:\text{Nd}$

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r Hammiche Laid	Mines et géologie	Président
M ^{me} Ait ahmed Nadia	Chimie	Examinatrice
M ^r Djouadi Djamel	Technologie	Encadrant

2021-2022

Remerciement

Premièrement, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage d'élaborer ce travail.

Notre merveilleux encadreur le professeur **M^r Djouadi Djamel**, connu parmi tous les étudiants de ses bonnes manières et dont nous avons tant appris, la morale avant la connaissance et la science et qui jouit d'une personnalité exemplaire. Qu'il trouve ici toute notre gratitude et reconnaissance pour nous avoir inculqué tant de connaissances. Nous apprécions fortement tous consentis et nous vous souhaitons une santé continue et l'accès aux postes les plus élevés.

Nous vous remercions pour votre confiance, vos conseils et les efforts que vous avez déployés.

Nous adressons également un grand merci aux professeurs qui ont accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à nos parents qui nous ont toujours soutenus et aidés par leur encouragement, leur patience, leurs conseils et leur éducation, nos frères et sœurs qui ont toujours été à nos côtés. Et sans oublier tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce mémoire,

*À tous ceux et toutes celles Qui m'ont accompagné et
soutenu Durant cette période de formation*

*Surtout mes parents, mes sœurs, mon frère, mes oncles
et mes tantes*

À Tous ceux qui me sont chers.

Nadjim

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon défunt père, qui m'a toujours encourager à étudier et j'en suis sur que si tu étais encore parmi nous tu en serais fière.

Pour la fleur de ma vie, ma mère qui me soutient dans tous les cas, et m'encourage à aller loin, que Dieu te garde et te protège.

A mon frère Syf-eddine et sa femme

A mes cher amis : mahmoud ,mohamed , bissbiss , momoscarpo, omar kouki ,dj miracle ,fares ,fariz ,bihman , mamine , boulaïd , rabah ,yasmine , kowala ,Habiba, freddy.....

badreddine

Table des Matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique sur le dioxyde de titane.....	3
I.1. Historique du dioxyde de titane.....	3
I.2. Généralités sur le dioxyde de titane TiO ₂	4
I.3. Propriétés structurales du TiO ₂	4
a. Rutile	5
b. Anatase.....	6
c. Brookite.....	7
I.4. Propriétés électroniques et optiques.....	8
I.5. Transformations de phase dans le TiO ₂	9
I.6. Application du TiO ₂	11
I.7. Méthodes de synthèse.....	11
I.7.1. Méthode Sol-Gel	11
I.7.2. Le procédé sol-gel	11
a. Historique.....	11
b. Définition générale	12
b.1. Sol.....	12
b.2. Gel.....	12
c. Mécanismes Réactionnels dans le procédé sol gel.....	13
c.1. L'hydrolyse	13
c.2. Alcoxolation	14

c.3. L'alcoolation.....	14
c.4. L'olation.....	14
d. La gélification (transition sol-gel)	15
e. Le Séchage.....	15
e.1. Séchage évaporatif (conventionnel).....	16
e.2. Séchage supercritique.....	16
e.3. Différence entre les deux voies de séchage.....	17
g. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel.....	17
g.1. Les avantages	17
g.2. Les inconvénients	18
I.8. Les terres rares.....	18
I.8.1. Le néodyme	19
I.9. Le plomb	20
Références bibliographiques.....	22
Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisation.....	26
II.1. Procédures expérimentales.....	26
II.1.1 Produits chimiques utilisés	26
II.1.2. Matériels utilisés.....	28
II.1.3. Protocole expérimental.....	30
Elaboration du TiO ₂ pur.....	31
Elaboration du TiO ₂ dopé Nd (0.5 %)	31

Elaboration du TiO ₂ dopé Pb (5%)	31
Elaboration du TiO ₂ codopé Nd (0.5%) : Pb (5 %)	31
II.1 Techniques de caractérisation... ..	32
II.2.1 Diffraction de rayon X (DRX).....	32
II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	35
II.2.3 Spectroscopie ultraviolet-visible (Absorbance).....	37
II.2.4 Spectroscopie de photoluminescence	38
Références bibliographiques.....	40
Chapitre III : Résultats et discussion	42
III.1 Caractérisation par diffraction des rayonsX.....	42
III.2 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge	46
III.3 Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible (absorbance).....	48
III.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence.....	50
III.5 Conclusion.....	52
Références bibliographiques.....	53
Conclusion générale.....	55

Liste des Abréviations

TiO ₂	Dioxyde de titane
FeTiO ₃	Ilménite
CO ₂	Dioxyde de carbone
d _{hkl}	Distance interarticulaire
(hkl)	Indices de miller
a, b, c	Paramètres de maille en « nm » ou « Å »
θ	Position angulaire du pic de diffraction
β	Largeur à mi-hauteur du pic exprimée en radians
D	Taille moyenne des cristallites en « nm » ou « Å »
mA	Unité de mesure d'intensité du courant électrique du système international (SI), valant 10 ⁻³ ampère
FTIR	Fourier Transform Infrared spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
DRX	Diffraction des rayons x
bars	Unité de pression (1bar = 10 ⁵ Pa)

min	Minute
P	Pression
T	Température
TR	Les terres rares
Nd	Néodyme
Pb	Plomb

Introduction Générale

Introduction générale

Les nanostructures de dioxyde de titane ont été largement étudiées en raison de leurs propriétés uniques et de la grande gamme d'applications comme matériaux diélectriques, guides d'ondes, capteurs de gaz, systèmes électro-chromes, cellules solaires et photocatalyseurs sensibles aux colorants. Le TiO_2 a été largement utilisé en raison de ses propriétés attrayantes, notamment : sa bande interdite élevée (3, 2 eV), sa transparence dans le visible, son indice de réfraction élevé, grande constante diélectrique et sa capacité à être facilement dopé avec des ions actifs. Il n'est pas toxique, insensible à la lumière visible et il absorbe dans le proche UV. Le TiO_2 cristallise en trois formes polymorphes : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et la brookite (orthorhombique). La phase anatase à des températures inférieures à 800 °C, ce qui à des températures plus élevées se transforme en rutile qui est plus stable. L'apparition d'une phase cristalline dépend de la méthode d'élaboration et des conditions expérimentales.

Plusieurs méthodes de synthèse de nanopoudres de TiO_2 ont été proposées dans la littérature telles que la réaction électrochimique, hydrothermale, solvothermale, précipitation, décomposition chimique en phase vapeur, irradiation ultrasonique, sol-gel (aérogel et xérogel). Le dioxyde de titane représente l'un des photocatalyseurs les plus efficaces, cependant, la photo excitation des particules semi-conductrices de TiO_2 nécessite l'application de lumière avec une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite de l'oxyde de titane. Par conséquent, seule la fraction ultraviolette du rayonnement solaire (environ 5%) est active dans processus de photo-excitation utilisant le TiO_2 pur. L'incorporation d'ions métalliques ou de terres rares dans un réseau cristallin d'oxyde de titane peut étendre considérablement l'absorption par les photocatalyseurs dans la région visible. Ceci dépend essentiellement de la nature et la concentration du dopant ainsi que la méthode de préparation et le traitement thermique.

Le dopage du TiO_2 avec des ions métalliques et des lanthanides pourrait décaler l'absorption des UV vers la région visible, conduisant à l'amélioration de sa réponse photonique par introduction des niveaux d'énergie supplémentaires dans sa bande interdite.

Dans ce travail on a opté pour deux types d'ions pour le dopage : les ions métalliques (Pb^{2+}) et les ions de terres rares (Nd^{3+}). L'objectif est de modifier les propriétés optiques sans touché la structure cristallographique du semi-conducteur. Pour ce faire, on a élaboré des structures de TiO_2 pur, TiO_2 dopé néodyme (0.5% Nd), TiO_2 dopé plomb (5 % Pb) et TiO_2

codopé Nd :Pb. La synthèse est réalisée par sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques d'un solvant organique (isopropanol). Les produits obtenus ont été caractérisés sans traitements thermiques avec la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et les spectroscopies UV-Visible et de photoluminescence.

Ce mémoire est composé d'une introduction, trois chapitres et une conclusion générale. Dans le premier chapitre on présente les différentes propriétés et phases du TiO₂ nanostructuré, les méthodes d'élaboration ainsi que les différents domaines d'applications.

Le second chapitre traite de la méthode utilisée pour la synthèse de nos échantillons et la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX, FTIR, UV-visible et photoluminescence).

Le troisième chapitre est réservé à la présentation, interprétation scientifique et discussion des résultats obtenus avec différentes techniques de caractérisation.

Le mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle on présente les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de titane

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de titane

I. Etude bibliographique sur le dioxyde de titane

I.1. Historique du dioxyde de titane

Le titane a été découvert par le minéralogiste et pasteur britannique révérend William Gregor en 1794. En analysant des sables de la rivière Helford dans la vallée de Menachan en Cornouailles, il isola ce qu'il nomma le sable noir, connu aujourd'hui sous le nom d'ilménite. Suite à plusieurs manipulations physico-chimiques (minerai contenant du fer [FeTiO₃]) [1], il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu et nomma cet oxyde menachanite.



Figure I.1 : Minerai d'ilménite

Après quelques années, M.A. Hunter a réalisé une méthode pour produire du TiO₂ pur mais sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures c'est seulement en 1921 qu'a eu lieu. Son utilisation s'étend par la suite à différentes industries comme le textile, l'alimentaire, et le cosmétique. En 1929, il y'a eu une notion photocatalytique du TiO₂ après l'observation d'une décoloration dans les murs des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil, ce n'est qu'en 1938 qu'ils ont confirmé que cette information est fiable. Par contre le terme « photocatalyseur » a été utilisé en 1956[2].

En 1972, Fujishima et al. ont mis en évidence le phénomène de dissociation des molécules d'eau au contact d'une électrode en TiO₂ cristallin soumise à un rayonnement UV.

Il s'est rapidement avéré que les espèces formées sur la surface de l'électrode (les radicaux hydroxyles) étaient assez réactives pour rompre les liaisons organiques. C'est ainsi que la photocatalyse (hétérogène) par le TiO_2 a été découverte et avec elle un nouveau domaine d'applications, qui est l'utilisation de TiO_2 pour la photo-dégradation des composés organiques présents dans l'air ou dans les eaux usées. Le dioxyde de titane sous forme cristalline est ainsi devenu un composé d'importance capitale pour de nombreux laboratoires de recherche désireux d'exploiter son pouvoir photo-actif, donnant ainsi naissance à bien d'autres applications, telles que la production d'hydrogène ou d'énergie électrique dans les panneaux solaires. Depuis et à nos jours, le nombre d'études, de publications, et de découvertes sur le TiO_2 n'a cessé d'augmenter démontrant les intérêts scientifique et industriel de ce matériau [3].

I.2. Généralités sur le dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane est une substance composée d'oxygène et de titane de formule TiO_2 présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel est fabriqué industriellement. Il appartient à la famille des oxydes de métaux de transition, c'est un semi-conducteur à large bande interdite, qui possède une constante diélectrique et un indice optique élevés [4]. Chimiquement c'est une substance inerte, poudre blanche qui possède un caractère hydrophile stable thermiquement et résiste à la corrosion. C'est un matériau de faible toxicité, il est insoluble dans l'eau. Le TiO_2 ne figure pas parmi les substances considérées dangereuses selon le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques [5].

Le dioxyde de titane est abondant sur Terre et extrait à partir de minerais. On peut le trouver sous forme d'oxyde de titane et de fer (ilménite), oxyde mixte de type (TiO_2 , FeO , Fe_2O_3) et de rutile (c'est un minerai rare) et de l'anatase à l'état naturel avec une teneur en TiO_2 de 30 à 40 %.

I.3. Propriétés structurales du TiO_2

Le dioxyde de titane possède plusieurs structures cristallines différentes mais les plus abondantes sont le rutile, l'anatase et le brookite. Dans la plupart des phases de TiO_2 , les mailles élémentaires ont le même motif de base, à savoir un atome de titane entouré de 6 atomes d'oxygène dans une configuration octaédrique [6].

Nous allons parler dans ce qui suit, des descriptions sommaires et généralités sur les trois phases allotropiques principales du dioxyde de titane.

Motif de base

Le motif de la maille élémentaire est un octaèdre (TiO_6) plus ou moins déformé. Ce motif est constitué d'un atome de titane occupant le site octaédrique entouré de six atomes d'oxygène situés aux sommets de l'octaèdre (figure I.2). La grande distance (O-Ti-O) du motif des mailles cristallines se confond avec la direction $[001]_A$ de l'anatase et la direction $[10]_R$ du rutile.

L'enchaînement des octaèdres se fait souvent par les sommets, rarement par des arêtes et pratiquement jamais par des faces [5].

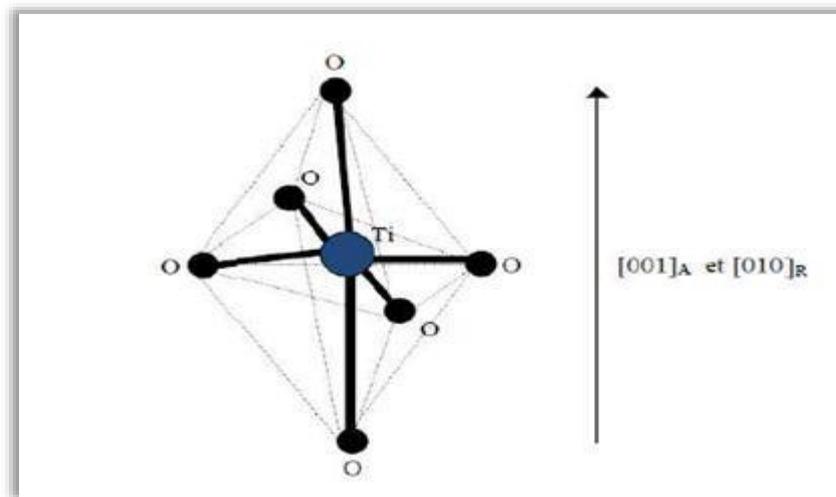


Figure I.2 : Motif de la maille de TiO_2

a. Rutile

Il est la forme la plus stable du TiO_2 . Sa structure élémentaire est quadratique, il est produit à haute température, les octaèdres partagent une arête commune dans les plans (001) et 8 sommets entre eux [7]. Un réseau quadratique centré du rutile est représenté sur la figure I.3.

b. Anatase

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telle que la densité et la dureté et il se transforme en rutile à une température très élevée ($800\text{ }^\circ\text{C}$), il a une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers.

Il comprend huit molécules par maille, chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistants et chaque atome d'oxygène est entouré par



Figure I.3 : Réseau quadratique centré du rutile (Ti en gris, O en rouge)



Figure I.4 : Structure cristallographique de l'anatase (Ti en gris, O en rouge)

c. Brookite

La structure brookite est plus compliquée et possède un volume de cellules plus important que les deux autres phases, est aussi la moins dense des trois formes. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, elle comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction $[001]$, et celles-ci en couches parallèles $[100]$. La brookite se transforme en rutile à haute température. De plus, elle partage presque les mêmes propriétés que le rutile : la couleur, la dureté et la densité. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [8]. La structure cristallographique de la brookite est représentée sur la figure I.5. Les propriétés générales des trois phases du TiO_2 sont listées dans le tableau I.1.

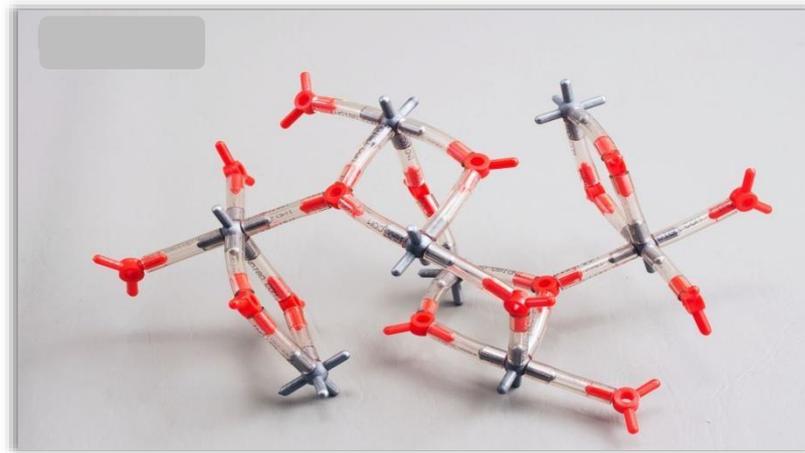


Figure I.5: Structure cristallographique de la brookite (Ti en gris, O en rouge)

Tableau I.1 : Propriétés du rutile, anatase et de la brookite [9-13]

Propriétés		Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin		Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe d'espace		P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Paramètres de maille	a(Å)	4,59	3,79	9,17
	b(Å)	4,59	3,79	5,46
	c(Å)	2,96	9,51	5,14
Volume (Å ³)		62,44	135,54	256,84
Ordre de la maille		2	4	8
Compacité		0,705	0,645	0,655
Masse volumique (g.cm ⁻³)		4,24	3,89	4,12
Liaison Ti-O (nm)		1,950 – 1,990	1,93 – 1,98	1,860–2,04
Énergie de gap (eV)		3,0($\lambda < 414\text{nm}$)	3,2 ($\lambda < 390\text{nm}$)	3,10
Indice de réfraction		2,605	2,561	2,581
Densité (g/cm ³)		4,13	3,79	3,99
Température de fusion (°C)		1843	1843	1830 – 1850
Dureté (échelle Mohs)		7,0 – 7,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Indice de réfraction		2.61-2.89	2.48-2.58	2.58-2.70

I.4. Propriétés électroniques et optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé, en plus de son grand pouvoir couvrant, 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 ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [14].

Les propriétés électroniques du dioxyde de titane varient selon le polymorphe étudié. On peut voir les états électroniques des motifs TiO_6 comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base TiO_6 . Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour. La figure I.6 présente les structures de bandes des trois polymorphes principaux les plus stables du TiO_2 [12].

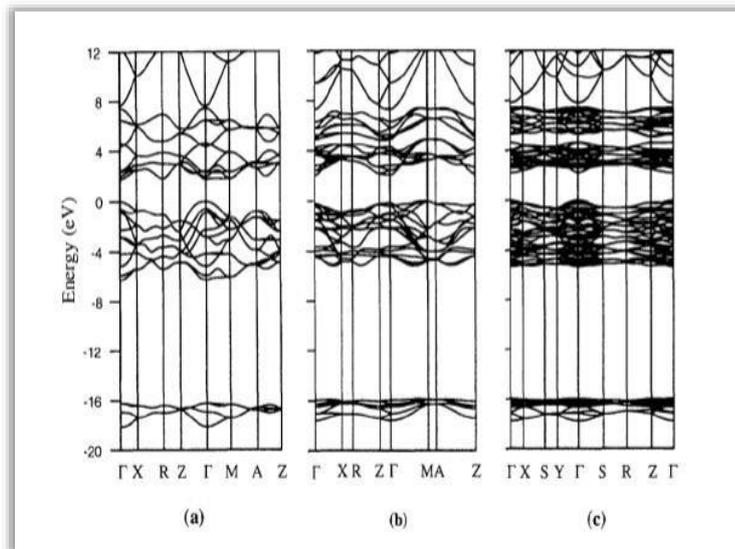


Figure I.6 : Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) [12].

I.5. Transformations de phase dans TiO_2

Ces transformations de phase dépendent des méthodes de préparation, de la taille des particules et du dopage également. La transition de la phase oxyde de titane amorphe à la phase anatase se produit autour de 300°C . La transformation de la phase rutile se produit lorsque la température de recuit dépasse 700°C et également que la transformation du rutile est un processus irréversible. Hanaor et al [15] ont décrit la transformation de l'anatase en rutile en faisant varier la température de transition par rapport à la pression. La figure I.7 montre les transitions de phase dans TiO_2 par rapport à la température de recuit et à la pression de travail. Comme il est rapporté, la transformation de la phase anatase en rutile se produit autour de 605°C sous une pression de 1 atm [15], Quelques caractéristiques des phases anatase et rutile sont listées dans le tableau I.2.

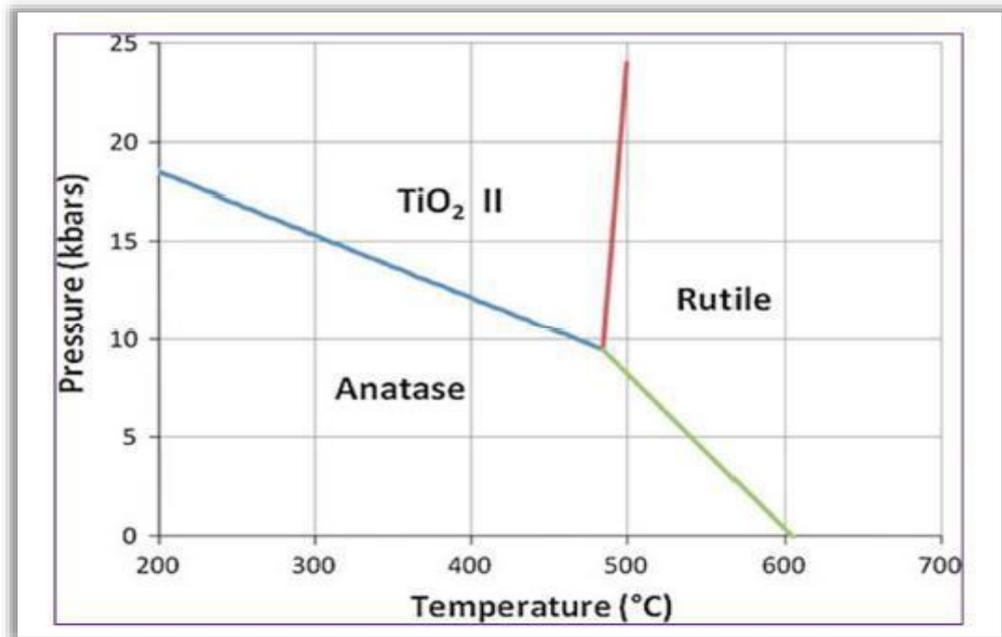


Figure I.7: Transformations de phase dans TiO₂ en fonction de la température de recuit[15]

Tableau I.2 : Les caractéristiques des phases anatase et rutile

Anatase	Rutile
Meta-stable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Faible énergie de surface (amorphe)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nano structuré
Nanostructuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite : $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

I.6. Applications de TiO₂

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO₂ nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : pigments pour peinture, dentifrices, protection solaire, photocatalyse, détecteurs, photochromes, électrochromes, et photovoltaïques [16,17].

Sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV-A et B, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO₂ pour l'environnement ou pour les êtres humains.

Bien sûr, l'une des applications les plus importantes du TiO₂ concerne la destruction de nombreux polluants atmosphériques, de polymères, de bactéries et même de cellules tumorales. Le TiO₂ est considéré comme le photocatalyseur le plus efficace et le moins polluant pour l'environnement. Cette application fait appel à son fort pouvoir oxydant sous irradiation.

Une autre application découlant des propriétés photo-catalytiques du TiO₂ est la décomposition photocatalytique de l'eau qui a été découverte par Fujishima et Honda en 1972, qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).

Un des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO₂ est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [17].

I.7. Méthodes de synthèse

I.7.1. Méthode Sol-Gel

La technique sol-gel est une méthode d'élaboration de la chimie douce, elle permet de synthétiser des céramiques, des verres organiques ou inorganiques, des couches minces, et aussi des composés organominéraux à partir des précurseurs en solution [18]. C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels de TiO₂ et, par conséquent, ce procédé sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

I.7.2. Le procédé sol-gel :

a. Historique :

Le chimiste français J. J. Ebelmen a découvert en 1845 la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide c'est la première description de la synthèse sol-gel. Il fit réagir le SiCl_4 avec l'éthanol pour former le tétra éthyle-ortho-silicate (TEOS), l'un des précurseurs couramment utilisé de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol-gel.

Cependant, nous avons dû attendre près d'un siècle pour saisir le processus et l'utiliser par l'industrie du verre. Le premier brevet a été déposé en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke pour la fabrication de rétroviseurs. Beaucoup d'autres produits ont suivi comme peinture anti-éblouissement, autonettoyante ou résistante aux égratignures ou à la corrosion [19].

Le procédé sol-gel n'a pas cessé par la suite de croître en intérêt et en versatilité. En effet, l'obtention de matériaux sous différentes formes, tels que des massifs, des nanopoudres ou encore des fibres, est aujourd'hui possible, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces fonctionnelles qu'il trouve sa principale application.

b. Définition générale :

Le principe de base du procédé sol-gel est : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques

« hydrolyse et condensation », le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce. Un de ses avantages est qu'il conduit à un produit pur et homogène à faibles températures. Le sol gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : films minces, poudres, fibres.....etc. [20]. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux [21].

b.1. Sol

Le sol peut être défini comme une suspension colloïdale de particules solides (1 à 100 nm) dispersées dans un liquide [22]. Leur stabilité est régie par différents facteurs tels que les interactions électrostatiques, chimiques (liaisons H, complexation du soluté par le solvant...) et physiques (liaisons de Van der Waals...) [23].

b.2. Gel

Le gel est défini comme un réseau tridimensionnel solide continu dans une phase liquide discontinue.

Partlow et Yoldas [24] classent la texture du sol-gel poly-condensé en gel de type colloïdal, si le réseau solide est constitué de particules colloïdales liées par des effets électrolytiques ; ou de type polymérique, si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales ou (macromolécules) liées par des liaisons chimiques covalentes. Le gel peut être alors assimilé à une éponge nanoporeuse humide.

Dans une préparation sol-gel, selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse : inorganique et organométallique.

- **Voie métallo-organique ou polymérique** : Les précurseurs utilisés sont à partir des alcoxydes métalliques dans une solution organique.
- **Voie inorganique** : Les précurseurs utilisés sont des sels minéraux tels que les nitrates, sulfates, chlorures ou acétates dissouts dans une solution aqueuse. Les précurseurs inorganiques nécessitent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol- gel.

c. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol gel :

La méthode sol-gel est basée sur deux réactions chimiques : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs (polymérisation).

c. 1. L'hydrolyse :

La réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à la solution organique d'alcoxyde ; elle entraîne par une attaque nucléophile du métal par l'oxygène contenu dans l'eau, la création d'un groupement hydroxyle sur le monomère et l'élimination de l'alcool. La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



La figure I.8 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3). L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand (-OH) à un ligand (-OR). Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une

libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de ce que l'on appelle la polycondensation.

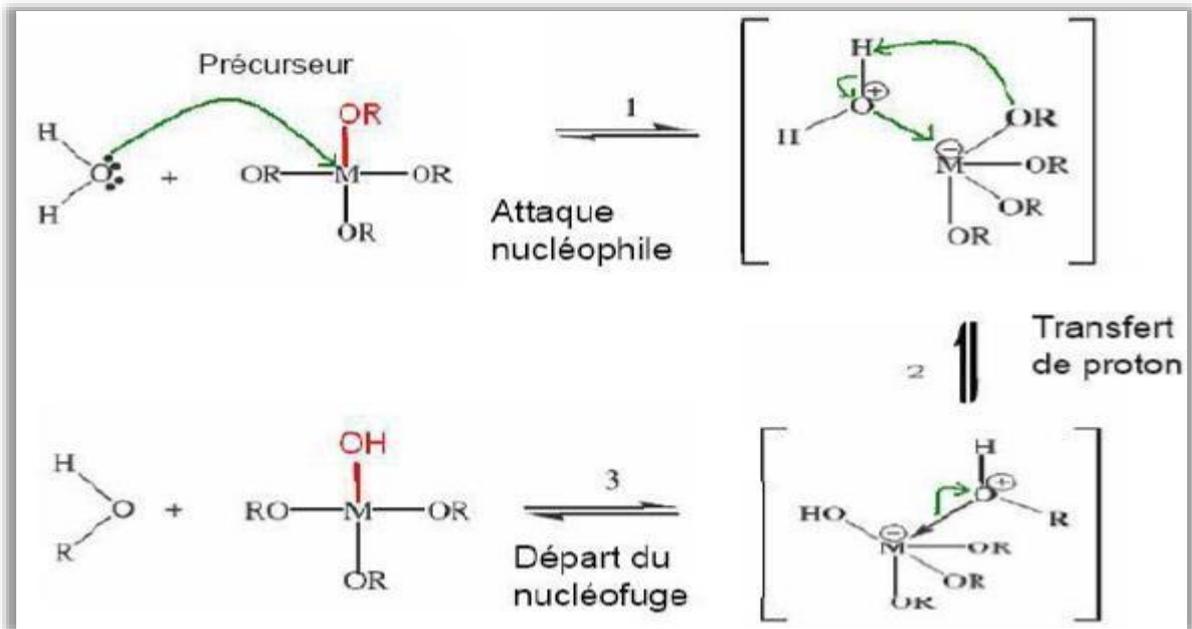
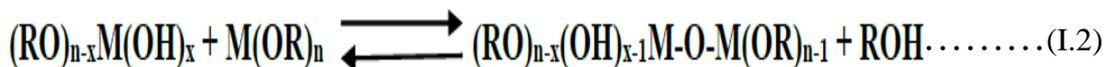


Figure I.8: Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n.

c. 2. Alcoxolation

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

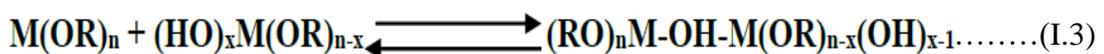


c. 3. L'alcoolation

Elle ne nécessite pas d'hydrolyse pour se faire. C'est l'alcoolation qui induit à la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant l'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.

c. 4. L'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 n [14].

d. La gélification (transition sol-gel)

La transition sol-gel est définie par la croissance de la taille des amas polymériques avec le temps. L'amas infini est qualifié de fraction gel. Ce fragment continue de grossir par incorporation d'autres groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé. Macroscopiquement, durant cette transition, la solution est caractérisée par sa viscosité et le gel est caractérisé par son module de Coulomb qui est en fait la divergence de sa viscosité [25].

Les évolutions avec le temps, de la viscosité et du module de Coulomb sont présentées schématiquement sur la Figure I.9. A la fin de la transition, formation complète du gel, la viscosité devient infinie et la constante tend vers sa valeur maximale. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [26].

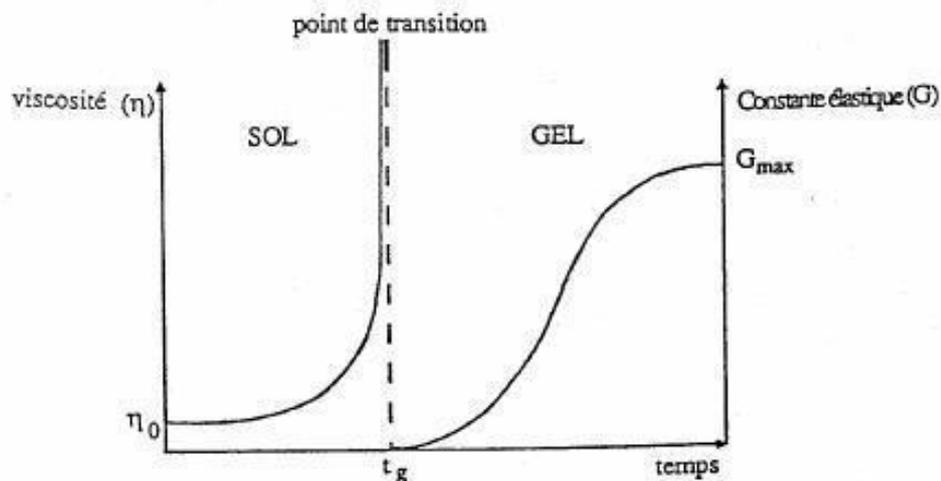


Figure I.9 : Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel, t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [26]

e. Le Séchage

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Les xérogels et les aérogels ne sont que deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous cette

dernière forme est très délicate, le séchage s'accompagne d'une contraction, or cette contraction doit se produire de façon très homogène dans le matériau et très lentement. Dans le cas contraire, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments [27].

e. 1. Séchage évaporatif (conventionnel)

Le séchage par évaporation, est une méthode de séchage naturelle en atmosphère contrôlée (chauffage à pression atmosphérique ou pression réduite à température ambiante). Cette technique peut causer un phénomène de densification et aussi une fissuration des gels, du fait de l'apparition de tension capillaire aux interfaces liquide-gaz. Le gel sec produit dans ces conditions est appelé «xérogel». Les chaînes moléculaires formant le réseau solide se rapprochent et, si des groupements condensables (hydroxyle, éthoxy) sont présents en surface, des liaisons siloxanes peuvent se former et rendre ainsi la densification irréversible [28].

Un xérogel est un matériau à réseau macromoléculaire d'oxydes, vitreux, fabriqué par le procédé sol-gel et en général plus dense et moins macroporeux qu'un aérogel. Leur état colloïdal lors de l'élaboration des matériaux permet de produire des films et couches très minces. Il se forme à une température proche de la température ambiante et pression atmosphérique par le séchage évaporatif.

e. 2. Séchage supercritique

Le principe de séchage du gel contenant un solvant est basé sur l'extraction de ce solvant sans modification de la porosité nano-structurée du gel. Ce procédé permet de produire un matériau sec, de faible conductivité thermique [29].

Afin d'annuler les pressions capillaires lors du séchage des gels de silice, Kistler a mis en place la méthode du séchage supercritique pendant les années 30. L'idée est d'éliminer l'impact de la tension de surface en opérant aux conditions supercritiques du solvant interstitiel. Il ne s'agit plus de contourner le point triple du solvant mais plutôt son point critique. En effet, dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine pour lequel la phase gaz et la phase liquide ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase. Il s'agit du domaine supercritique atteint quand la pression et la température du solvant dépassent les coordonnées du point critique.

Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé « aérogel » [30].

L'aérogel est l'un des plus fascinants matériaux solides, il est composé essentiellement d'air. C'est un matériau extrêmement poreux, constitué de pores interconnectés présentant de très faibles dimensions. Grâce à cette structure spécifique, il offre des propriétés physiques très intéressantes et donc une grande palette d'applications potentielles.

e. 3. Différence entre les deux voies de séchage

La figure ci-dessous résume brièvement la différence entre les deux modes de séchage

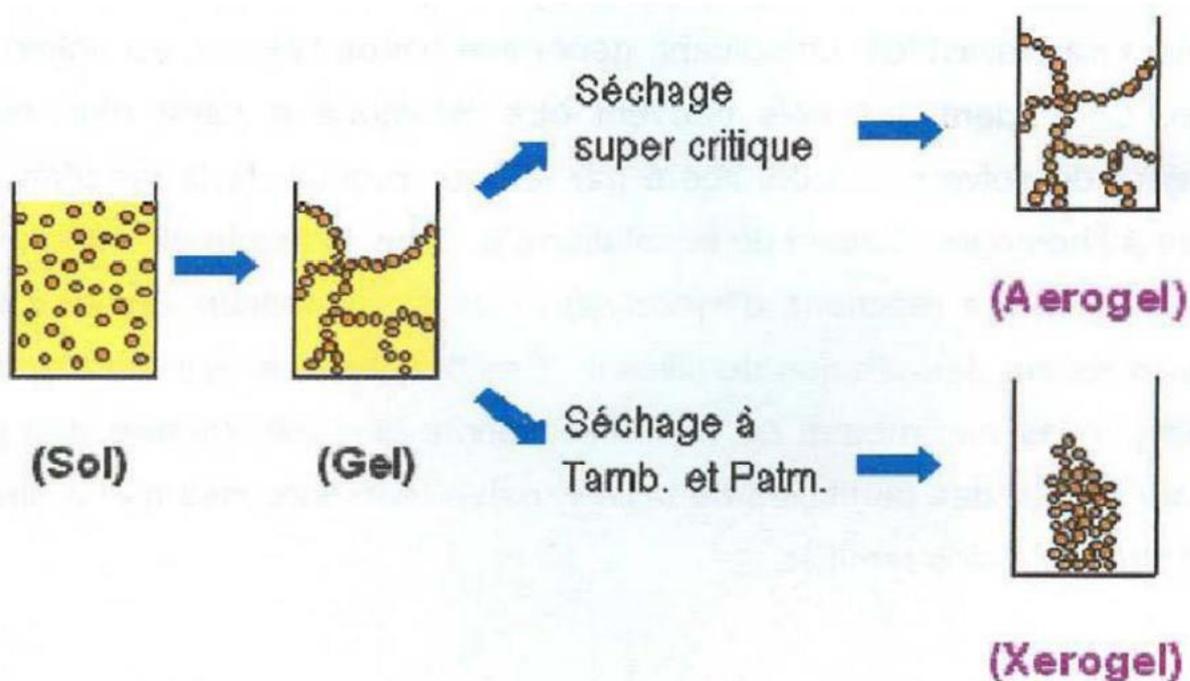


Figure I.10 : Développement de matériaux de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [31]

g. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel

Nous aborderons ci-dessous certains avantages et inconvénients de la méthode sol-gel [32].

g.1. Les avantages

- Grande pureté du produit.
- Basse température du procédé.
- Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire.

- Grande maîtrise du dopage.
- Faible épaisseur du revêtement.
- Obtention des matériaux de compositions variées.
- Mise en forme très diversifiée.

g.2. Les inconvénients

- Prix des précurseurs organométalliques.
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- Temps de procédé souvent long.
- Toxicité de certains précurseurs.
- Sérieuses difficultés pour un développement industriel.
- Nécessité et difficulté de préparation de grandes quantités.

I.8. Les terres rares

Les terres rares (TR) désignent 17 métaux : le scandium, l'yttrium, et les quinze lanthanides.

Ces matières minérales aux propriétés exceptionnelles sont indispensables à de nombreuses applications dans les technologies de pointe. En effet les Terres rares se trouvent généralement associées dans leurs gisements dans la nature. À l'état pur, ce sont des solides métalliques, par ailleurs, ces éléments possèdent des propriétés magnétiques intéressantes qui font d'eux des éléments irremplaçables dans la fabrication d'aimants beaucoup plus performants que les aimants classiques.

Leur structure électronique permet préférentiellement la formation d'ions trivalents, ces derniers s'oxydent plus ou moins rapidement à l'air et à température ambiante, et sous forme finement divisée, ces métaux s'oxydent rapidement et même brûlent à l'air.

De plus, ils sont peu solubles et peu mobiles. Du fait de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes, ces derniers ont été utilisés principalement dans : les pierres à briquet, dans les domaines médicaux et les aimants permanents [33].

I.8.1. Le néodyme (Nd)

Le néodyme est un élément chimique de symbole Nd , de numéro atomique 60 et de masse molaire 144.242 g/mol. Le néodyme constitue un métal de groupe des terres rares, comme la plupart des autres lanthanides, il est de couleur gris argent, malléable et ductile à température ambiante. Il s'oxyde rapidement dans l'air [34]. comme le montre la figure I.11.

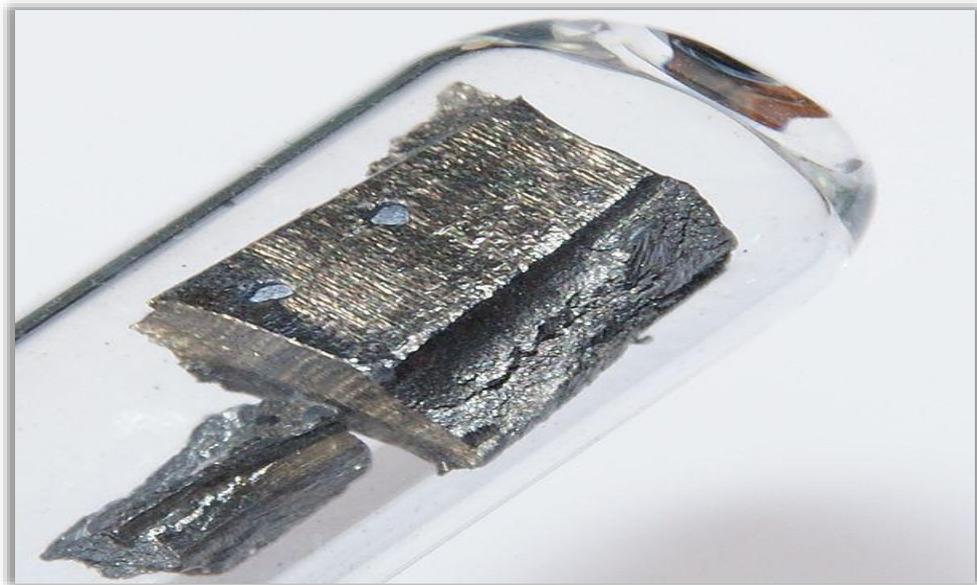


Figure I.11 : Le néodyme

Tableau I.3 : Principales propriétés ou caractéristiques physico-chimiques du néodyme [34]

Néodyme		
	Symbole	Nd
	Numéro atomique	60
	Masse volumique	7.008g/cm ³
	Masse atomique	144.242 g/mol
	Rayon atomique	2.64 Å
	Rayon de covalence	1.64 Å
	Configuration électronique	[Xe]6s ² 4f ⁴
	Etat d'oxydation	3
	Structure cristalline	Hexagonale
	Etat ordinaire	Solide
	Point de fusion	1016 °C
	Energie d'évaporation	273KJ/mol
	Electronégativité	1.14
	Chaleur massique	190 J/Kg.k
	Conductivité électrique	1.57*10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	16.5w/m/k	

I.9. Le plomb (Pb)

Le plomb est un métal bleu grisâtre présent dans le sol (Figure I.12), mais également dans tous les autres compartiments de l'environnement : eau, air et mêmes les êtres vivants. Il se retrouve dans l'environnement sous plusieurs formes (sulfure de Pb, sulfate de Pb) et il se trouve principalement dans les segments primaires dans les roches éruptives et métamorphiques.



Figure I.12 : Le plomb

Le plomb est l'un des métaux lourds qui ont des effets toxiques sur tous les organismes vivants (humains, animaux, végétaux, microorganismes) [35].

Tableau I.4 : Principales propriétés ou caractéristiques physico-chimiques du plomb [36]

Symbole	Pb
Numéro Atomique	82
Masse molaire	207,2 g/mol
Point de fusion	327°C
Point d'ébullition	1740°C
Densité	11,35
Configuration électronique	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Valence	0,+2,+4
Pb ²⁺ « rayon ionique »	0,94 à 1,49 Å
Pb ⁴⁺ « rayon ionique »	0,78 à 0,94 Å

Références bibliographiques

- [1] Y.Bessekhouad, Propriétés photo catalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques TiO₂, Université de Metz, **2003**. Thèse de doctorat
- [2] S.Bouhadoun, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser application en photocatalyse, université paris-Saclay, préparée à l'université par **2015**, thèses de doctorat.
- [3] A.Fujishima , K.Honda , electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, nature, vol. (5358), no. 238, pp. 37–38, **1972**.
- [4] A.karmakar, Q.Zhang, Y.Zhang, Neurotoxicity of nanoscale materials. j. food drug anal, 22(1), 147–160, **2014**.
- [5] D.Guitoume, Elaboration et caractérisation des nanocristaux a base de tio2 , université frères mentouri Constantine 1 faculté des sciences exactes département de physique , **2018**, thèse de doctorat.
- [6] L.Givelet , Détection et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les aliments par af4-icp-ms et sp-icp-ms, **2016**, thèse de doctorat
- [7] R.Mechiakh , Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO₂ , obtenues par voie sol–gel sur différents substrats, Université mentouri-constantine, **2007**, thèse de doctorat.
- [8] D.Heider, Etude de l'influence de terre rare (er³⁺) sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques des couches minces et xerogels de TiO₂ ,Université des frères mentouri-constantine-1, **2018**, thèse de doctorat.
- [9] V. Jouenne , Nanocristaux de dioxyde de titane a morphologie contrôlée : synthèse, suspensions colloïdales et dépôt par électrophorèse , université de Nantes, **2013**, Thèse de doctorat.

- [10] http://ressources.univ-lemans.fr/acceslibre/um/pedago/chimie/01/06-etat_solide/deug/tio20.html
- [11] Z.Liu, Y.Andreev, G.R.Armstrong, A.Brutti, Y.S.Ren, And P.G.Bruce,. Nanostructured TiO₂ (b): the effect of size and shape on anode properties for li-ion batteries. progress in natural science: materials international, **2013**.
- [12] S.Mo, D.W.Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide, **1995**.
- [13] A.Crisbasan, Etudes de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur mocvd en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂, Université bourgogne Franche-Comté , **2017**, thèse de doctorat.
- [14] S.Boukrouh , synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO₂ , préparés par pulvérisation réactive dc magnétron, destinés a la photocatalyse , Université mentouri Constantine, **2016** , thèse de doctorat.
- [15] H.Derbal , I.Bencheikh, Elaboration des nanoparticules Ag/ TiO₂ ,**2020** , mémoire.
- [16] R.Amraoui , Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane, Université de Guelma , **2019**, thèse de doctorat.
- [17] S.Pardis, synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-études des propriétés optiques et de la structure électronique. Diss. **2011**, Paris 11
- [18] A. Bouzidi , Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique Sol-gel ,Université Mohamed Boudiaf m'sila , **2016**, thèses de doctorat.
- [20] C.J.Brinker, G.W.Scherer, Sol-gel sciences, the physics and chemistry of sol-gel processing, academic press, San Diego, **1990**.

- [21] M.Ayadi, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenues par la méthode sol-gel, Université mentouri de Constantine, **2005**, thèse de magister
- [22] L.L.Hench, J.K.West, the sol-gel process. chem. rev., 90, 33–72, **1990**.
- [23] Y.Bouachiba, Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: effet du dopage et des conditions expérimentales Université de Constantine 1, **2014**, thèse de doctorat.
- [24] D.Partlow, P.B.Yoldas, Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems. journal of non-crystalline solids, 46(2), 153–161, **1981**.
- [25] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie sol-gel, Université de Biskra, **2014**, thèse de doctorat.
- [26] Winter, H, H; Chambon, F, Analysis of linear Viscoelasticity of a crosslinking polymer at the Gel point. Journal of rheology, 30(2), 367-382, **1986**.
- [27] M.F.sanchez, Caractérisation Des Verres Luminescents préparés par La Méthode Sol-Gel Brinker, C, J; Scherer, G, W, **1990**. Drying, Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry, **2016**.
- [28] M.Lazrag, Optimisation du procédé de séchage d'organogels par le dioxyde de carbone supercritique, Université de Lorraine, **2016**. Thèse de doctorat.
- [29] J.Franc, Elaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique, Université Jean Monnet de Saint Etienne, **2007**, thèse de doctorat.
- [30] S.Pardis, Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-études des propriétés optiques et de la structure électronique, Université Paris 11, **2011**, thèse de doctorat.

- [31] R.Amraoui , Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane, Université de Guelma , **2019**, thèse de doctorat.
- [32] A.Bazine , Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique aux propriétés photo catalytiques, Université Constantine1, **2017**, mémoire de magister
- [33] F.Benslimen, Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel, Université d'Angers et Université de Monastir ,**2016** , thèse de doctorat.
- [34] A.Tebbal, N.Boutadjine, Effet du dopage Néodyme sur les propriétés des nanostructures de ZnO élaborées dans l'isopropanol supercritique, Université A. MIRA – Bejaïa, **2020**, mémoire de master .
- [35] Y.Lynda ,A.Bouчекoua , Impact du plomb sur l'activité enzymatique du radis, Université Larbi Ben Mhidi – Oum el Bouaghi ,**2020**, mémoire de master .
- [36] M.Cecchi, Devenir du plomb dans le système sol-plante :cas d'un sol contaminé par une usine de recyclage du plomb et de deux plantes potagères (fève et tomate), L'institut National Polytechnique de Toulouse, **2008**, thèse de doctorat.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisations

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description des procédés expérimentaux suivis pour l'élaboration des poudres de nanostructures d'aérogels de TiO_2 pur, dopé avec les atomes de Néodyme (Nd), du plomb (Pb) et codopé Nd:Pb. Aussi, on décrit le protocole suivi pour la synthèse dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Dans la seconde partie de ce chapitre, on décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'absorption UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence.

II.1. Procédures expérimentales

Les procédés d'élaboration de nanomatériaux peuvent être subdivisés en trois grandes catégories :

- ✓ **Physiques** : évaporation, condensation, laser pyrolyse, irradiation ionique, bombardement électronique, ...etc.
- ✓ **Chimiques** : sol-gel, hydrothermale, solvothermale, sol-gel associé au séchage supercritique
- ✓ **Mécaniques** : mécano-synthèse, procédés de la métallurgie des poudres, consolidation, densification, ...etc.

Dans notre travail nous avons opté pour le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques d'un solvant organique (isopropanol). Dans ce type de séchage, on obtient des nanostructures très fines (nanométriques) et poreuses (aérogels). Ceci est dû au fait que dans les conditions supercritiques le fluide n'est ni un liquide ni un gaz. La tension superficielle est nulle dans ces conditions et l'évacuation de la vapeur du solvant se fait sans les particules du matériau.

II.1.1 Produits chimiques utilisés

Les produits utilisés durant la synthèse des échantillons de dioxyde de titane pur, dopé Nd, dopé Pb et codopé Nd:Pb, ainsi que leur rôle dans le processus de la synthèse sont répertoriés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés.

Produit	Rôle
Tétra-isopropoxyde de Titane(TiTP)	Précurseur (source des ions Ti^{4+})
Méthanol	Solvant
Acide acétique	Catalyseur
Isopropanol	Co-solvant (fluide supercritique)
Nitrate de néodyme hexa-hydraté	Source des ions Nd^{3+}
Acétate de plomb	Source des ions Pb^{2+}

Les propriétés physico-chimiques des produits utilisés dans ce travail sont listées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des produits utilisés

Produit chimique	Tétra-isopropoxyde de Titane (TiTP)	Méthanol	Acide Acétique	Isopropanol	Nitrate de Néodyme	Acetate de plomb
Formule chimique	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	CH_3OH	CH_3COOH	C_3H_8O	$(Nd(NO_3)_3,6H_2O)$	$(Pb(CH_3COO)_2, 3H_2O)$
Masse molaire (g/mol)	284,23	32,04	60,05	60,095	438.35	379.33
Masse volumique (g/cm^3)	0,955	0,792	1,05	0,87	-	2.55
T. Fusion ($^{\circ}C$)	16-20	-98	17	-90	69-71	280
T° ébullition ($^{\circ}C$)	232°	64,7 $^{\circ}C$	117 à 118	82,5	-	-
Apparence	Liquide Incolore transparent à jaune	Liquide Incolore	Liquide Incolore	Liquide Incolore	Poudre rose	Poudre blanche
Solubilité	Soluble dans l'éthanol anhydre, l'éther, le benzène et le chloroforme. Se décompose dans l'eau	Soluble dans l'eau et dans l'acétone	soluble avec l'eau, l'acétone, l'alcool, le benzène, le glycérol, l'éther, le tétrachlorure de carbone;	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau	Soluble dans le méthanol

II.1.2. Matériels utilisés

✓ Verrerie

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

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

✓ Appareillage

Concernant l'appareillage nous avons utilisé les appareils suivants :

- Agitateur magnétique (figure II.1).
- Etuve (séchage de la verrerie) de modèle Memmert UN55 (figure II.2).
- Balance analytique de modèle KERN ABJ 320-4NM pour les pesées (figure II.3).
- Autoclave de la marque *Parr 4848* (figure II.4).



Figure II.1 : Agitateur magnétique



Figure II.2 : Étuve



Figure II.3 : Balance



Figure II.4 : Autoclave

✓ Autoclave

En chimie, un autoclave est un récipient à parois épaisses, fermeture hermétique conçu pour réaliser des réactions sous pression (hydrogénation, polymérisation, etc.). Les autoclaves de chimie ou de recherche permettent de travailler à des pressions et des températures élevées. Ces derniers peuvent être équipés d'un dispositif d'agitation qui sera à entraînement magnétique pour s'isoler de la pression et de créer un vortex uniforme à l'intérieur du réacteur. Ainsi de nombreuses manipulations de recherche et expérimentations en laboratoire sont réalisées à partir d'autoclaves.

Dans notre travail nous avons utilisé un autoclave de la marque « Parr 4848 », en configuration chariot (figure II.4), d'une capacité de 1 litre, chauffé par un four électrique extérieur commandé par un contrôleur de température. L'autoclave est équipé d'un manomètre et d'un thermocouple permettant un suivi en temps réel de la pression et de la température, ainsi qu'un dispositif d'agitation magnétique.

Les éléments constituant l'autoclave sont montrés sur la figure II.5.

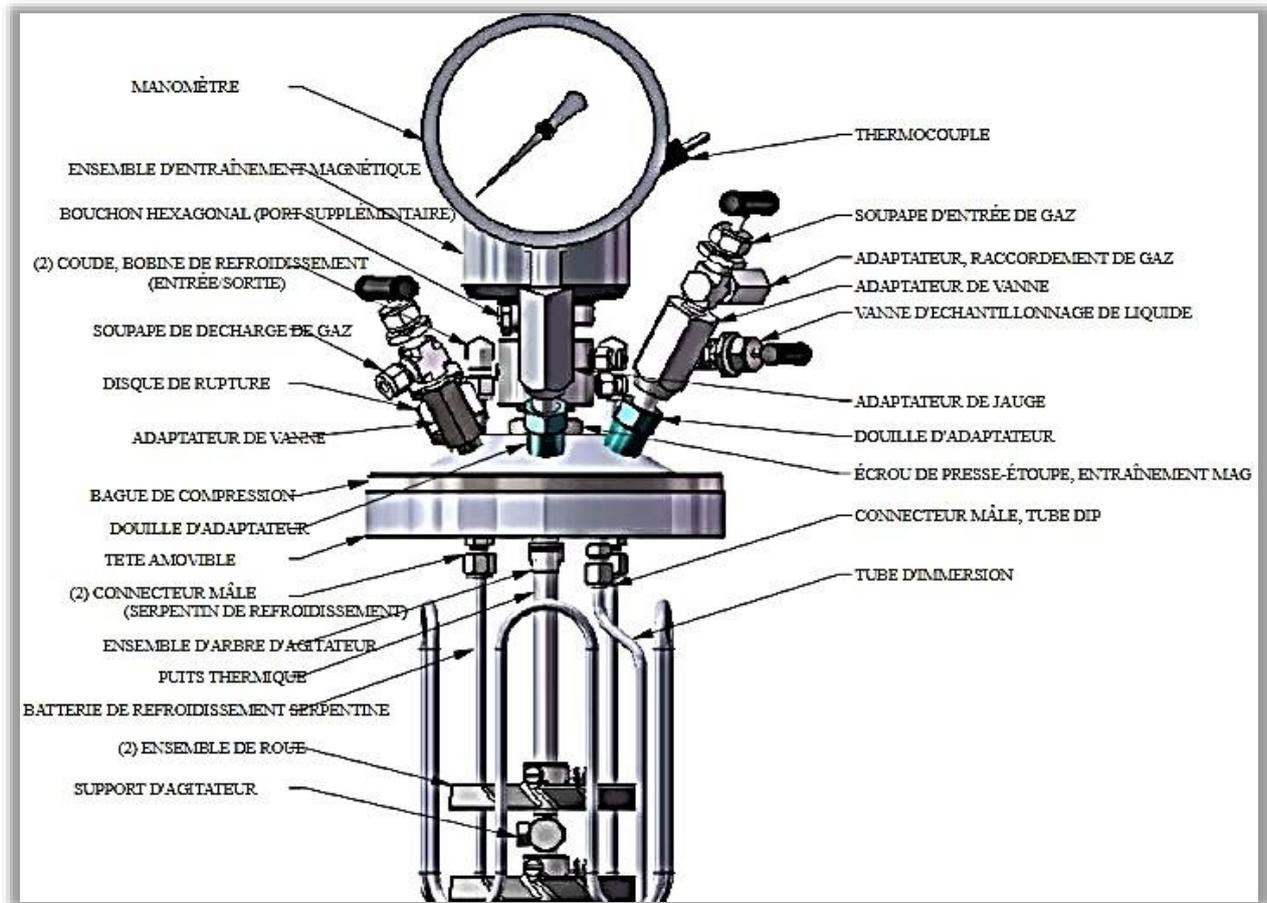


Figure II.5. Eléments de l'autoclave[1]

II.1.3 Protocole expérimental

Avant de commencer les expériences il est impératif de procéder au nettoyage de tous les outils et équipements utilisés dans la synthèse des matériaux pour éliminer toute sorte d'impureté, de saleté, de poussière ou de résidus, et ceci pour ne pas contaminer les produits finaux et ne pas fausser les mesures et leurs propriétés physicochimiques.

On décrit toutes les étapes suivies durant le processus d'élaboration des nanostructures d'aérogels de TiO_2 pur, TiO_2 dopé Nd (0.5 %) , TiO_2 dopé Pb (5 %) et TiO_2 codopé Nd-Pb.

Le processus d'élaboration par cette méthode est scindé en 6 étapes qui sont les mêmes pour tous les échantillons. Ces étapes sont présentées dans le tableau II.3 qui est celui de la synthèse du TiO_2 pur.

➤ **Elaboration du TiO₂ pur**

Tableau II.3. Etapes de synthèse de TiO₂ pur

Etape 1	Dans un bécher de 50 ml on verse à l'aide d'une pipette graduée 10 ml de méthanol (solvant) et 10 ml d'acide acétique (catalyseur).
Etape 2	On ajoute à la solution précédente 4 ml du TTIP (Tétra-Isopropoxide de Titane) (précurseur).
Etape 3	On maintient le mélange obtenu sous agitation magnétique continue pendant 40 mn jusqu'à ce qu'il devienne homogène.
Etape 4	On verse la solution homogène obtenue dans l'autoclave (capacité 1 litre) avec ajout de 300 ml d'isopropanol comme fluide supercritique (co-solvant). On règle l'autoclave à la température critique 240 °C et on entame le chauffage.
Etape 5	Une fois les conditions supercritiques atteintes, on maintient l'autoclave dans ces conditions pendant 60 à 65 minutes pour laisser les réactifs se transformer en produits (réactions complètes). On éteint l'autoclave et on évacue rapidement le solvants sous forme de vapeur. On le laisse se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante (24 heures).
Etape 6	On récupère le produit final du fond de l'autoclave (TiO ₂ sous forme de poudre).

➤ **Elaboration du TiO₂ dopé Nd (0.5%)**

Pour l'élaboration de l'aérogel de TiO₂ dopé Nd (0.5%), toutes les étapes précédentes ont été suivies dans les mêmes conditions. Pour le dopage, on a ajouté, au niveau de l'étape 2, une masse de 0.028 g de nitrate de néodyme hexa-hydraté nécessaire pour avoir un rapport $[Nd]/[Ti] = 0.005$ correspondant à un dopage atomique de 0.5 %.

➤ **Elaboration du TiO₂ dopé Pb (5 %)**

Pour l'élaboration de l'aérogel de TiO₂ dopé Pb (5%), toutes les étapes précédentes ont été suivies dans les mêmes conditions. Pour le dopage, on a ajouté, au niveau de l'étape 2, une masse de 0.25 g d'acétate de plomb nécessaire pour avoir un rapport $[Pb]/[Ti] = 0.05$ correspondant à un dopage atomique de 5 %.

➤ **Elaboration du TiO₂ codopé Nd (0.5%) : Pb (5 %)**

Pour l'élaboration de l'aérogel de TiO₂ codopé Nd(0.5 %) et Pb(5%), toutes les étapes précédentes ont été suivies dans les mêmes conditions. Pour le co-dopage, on a ajouté, au niveau de l'étape 2, une masse de 0.25 g d'acétate de plomb nécessaire et une masse de 0.028 g de néodyme hexa-hydraté.

Les quatre produits élaborés ont été récupérés et caractérisés sans traitements chimiques, thermiques ou mécaniques.

II.2 Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation des produits élaborés, on a fait appel à quatre techniques disponibles au niveau de l'université de Bejaia. Dans ce qui suit, on va rappeler les principes de fonctionnement de ces techniques en indiquant les conditions et le principe de la mesure pour chaque méthode. Ces techniques de caractérisation sont :

- La diffraction des rayons X (DRX).
- La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).
- La spectroscopie UV-Visible (Absorbance)
- La spectroscopie de photoluminescence (PL)

II.2.1 Diffraction de rayon X (DRX)

C'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (un arrangement périodique et ordonné) qu'il soit sous forme de poudre, de monocristaux ou de dépôt (roche, cristaux minéraux, argile ...etc.).

Principe

Cette méthode est basée sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec le cristal. On considère un faisceau de rayons X (onde électromagnétique) arrivant sur un plan cristallin composé de plans réticulaires parallèles caractérisé par les indices de Miller (hkl), séparés d'une distance d_{hkl} , et faisant un angle de diffraction avec les plans qui est présentée sur la figure II.6. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Ce phénomène est régi par la loi de Bragg :

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

Où :

- n : ordre de diffraction et est un nombre entier ($n=1$),
- λ (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X ($\lambda = 0.154$ nm) ,
- d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire du plan (hkl),
- θ (°): angle de diffraction.

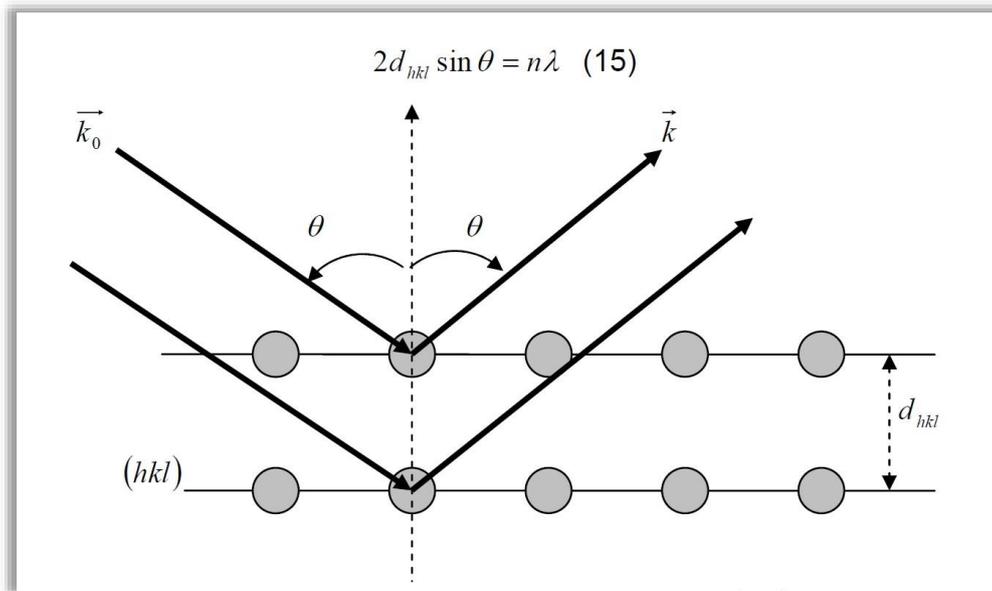


Figure II.6. Diffraction par deux plans (hkl) [2]

Dans notre étude on a utilisé un diffractomètre de type PANalytical Empyrean du CRAPC de Bejaia dont l'image est illustrée sur la figure II.7.



Figure II.7. Diffractomètre

Calcul des paramètres de maille

La distance inter réticulaire d_{hkl} est reliée aux paramètres de maille et aux pics de diffraction (hkl) de chaque structure . Le tableau II.4 donne quelques relations entre d_{hkl} , les paramètres de maille et les indices de Miller de 3 structures cristallographiques. En se basant sur la loi de Bragg et d_{hkl} , on peut calculer les paramètres de maille à partir des positions des pics.

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

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

Taille des cristallites

La dimension moyenne des cristallites est calculée en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (II.2)$$

- Où:
- D : La dimension moyenne des cristallites (nm).
- λ : La longueur d'onde des rayons X (0.154 nm).
- θ : L'angle de Bragg (°).
- β : La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (hkl) exprimée en radians comme le montre la figure II.8.

$$V = a^2 c \dots \dots \dots (II.3)$$

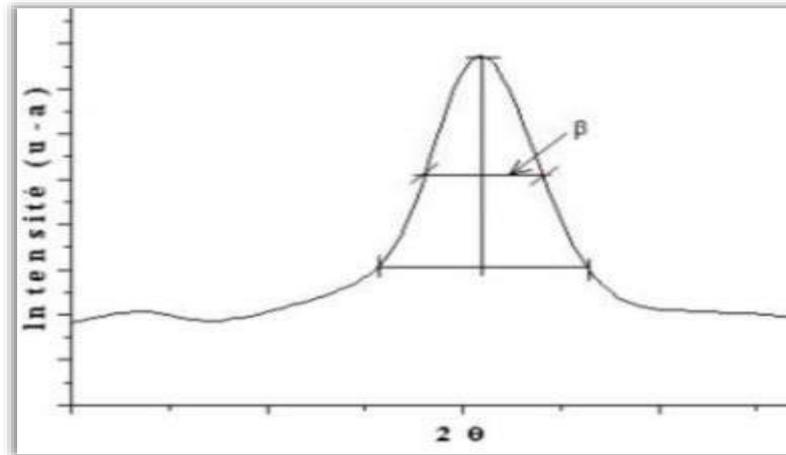


Figure II.8. Détermination de la largeur à mi-hauteur (β) à partir d'un pic (hkl) [3]

II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu. La position d'une bande d'absorption donnée dépend de la masse des atomes mis en jeu et de la force de la liaison [4,5].

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

De ce fait, l'énergie du rayonnement infrarouge se trouve diminuée après l'interaction. Ceci conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique, elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes.

La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Conditions de mesure

Cela dépend de l'échantillon à analyser. Classiquement, un échantillon solide et broyé avec du bromure de potassium (KBr), qui est transparent dans l'IR, et pressé sous forme de pastille, tandis que les liquides sont mesurés directement ou dilué avec un solvant transparent dans l'IR.

Dans le présent travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type SCHIMADZU IRAffinity-1 dont l'image est présentée sur la figure II.9.



Figure II.9 Spectromètre et compresseur de pastilles.

II.2.3 Spectroscopie ultraviolet-visible (Absorbance)

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique d'analyse optique non-destructive permettant d'étudier la réflexion, la transmission et l'absorption des matériaux. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière. Elle constitue aussi un outil puissant dans la caractérisation des nanoparticules. Cette technique enregistre les transitions électroniques entre un état fondamental et un état excité lorsque le matériau est soumis à une radiation électromagnétique [7].

On a utilisé un spectrophotomètre enregistreur à un seul faisceau, dont le mode de fonctionnement est illustré sur la figure II.10, et on a tracé des courbes pour illustrer la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Visible (200-800 nm). Ces courbes peuvent être utilisées pour calculer la largeur de la bande interdite en fonction de spectre d'absorption en utilisant des méthodes simples et efficaces[8].

Pour l'analyse UV-visible nous avons utilisé un spectromètre de type Specrod Plus dont l'image est présentée sur la figure II.11.

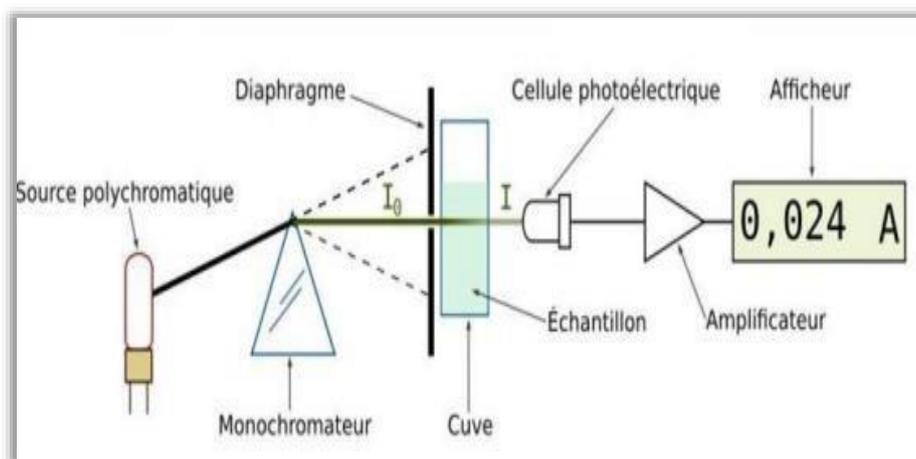


Figure II.10. Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible[8].



Figure II.11. Spectromètre UV-visible

II.2.4 Spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence permet l'étude de la structure électronique et les propriétés optiques d'un matériau. La lumière émise peut en effet être collectée et analysée, spectralement, spatialement et temporellement. C'est une technique très utile pour l'étude de la spectroscopie. Elle consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission. La photoluminescence consiste à irradier le matériau avec des photons ensuite collecter sa réponse.

Elle se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit.

Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence et la phosphorescence [9, 10].

La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux énergétiques des impuretés.

Le principe de la photoluminescence est représenté schématiquement sur la figure II.12.

Pour l'analyse de nos échantillons nous avons utilisé un spectromètre de photoluminescence de type RF-6000 Shimadzu dont l'image est illustrée sur la figure II.13.

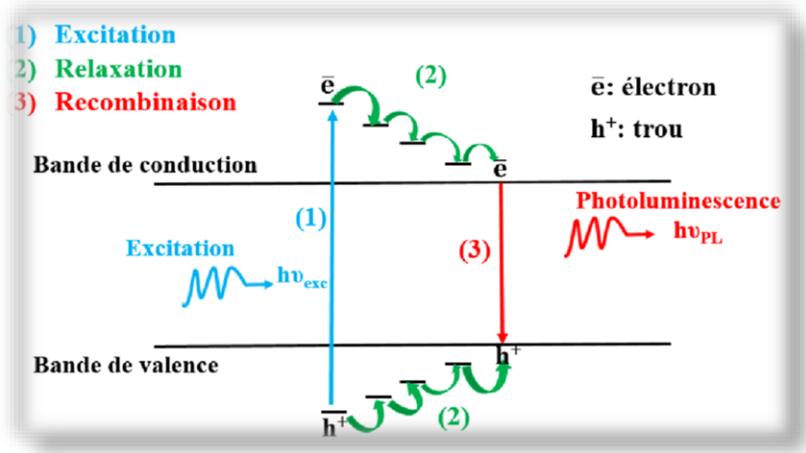


Figure II.12. Représentation schématique de principe de photoluminescence



Figure II.13. Spectromètre de photoluminescence

Références bibliographiques

- [1] <http://www.dogalimited.com/en/product/parr-series-4570-4580-ht-hp-reactors>.
- [2] S.Benmebrouk , R.Mokaddam , Electrodeposition et caractérisation oxyde de titane sur verre conducteur, , Université El Oued, **2014**, Mémoire de Master.
- [3] R.Boudraa, A.Bordjah, Etudes diélectrique, optique et photocatalytique de BaTiO₃, Université A. MIRA – Bejaia, **2020**, mémoire de master.
- [4] A. Djelloul , Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS , , Université d'Oran, **2017**, Thèse de Doctorat.
- [5] K. Benyahia , Contribution à l'étude de la fréquence et la fertilité des kystes hydatiques chez les ovins dans la région de Batna, Université Hadj Lakhdar-Batna, **2015**, Thèse de Doctorat.
- [6] <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>.
- [7] P. Scherrer, Göttinger Nachr, Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays , 2-98, **1918**.
- [8] El-H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Université Mentouri Constantine, 2015, mémoire master.
- [9] H. Bouden, I. Laidi, Élaboration, Caractérisation et Photoluminescence, Université Mohamed Khider Biskra, **2019**. Mémoire de Master.
- [10] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-photoluminescence15951/>.

- [11] A, Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Université Paris-Saclay, 2016.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce travail nous avons élaboré des nanostructures de dioxyde de titane pur, dopé et codopé par voie sol-gel suivie d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Pour le dopage nous avons utilisé une terre rare (Néodyme) et un métal de transition (Plomb). Les teneurs atomiques sont fixées à 0.5 % pour le néodyme ($[Nd]/[Ti] = 0.005$) et à 5% pour le plomb ($[Pb]/[Ti] = 0.05$). Pour le codopage nous avons utilisés les mêmes pourcentages atomiques. Les aérogels obtenus ont été caractérisés sans traitements thermiques ou chimiques ultérieurs.

Tous les échantillons élaborés ont été caractérisés par la diffractions des rayons X pour l'étude des phases et des structures cristallographiques, par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour mettre en évidence les différentes vibrations moléculaires, par les spectroscopies d'absorption et de photoluminescence pour l'étude des propriétés optiques.

III.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les aérogels de TiO_2 pur, dopé Nd et Pb, codopé Nd:Pb ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical dont les rayons X sont produits à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$ (de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et une tension d'accélération de 45 kV et un courant de 40 mA.

Les diffractogrammes des échantillons élaborés sont représentés dans la figure III.1. On constate que tous les pics de diffraction entre $2\theta = 20$ et 85° ($25.27, 37.87, 47.97, 53.97, 63.28, 69.10, 70.26$ et 75.95°) correspondant respectivement aux plans de réflexion des plans (hkl) ($[(101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220)$ et $(215)]$). Ces valeurs sont celles de la phase anatase de structure tétragonale (Fiche ASTM N°00-021-1272) de formule chimique TiO_2 , du groupe d'espace $I4_1/amd$, ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 3.7852 \text{ \AA}$ et $c = 9.5139 \text{ \AA}$). On constate que les pics deviennent plus intenses après le dopage et le codopage, ce qui implique que la qualité cristalline des nanoparticules est améliorée après l'introduction des atomes de Néodyme et du plomb dans la maille du dioxyde de titane. Cette amélioration dans la qualité des nanostructures est due au fait que les ions Nd^{3+} et Pb^{2+} remplacent les ions Ti^{4+} au niveau de la maille (dopage par substitution). Pour les aérogels de TiO_2 pur les pics de diffraction sont plus larges que ceux des aérogels dopé et codopé. Ceci implique une augmentation de la taille des cristallites après l'introduction des ions d'impuretés dans la

maille de TiO_2 . On constate aussi un décalage de ces pics vers le côté des petits angles de diffraction indiquant une augmentation dans les paramètres de la maille de TiO_2 . Étant donné que les rayons ioniques des impuretés (0.96 \AA pour Nd^{3+} et 1.19 \AA pour Pb^{2+}) sont plus grands que celui de Ti^{4+} (0.68 \AA) [1], les paramètres de maille vont augmenter après la substitution ou l'occupation des sites de Ti^{4+} par les ions d'impuretés. Les diffractogrammes de la figure III.1 montrent la différence dans les intensités des pics avant et après le dopage. De même, il y a lieu de signaler deux pics aux voisinages de 30.61° et 42.54° (notés B) observés uniquement dans les diffractogrammes du TiO_2 pur et dopé Nd. Un autre pic à 26.36° (noté TO) est formé uniquement dans le spectre du TiO_2 dopé Nd. Aucun pic de diffraction associé au plomb ou au néodyme n'a été détecté indiquant que tous les ions des impuretés sont bel et bien introduits dans la maille cristalline et aucune phase secondaire liée à ces impuretés ou à leurs oxydes n'a été formée. Pour le dioxyde de titane pur et dopé néodyme, on constate que, d'après l'apparition de pics étrangers à la structure anatase, la coexistence de 2 ou 3 phases cristalline de TiO_2 .

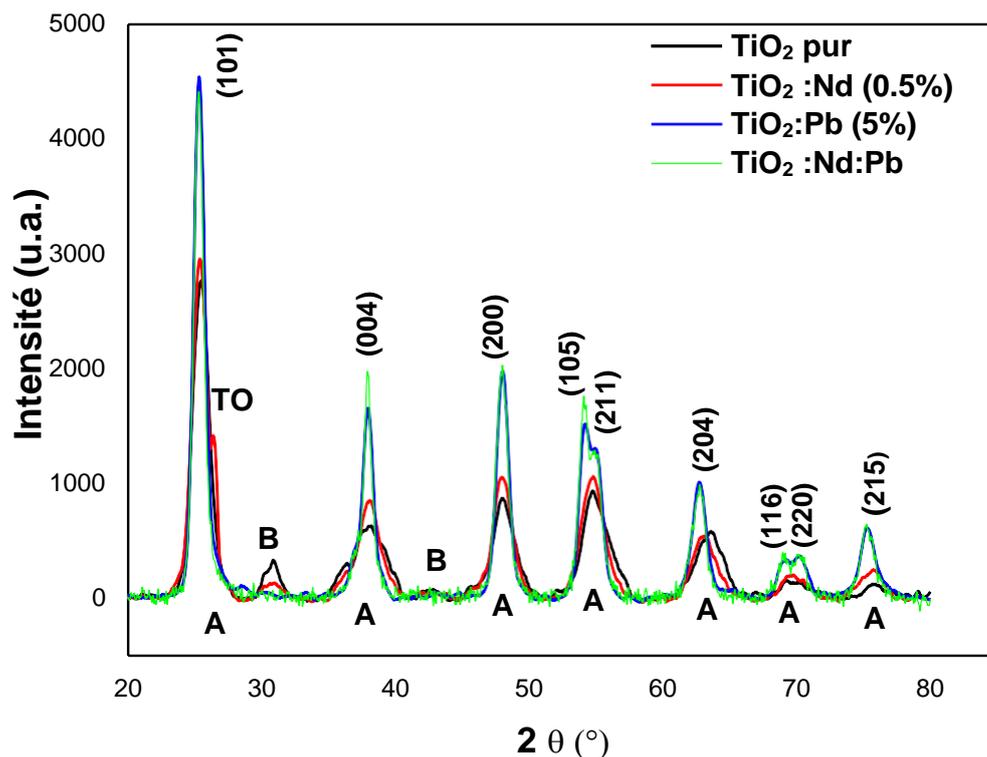


Figure III.1 : Diffractogrammes des aérogels de TiO_2 pur, $\text{TiO}_2:\text{Nd}$, $\text{TiO}_2:\text{Pb}$ et $\text{TiO}_2:\text{Nd}:\text{Pb}$ élaborés dans l'isopropanol supercritique.

On représente sur la figure III.2 les diffractogrammes des échantillons ressortant le décalage des pics vers la région des petits angles de diffraction.

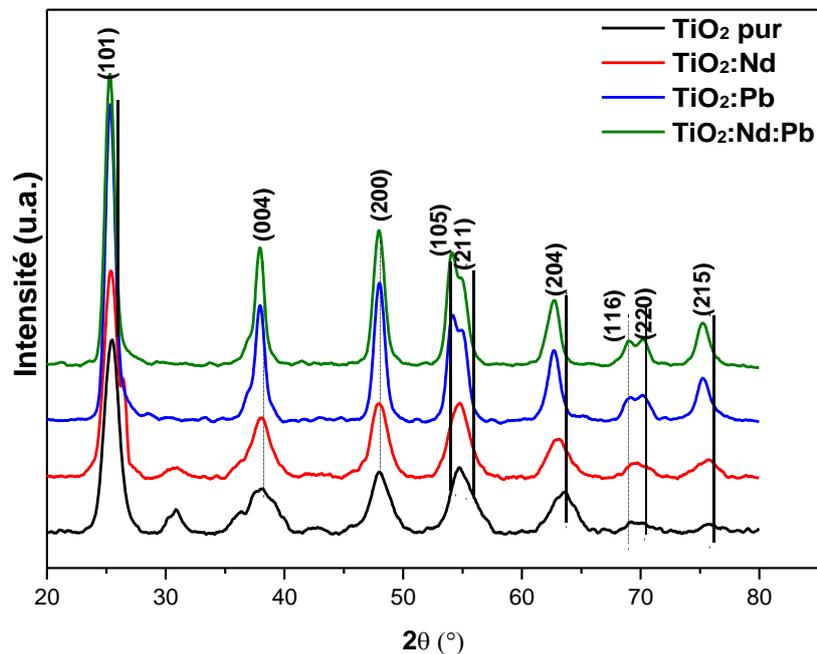


Figure III.2 : Diffractogrammes des aérogels de TiO_2 pur, $\text{TiO}_2:\text{Nd}$, $\text{TiO}_2:\text{Pb}$ et $\text{TiO}_2:\text{Nd:Pb}$ élaborés dans l'isopropanol supercritique.

Pour mieux ressortir les autres allotropiques du dioxyde de titane, on représente sur la figure III.3 les diffractogrammes de TiO_2 pur et dopé Nd. Les pics observés dans les diffractogrammes des 2 échantillons aux environs de 30.61° et 42.54° sont les pics correspondants aux plans (121) et (122) de la structure orthorhombique de la phase cristallographique dite brookite de TiO_2 (Fiche ASTM Réf. 96-900-4140) de groupe d'espace $Pbca$ et dont les paramètres de maille sont : $a = 5.138 \text{ \AA}$, $b = 5.1740 \text{ \AA}$ et $c = 5.449 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Cette phase a été observée par Nassoko et al. [2] en préparant des poudres de TiO_2 dopé Nd par sol-gel avec de NaOH. Ils ont expliqué que la formation de la phase brookite est due à la concentration élevée en OH^- car ses complexes consomment beaucoup d'ions (OH^-) (deux fois plus que le rutile). Des résultats similaires ont été aussi rapportés par d'autres auteurs [3].

Le pic observé dans le diffractogramme de l'échantillon dopé Nd aux alentours de 26.36° est celui attribué au plan (120) de la structure de l'allotropique nommé Titanium Oxide 7/13 de formule chimique $Ti_{14}O_{26}$ appartenant au système anorthique et de groupe d'espace P-1 ayant les paramètres de maille : $a = 5.5370 \text{ \AA}$, $b = 7.1321 \text{ \AA}$ et $c = 11.3060 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.705^\circ$, $\beta = 89.534^\circ$ et $\gamma = 71.50^\circ$ (Fiche ASTM Réf. 96-100-8197).

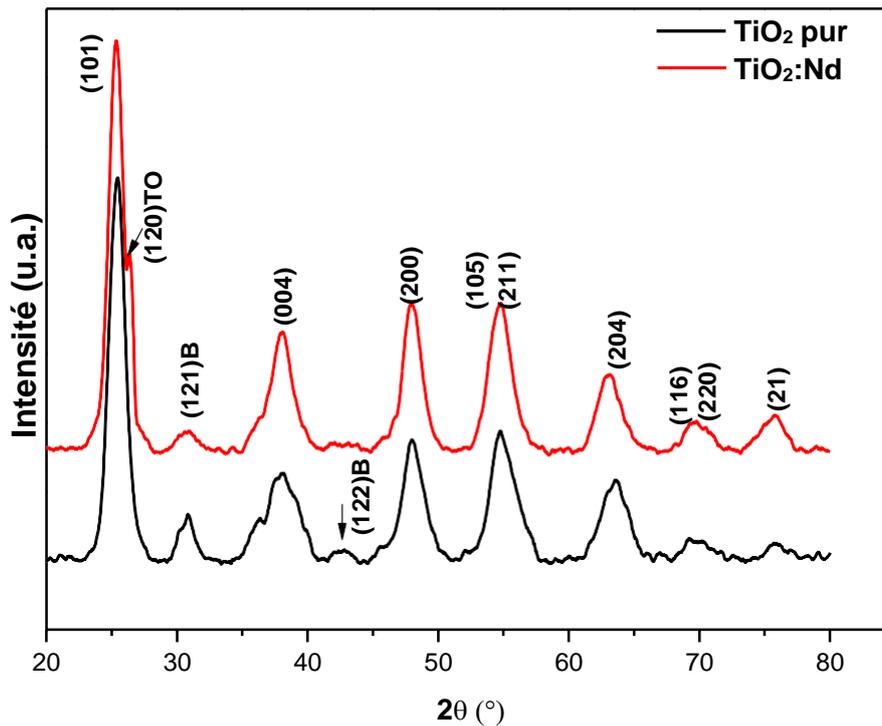


Figure III.3 : Diffractogrammes des aérogels de TiO_2 pur et $TiO_2:Nd$.

Calcul des paramètres de maille :

Les paramètres de la maille élémentaire de la structure anatase sont calculés à partir des pics (200) et (004).

$$a = b = \lambda / \sin\theta \quad (200) \dots\dots\dots(III.1)$$

$$c = 2 \lambda / \sin\theta \quad (004) \dots\dots\dots(III.2)$$

Les valeurs de ces paramètres sont calculées et répertoriées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres de maille (a et c), taille des cristallites (D) et le volume de la maille élémentaire (V) des aérogels de TiO_2 pur et dopé.

Échantillon	$a = b$ (Å)	c (Å)	D (nm)	V (Å ³)
TiO_2 pur	3.7815	9.4668	5.4	135.37
$\text{TiO}_2:\text{Nd}$ (0.5%)	3.7866	9.4696	8.22	135.78
$\text{TiO}_2:\text{Pb}$ (5%)	3.7867	9.4823	8.20	135.96
$\text{TiO}_2:\text{Nd}:\text{Pb}$	3.7892	9.4816	8.87	136.13

Comme le montre le tableau ci-dessus, on voit que les paramètres de maille a et c augmentent après le dopage, ce qui signifie que les ions Nd^{3+} et Pb^{2+} ont occupé les sites Ti^{4+} à l'intérieur du réseau TiO_2 . Par conséquent, le volume de la maille a augmenté de 135.37 jusqu'à 136.13 Å³. De même, la taille des cristallites a augmenté de 60 à 65% après le dopage Nd et Pb. le même comportement des ions Nd^{3+} et Pb^{2+} dans la matrice de TiO_2 a été rapporté dans la littérature [4-6]

III.2 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge

Les aérogels élaborés ont été caractérisés par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en utilisant la méthode des pastilles de KBr(2 mg de l'échantillon avec 80 mg de KBr) à l'aide d'un spectromètre de type Shimadzu IRAffinity-1. Les spectres des 4 échantillons, obtenus entre 400 et 4000 cm^{-1} , sont représentés sur la figure III.4. Cette analyse est réalisée pour déterminer la caractérisation et la structure chimique des substances nanoparticulaires synthétisées.

Les bandes d'absorption obtenues dans les spectres se sont avérées être à 3420, 1625, 1406, et une très large bande entre 420 et 930 cm^{-1} . La bande à 3421 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des groupements hydroxyles (OH^-) se trouvant à la surface des particules[7, 8]. La bande observée à 1625 cm^{-1} est associée à la vibration de flexion de la liaison O-H due à la présence de traces d'eau dans les échantillons [9, 10].

La bande à 1406 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C=O[8]. La bande large et profonde observée entre 418 et 930 cm^{-1} confirme la présence de particules de TiO_2 [10]. Cette dernière est large car c'est dans cette région que les liaisons Ti-O et O-Ti-O absorbent les rayonnements IR.

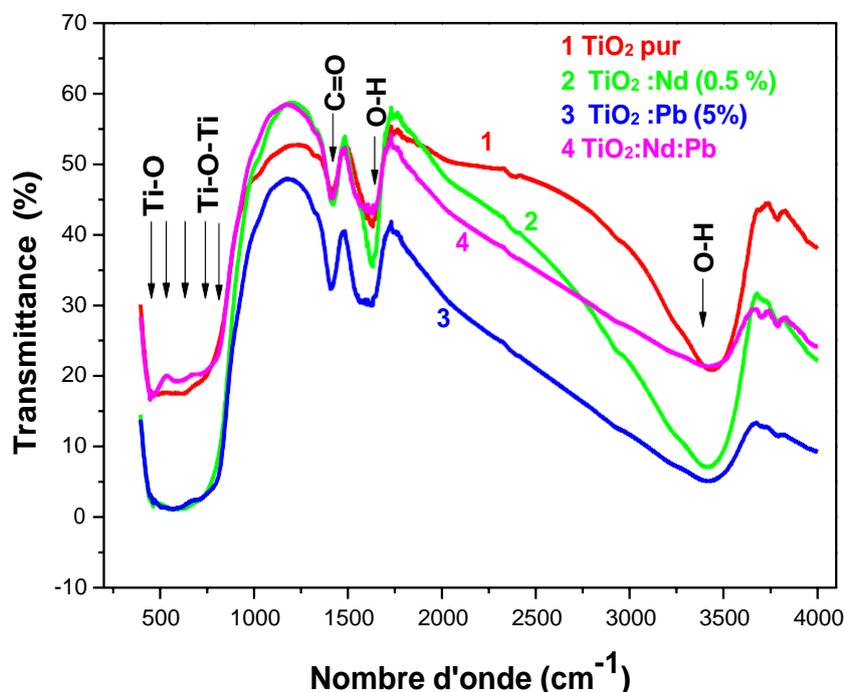


Figure III.4 : Spectres infrarouges (FTIR) des aérogels de TiO_2 pur, $\text{TiO}_2:\text{Nd}$, $\text{TiO}_2:\text{Pb}$ et $\text{TiO}_2:\text{Nd}:\text{Pb}$ élaborés dans l'isopropanol supercritique.

On constate aussi que les spectres IR des aérogels de TiO_2 pur et dopé Nd possèdent une bande d'absorption liée aux ions OH^- plus profonde, ce qui montre la présence d'une grande quantité de liaison O-H favorisant la formation de la phase brookite et ceci justifie les résultats obtenus par DRX.

Par contre le dopage Pb et le codopage diminue l'intensité de cette bande ce qui justifie l'absence de la phase brookite dans ces aérogels. D'autre part, les dopages Nd et Pb augmentent l'intensité des bandes liées aux liaisons Ti-O et Ti-O-Ti et les décalent vers le côté des grands nombre d'onde. Ceci montre que les ions Nd^{3+} et Pb^{2+} occupent les sites Ti^{4+} et augmentent ainsi le nombre de liaisons Ti-O. Le codopage décale la bande liée aux vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti vers les petits nombres d'onde.

III.3 Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible (absorbance)

Les propriétés optiques des aérogels élaborés ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Specord 200 Plus. Les spectres de l'absorbance obtenus par la spectroscopie de réflexion diffuse (DRS : Diffuse Reflectance Spectroscopy) de nos échantillons sont représentés sur la figure III.5. Les 4 spectres présentent une forte absorption dans le domaine UV (inférieur à 374 nm). Ce bord d'absorption (374 nm ou 3.31 eV) correspond à l'absorption fondamentale (transition bande à bande) du semi-conducteur. Après l'introduction des ions d'impuretés dans la matrice du TiO₂, on constate que l'intensité de l'absorbance augmente et que la pente de l'absorbance des cristallites est légèrement décalée vers le côté des grandes longueurs d'ondes, indiquant ainsi une légère diminution du gap optique après le dopage. Le gap optique est déterminé par la méthode indiquée dans l'insertion de la figure III.5 à partir des spectres de l'absorbance avec la formule [11] :

$$(E_g(eV) = 1240/\lambda_0(nm))\dots\dots\dots(III.3)$$

Où λ_0 est déterminée par l'intersection de la partie de l'absorbance linéaire et la constante absorbance dans le visible (horizontale). Les valeurs estimées du gap sont 3.17 eV(TiO₂ pur), 3.16 eV(TiO₂:Nd), 3.14 eV(TiO₂:Pb) et 3.14eV(TiO₂:Nd:Pb) .Cette diminution est due aux niveaux d'énergie créés par les impuretés dans la bande interdite en dessous de la bande de conduction, ce qui fait que les électrons photogénérés tombent au niveau de ces centres donneurs que dans la bande de conduction elle-même[1, 12].

D'autre part, pour les aérogels deTiO₂ pur et dopé Nd, on constate (figure III.6) l'appariation de 3 bandes d'absorption dans le domaine du visible à 473, 583 et 745 nm dues aux ions Nd³⁺. Ces bandes sont attribuées au transfert de charge entre la bande de valence de TiO₂ et les niveaux 4f de l'ion Nd³⁺ comme il a été rapporté dans la littérature [1, 13].

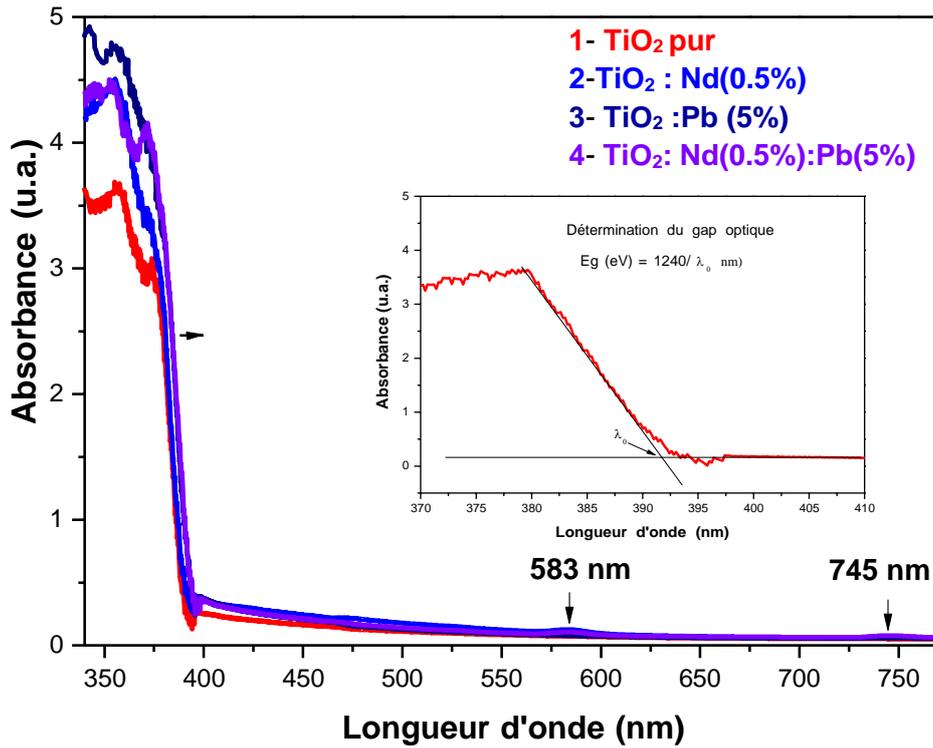


Figure III.5: Spectres UV-Visibles des nanostructures de TiO₂ pur, dopé et codopé.

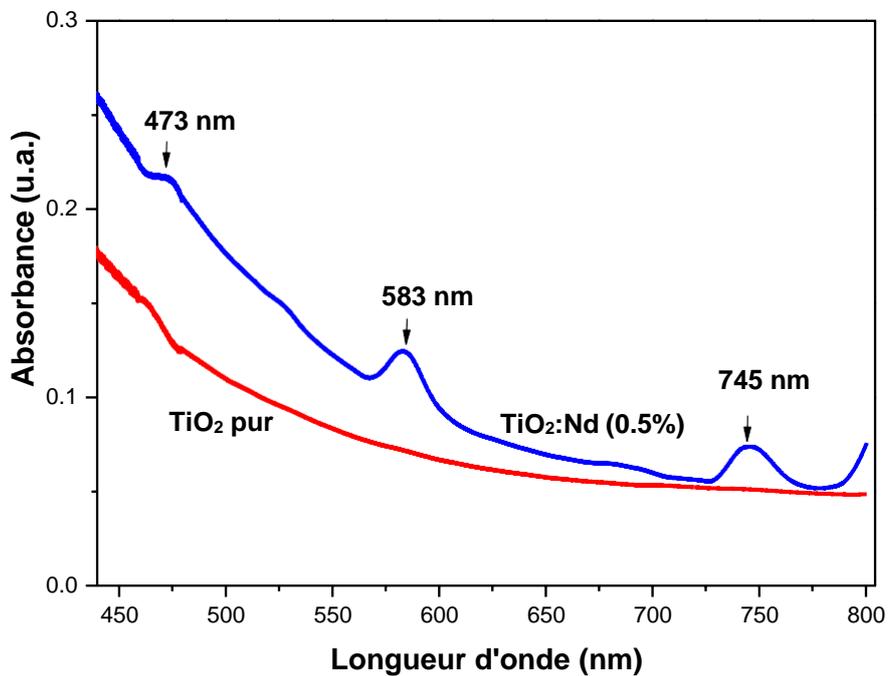


Figure III.6. Spectres d'absorption optique des nanostructures de TiO₂ pur et dopé Nd.

III.4. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

Les propriétés de photoluminescence ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu RF-6000 dans la gamme 360-700 nm. Les spectres d'émission des aérogels élaborés ont été enregistrés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm et sont représentés sur la figure III.7. L'aérogel de TiO₂ pur possède le spectre d'émission le plus intense dans toute la gamme de longueurs d'onde étudiée. Chaque spectre est caractérisé par 2 bandes d'émission : une dans l'ultraviolet liée à l'émission bande à bande et aux excitons, et une autre, dans le visible, liée aux défauts intrinsèques et aux impuretés.

Les échantillons élaborés présentent une forte émission UV avec 2 importantes bandes aux voisinages de 387 nm (3.20 eV) et de 376 nm (3.29 eV). La bande à 376 nm est due à la transition des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence et celle à 387 nm, elle est due à la transition des électrons des niveaux excitoniques (qui se trouvent juste en dessous de la bande de conduction) vers la bande de valence. Les excitons forment alors dans nos échantillons une bande d'énergie excitonique de 90 meV. On constate que les dopages Nd et Pb diminuent l'émission UV.

Ceci montre que le taux de recombinaison des paires électron-trou devient plus faible après l'introduction des atomes de Nd et Pb, c'est à dire que les électrons photogénérés sont piégés aux sein des niveaux énergétiques créés par les défauts dans la bande interdite. D'autre part, la diminution de l'émission UV peut aussi être expliquée par des recombinaisons non radiatives, c'est à dire que l'électron retourne vers la bande de valence sans émission de photon mais de phonon (son énergie excédentaire est cédée au réseau). On constate aussi un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde de la transition bande-à-bande (légère diminution du gap optique). Cette diminution du gap optique est due à la formation d'une très petite bande de niveaux énergétiques juste en dessous de la bande de conduction[12].

En plus de cette importante émission UV, on peut constater qu'il y a, dans la partie visible du spectre, la présence de petites raies d'émission à 466 nm (émission bleue) et 539 nm (émission verte) et un large épaulement aux alentours de 540 nm (émission rouge). Ces émissions sont dues aux défauts de structures (lacune d'oxygène, lacune de titane, anti-site, position interstitielle, ...etc.)[14]. Les spectres des aérogels TiO₂:Nd et TiO₂:Nd:Pb sont presque identiques, montrant qu'en présence de Nd, l'ajout d'atomes de plomb dans le réseau n'a aucun effet sur la photoluminescence, comme le confirment les résultats de l'absorption optique

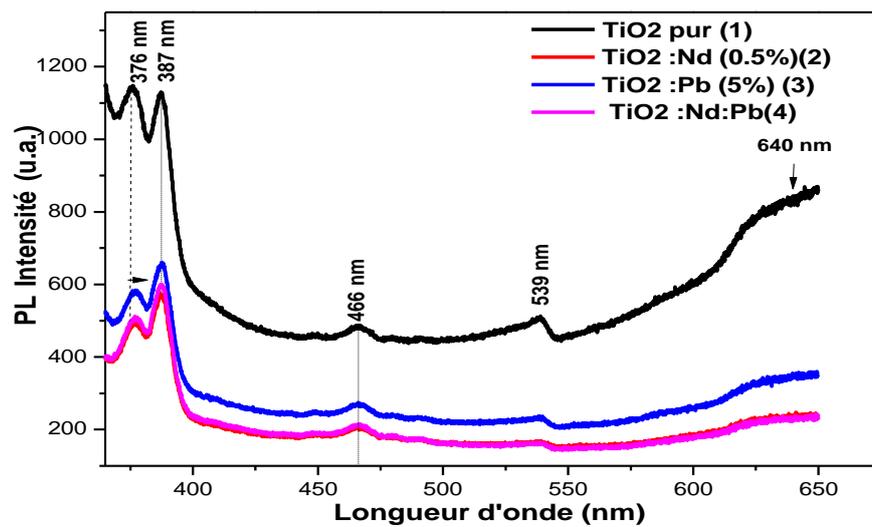


Figure III.7: Spectres de photoluminescence des nanostructures de TiO₂ pur, dopé et codopé.

III.5. Conclusion

Des nanostructures de dioxyde de titane (TiO_2) pur et dopées Nd (0.5 %) et Pb (5%) et codopé (Nd:Pb) sont élaborées avec succès par le procédé sol-gel dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Les poudres obtenues sont caractérisées sans traitements additifs par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie d'absorption par réflexion diffuse (DRS) et par la spectroscopie de photoluminescence (PL). L'analyse par DRX a montré que les aérogels élaborés sont de nature anatase de structure tétragonale polycristalline. Les aérogels de TiO_2 pur et dopé Nd présente une seconde phase associée à la brookite suite à la concentration élevée en ions OH. Dans l'aérogel dopé Nd, on note l'apparition d'une troisième phase allotropique du dioxyde de titane. Les ions d'impuretés introduits dans le réseau de TiO_2 augmentent les paramètres de réseau et la taille des cristallites suite à l'occupation des sites Ti^{4+} par les ions de Nd^{3+} et Pb^{2+} possédant des rayons ioniques élevés. La spectroscopie IR a mis en évidence des produits de TiO_2 et la présence d'une bande large et profonde due aux différentes liaisons Ti-O et Ti-O-Ti. Le nombre de ces liaisons augmente après le dopage Nd et Pb et le codopage décale la bande liée aux vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti vers les petits nombres d'onde. Les spectres de l'absorbance ont montré une forte absorption de TiO_2 dans la partie UV amplifiée après le dopage et le codopage. Des bandes d'absorption spécifiques aux ions Nd ont été observées dans les spectres des aérogels dopé Nd et codopé et reflètent le transfert d'énergie entre le TiO_2 et la terre rare. Les spectres PL ont montré que le dopage Nd et Pb diminuent les émissions dans l'UV et le visible suite à la diminution du taux de recombinaison des paires électron-trou photogénérés. Le dopage a aussi un effet sur le déplacement de la bande liée à la transition bande à bande (gap) vers le côté des grandes longueurs d'onde.

Références bibliographiques

- [1] A. Bokare, M. Pai, and A. A. Athawale, "Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation," *Solar Energy*, vol. 91, pp. 111-119, 2013.
- [2] D. Nassoko, Y.-F. Li, J.-L. Li, X. Li, and Y. Yu, "Neodymium-doped with anatase and brookite two phases: mechanism for photocatalytic activity enhancement under visible light and the role of electron," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [3] F. Abbas and R. Bensaha, "Optical properties of lead doped titanium oxide of thin films prepared by sol-gel method at low temperature," *J. Universal Journal of Materials Science*, vol. 7, pp. 25-33, 2019.
- [4] J. Hu and H. J. Shipley, "Evaluation of desorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from titanium dioxide nanoparticles," *Science of the Total Environment*, vol. 431, pp. 209-220, 2012.
- [5] J. Thomas, S. Radhika, and M. Yoon, "Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles incorporated with heteropoly phosphotungstic acid: A novel solar photocatalyst for degradation of 4-chlorophenol in water," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 411, pp. 146-156, 2016.
- [6] J. Yu, J. C. Yu, B. Cheng, and X. Zhao, "Photocatalytic activity and characterization of the sol-gel derived Pb-doped TiO₂ thin films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 24, pp. 39-48, 2002.
- [7] S. GÖÇER, Z. ZAIMOĞLU, and K. CIRIK, "SYNTHESIS OF TITANIUM DIOXIDE (TiO₂)," *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 23, pp. 219-226, 2020.
- [8] P. Gao, Z. Liu, D. D. Sun, and W. J. Ng, "The efficient separation of surfactant-stabilized oil-water emulsions with a flexible and superhydrophilic graphene-TiO₂ composite membrane," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 14082-14088, 2014.
- [9] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, pp. 91-105, 2002.

- [10] X. Shao, F. Pan, L. Zheng, R. Zhang, and W.-y. Zhang, "Nd-doped TiO₂-C hybrid aerogels and their photocatalytic properties," *New Carbon Materials*, vol. 33, pp. 116-124, 2018.
- [11] F. Mouzaia, D. Djouadi, A. Chelouche, L. Hammiche, and T. Touam, "Particularities of pure and Al-doped ZnO nanostructures aerogels elaborated in supercritical isopropanol," *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 27, pp. 423-430, 2020.
- [12] S. S. Neetu, P. Srivastava, and L. Bahadur, "Hydrothermal synthesized Nd-doped TiO₂ with Anatase and Brookite phases as highly improved photoanode for dye-sensitized solar cell," *Sol. Energy*, vol. 208, pp. 173-181, 2020.
- [13] J. Liang, J. Wang, K. Song, X. Wang, K. Yu, and C. Liang, "Enhanced photocatalytic activities of Nd-doped TiO₂ under visible light using a facile sol-gel method," *Journal of Rare Earths*, vol. 38, pp. 148-156, 2020.
- [14] Y. N. Tan, C. L. Wong, and A. R. Mohamed, "An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO," *International Scholarly Research Notices*, vol. 2011, 2011.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail représente une contribution à l'amélioration des propriétés structurales et optiques des nanostructures de TiO_2 pur, dopé avec des atomes de néodymes (Nd), du plomb (Pb) et codopé Nd:Pb. La méthode d'élaboration employée est le sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Les teneurs en éléments dopants sont fixées à 0.5% pour Nd et à 5% pour Pb. Les aérogels de TiO_2 ont été élaborés à partir du tétra-isopropoxide de titane (source d'ions Ti^{4+}), méthanol et acide acétique (solvants), acéate du plomb (source d'ions Pb^{2+}), nitrate de néodyme 6-hydraté (source d'ions Nd^{3+}) et l'isopropanol (comme solvant supercritique). Les aérogels élaborés ont été caractérisés sans traitement thermique par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et les spectroscopies UV-Visible (absorption par réflexion diffuse) et de photoluminescence (PL).

Les résultats DRX ont montré que les produits élaborés sont du TiO_2 de phase anatase de structure tétragonale (phase dominante), la présence de la phase brookite dans le TiO_2 pur et dopé Nd est due à la forte concentration en ions OH^- dans ces 2 échantillons. Une troisième phase a été mise en évidence dans l'échantillon dopé Nd. La qualité cristalline des nanoparticules est améliorée après l'introduction des atomes de Néodyme et du plomb dans la maille du dioxyde de titane. Cette amélioration dans la qualité des nanostructures est due au fait que les ions Nd^{3+} et Pb^{2+} remplacent les ions Ti^{4+} au niveau de la maille (dopage par substitution). La taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille ont légèrement augmenté après le dopage et le codopage.

La caractérisation spectroscopique par IR a confirmé la formation du semi-conducteur TiO_2 et a montré que le dopage Nd et Pb augmente l'intensité de la bande d'absorption liée à la vibration des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti et les décale vers le côté des grands nombres d'onde suite à l'occupation des sites Ti^{4+} par Nd^{3+} et Pb^{2+} .

Les spectres de l'absorbance ont montré que le dopage amplifie l'intensité des bandes et les décale vers le rouge, indiquant une petite diminution du gap optique suite à la formation en dessous de la bande de conduction de niveaux énergétiques liés aux éléments dopants. Des bandes d'absorption spécifiques au néodyme ont été observées dans les spectres des aérogels dopé Nd et codopé.

Les spectres de photoluminescence ont montré que les dopages Nd et Pb diminuent drastiquement l'émission UV due à la diminution du taux de recombinaison des paires électron-trou après l'introduction des atomes de Nd et Pb, c'est à dire que les électrons photogénérés sont piégés au sein des niveaux énergétiques créés par les défauts dans la bande interdite. On constate aussi un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde de la transition bande-à bande (légère diminution du gap optique). Cette diminution du gap optique est due à la formation d'une très petite bande de niveaux énergétiques juste en dessous de la bande de conduction. Les spectres des aérogels $\text{TiO}_2\text{:Nd}$ et $\text{TiO}_2\text{:Nd:Pb}$ sont presque identiques, montrant qu'en présence de Nd, l'ajout d'atomes de plomb dans le réseau n'a aucun effet sur la photoluminescence.

Résumé

Dans cette étude, les effets du dopage néodyme (Nd), plomb (Pb) et codopage Nd-Pb sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures de TiO_2 élaborées par sol-gel modifié par un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol ont été étudiés. Les teneurs atomiques en impuretés sont fixées à 0.5% (Nd) et 5% (Pb). Les caractérisations des échantillons obtenus ont été examinées par diffraction des rayons X (DRX), FTIR, les spectroscopies UV-Visible et de photoluminescence. Les résultats DRX ont montré la présence de la phase brookite dans le TiO_2 pur et dopé Nd. Une troisième phase a été mise en évidence dans l'échantillon dopé Nd. La phase dominante est l'anatase de structure tétragonale. Les dopages ont amélioré la qualité des cristaux, augmenté la taille des nanoparticules et les paramètres de maille, ce qui montre que les ions Nd^{3+} et Pb^{2+} occupent les sites Ti^{4+} à l'intérieur du réseau TiO_2 . Les spectres FTIR ont confirmé la formation du TiO_2 et que le dopage Nd et Pb a augmenté l'intensité de la bande liée à la vibration des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti et les décale vers le côté des grands nombres d'onde suite à l'occupation des sites Ti^{4+} par Nd^{3+} et Pb^{2+} . L'analyse UV-Vis a montré que le dopage amplifie l'absorbance et décale le seuil vers le rouge (diminution du gap), ainsi que l'apparition de bandes spécifiques aux ions Nd^{3+} dans les spectres des aérogels dopé néodyme et codopé. La PL a montré que les dopages Nd et Pb diminuent drastiquement l'émission UV due à la diminution du taux de recombinaison des paires électron-trou après l'introduction des atomes Nd et Pb et un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde de la transition bande-à-bande a été observée. Cette diminution du gap optique est due à la formation d'une bande de niveaux d'énergie dus aux impuretés.

Abstract

In this study, the effects of neodymium (Nd), lead (Pb) and Nd-Pb co-doping on the structural and optical properties of TiO_2 nanostructures elaborated by sol-gel under supercritical conditions of isopropanol have been studied. The atomic contents of impurities are fixed at 0.5% (Nd) and 5% (Pb). The characterizations of the synthesized samples were examined by X-ray diffraction (XRD), FTIR, UV-Vis and photoluminescence spectroscopies. The XRD results showed the presence of the brookite phase in the pure and Nd-doped TiO_2 . A third phase was demonstrated in the Nd-doped sample. The dominant phase is anatase with tetragonal structure. Doping improved crystal quality, increased nanoparticle size and lattice parameters, showing that Nd^{3+} and Pb^{2+} ions occupy Ti^{4+} sites inside the TiO_2 lattice. FTIR spectra confirmed the formation of TiO_2 and showed that Nd and Pb dopings increased the intensity of the vibration band related to Ti-O and Ti-O-Ti bonds and shifts them to the large wave numbers side, indicating the occupation of the Ti^{4+} sites by Nd^{3+} and Pb^{2+} . UV-Vis analysis showed that doping amplifies absorbance with a little red-shift (reduction of the gap), as well as the appearance of bands specific to Nd^{3+} ions in the spectra of Nd-doped and codoped TiO_2 . PL showed that Nd and Pb doping drastically decrease UV emission due to the decrease in the recombination rate of photogenerated electron-hole pairs after the introduction of Nd and Pb atoms, and a slight shift towards high wavelengths side of the band-to-band transition was also observed. This decrease in the optical gap is due to the formation of energy levels due to impurities.