



## Mémoire de Master

Présenté par :

**AKMOUN Dalila**

**AOURIR Fouzia**

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

*Spécialité :*

*Chimie des Matériaux*

**Thème :**

Effet du co-solvant sur les propriétés structurales et morphologiques des xérogels de TiO<sub>2</sub> dopé cérium

**Soutenu le : 02 /07/2016**

**Devant le jury composé de :**

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Chelouche	Azeddine	Technologie	Président
Hammiche	Laid	Mines	Examineur
Boukeroui	Abdelhamid	Chimie	Examineur
Djouadi	Djamel	Technologie	Encadreur
Chelbi	Samir	Chimie	Invité

**2015-2016**

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire à :*

*A Mon père*

*A ma mère*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mon amie Fahim*

*A ma belle-famille sans oublier personne*

*Mon binôme Dalila et sa famille.*

*Toutes mes copines sans exception.*

*Tous mes amis (es) qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail*



**FOUZIA**

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents qui m'ont tout donné. Qui ont  
Toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un adorable  
modèle de labeur et de persévérance.*

*A mon amie Azzeddine qui m'a encouragé fortement  
pendant les moments les plus durs*

*A Mes frères et ma sœur qui n'ont cessé d'être pour moi  
des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

*A toute ma famille, et ma belle-famille pour qui je  
souhaite une vie pleine de santé.*

*A Mon binôme Fouzia et sa famille.*

*A tous mes amis(es), mes collègues ; à tous ce qui  
m'aiment.*

*A tous les gens qui nous ont aidés pour accomplir ce  
travail*



**DALILA**

# Remerciements

*C'est avec gratitude que nous reconnaissons ce que nous devons :*

*Nous commençons par remercier et rendre grâce à Dieu le Tout Puissant qui nous a donné santé, courage et ouverture d'esprit, de mener à bon terme ce travail.*

*Notre cher promoteur, M<sup>r</sup> Djouadi Djamel, malgré ses occupations diverses et les sollicitations de plus en plus nombreuses qu'il rencontre au quotidien, a pu nous épauler dans notre travail, nous raffermir par sa patience et ses encouragements. Nous vous remercions vivement.*

*Nos sincères remerciements s'adressent également à notre co-promoteur M<sup>r</sup> Chelbi Samir qui nous a accompagnés durant tout ce travail.*

*Nos vifs remerciements aux membres de jury M<sup>r</sup> Chelouche Azzeddine, M<sup>r</sup> Hammiche Laid et M<sup>r</sup> Boukeroui Abdelhamid d'avoir accepté de juger notre travail et de consacrer leurs temps à la lecture et à la correction de ce mémoire.*

*Enfin nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail, sans oublier ceux qui ont contribué à notre formation.*



## Liste des figuras

**Figure I-1 :** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> rutile.

**Figure I-2 :** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> anatase

**Figure I-3 :** Maille élémentaire de la brookite

**Figure I-4 :** Variation de l'enthalpie de l'anatase, brookite et rutile en fonction des tailles des particules

**Figure I-5 :** Schéma synoptique de processus photocatalytique

**Figure I-6 :** Cellule photovoltaïque de Gratzel

**Figure II-1 :** Voies colloïdales et polymériques

**Figure II.2 :** Mécanisme d'hydrolyse.

**Figure II.3:** Mécanisme d'alcoxolation

**Figure II.4 :** Mécanisme d'oxolation

**Figure II.5 :** Evolution de la viscosité de la solution de la constante élastique du gel

**Figure II.6 :** Synthèse de matériaux de propriétés distinctes par voies de séchage

**Figure II-7 :** Différents matériaux issues du procédé sol-gel

**Figure III-1 :** Autoclave utilisé

**Figure III-2 :** Four pour le traitement thermique.

**Figure III-3 :** Xérogel de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'acétone

**Figure III-4 :** Xérogel du TiO<sub>2</sub> : Ce élaborée dans l'éthanol.

**Figure III-5 :** Xérogel du TiO<sub>2</sub>/Ce élaboré dans l'isopropanol.

**Figure III-6 :** Schéma représentant le principe de la DRX

**Figure III.7 :** Calcul de la dimension des cristallites

**Figure IV.1 :** Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'acétone (160 °C, 11 bars)

**Figure IV.2 :** Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'éthanol (160 °C, 13 bars)

## Liste des figuras

- Figure IV.3** : Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'isopropanol (160 °C, 27 bars)
- Figure IV.4** : Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'acétone (recuit)
- Figure IV.5** : Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'éthanol (recuit)
- Figure IV.6** : Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'isopropanol (recuit)
- Figure IV.7.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans l'acétone (sans et avec recuit)
- Figure IV.8.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans l'éthanol (sans et avec recuit)
- Figure IV.9.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans l'isopropanol (sans et avec recuit)
- Figure IV.10.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans divers co-solvants (sans recuit)
- Figure IV.11.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans divers co-solvants (avec recuit)
- Figure IV.12** : Spectre IR des xérogels de  $\text{TiO}_2$  :Ce élaborés dans divers co-solvants
- Figure IV.13** : Spectre IR des xérogels de  $\text{TiO}_2$  :Ce élaborés dans divers co-solvants avec recuit à 400 °C pendant 2 heures.
- Figure IV.14.** Images MEB des xérogels élaborés dans divers co-solvants (sans recuit)
- Figure IV.15.** Images MEB des xérogels élaborés dans divers co-solvants (avec recuit)
- Figure IV.16.** Courbes d'absorption optique des xérogels élaborés dans divers co-solvants (sans recuit)
- Figure IV.17.** Courbes d'absorption optique des xérogels élaborés dans divers co-solvants (avec recuit)
- Figure IV.18.** Gaps optiques des xérogels recuits calculés par la deuxième drève

# Liste des tableaux

**Tableau 1.1** : Principales caractéristiques du TiO<sub>2</sub>

**Tableau I-2** : Comparaison entre l'anatase et le rutile

**Tableau I-3** : Propriétés optiques et électroniques du TiO<sub>2</sub>

**Tableau I-4**: Propriétés physico-chimiques du cérium.

**Tableau III-1** : Propriétés physico-chimiques des différents produits utilisés.

**Tableau IV.1** : Paramètres de maille et taille des cristallites du produit élaboré dans l'éthanol.

**Tableau IV.2** : Paramètres de maille et taille des cristallites du produit élaboré dans l'isopropanol.

**Tableau IV-3** : Paramètres de maille et diamètre des cristallites de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'acétone et recuit à 400 °C.

**Tableau IV-4** : Paramètres de maille et diamètre des cristallites de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'éthanol et recuit à 400 °C.

**Tableau IV-5** : Paramètres de maille et diamètre des cristallites de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'isopropanol et recuit à 400 °C.

**Tableau IV-6**: Paramètres de maille et taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'éthanol

**Tableau IV-7**: Paramètres de maille et diamètre des cristallites de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'isopropanol.

**Tableau IV-8** : Paramètres de maille et tailles des cristallites des xérogels sans recuit élaborés dans divers co-solvants.

**Tableau IV-9** : Paramètres de maille et tailles des cristallites des xérogels sans recuit élaborés dans divers co-solvants.



# Sommaire

# Sommaire

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)**

I. Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	3
I.1. Le titane .....	3
I.2. Le dioxyde de titane .....	3
I.3. Propriétés structurales et domaine d'application de TiO <sub>2</sub> .....	4
I.3.1. Propriétés structurales .....	4
I.3.1.1. La phase Rutile .....	5
I.3.1.2. La phase anatase .....	5
I.3.1.3. La phase brookite.....	6
I.3.1.4 Stabilité thermodynamique des différentes phases cristallines de TiO <sub>2</sub> .....	7
I.3.1.5. Influence de la taille des cristallites .....	8
I.3.2. Applications de TiO <sub>2</sub> .....	9
I.4. Les propriétés électroniques et optiques .....	11
I.5.1. Le dopage de TiO <sub>2</sub> .....	11
I.5.1. Le dopage cationique avec des métaux de transition .....	12
I.5.2. Le dopage anionique avec les non métaux .....	12
I.6. Le cérium.....	12

## **Chapitre II : Méthode sol-gel**

II.1. Historique et définition.....	14
II.2. Les étapes du procédé sol-gel.....	14
II.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel.....	16
II.4. Transition sol-gel.....	18
II.5. Séchage .....	19
II.6. Recuit thermique.....	20
II.7. Matériau final.....	21

# Sommaire

---

II.8.avantages et inconvénients du sol-gel.....	23
---	----

## **Chapitre III : Procédure expérimentale**

III.1. Procédures expérimentales.....	25
III.1.1.Elaboration du xérogel TiO <sub>2</sub> : Ce dans l'acétone.....	28
III.1.2.Elaboration du xérogel TiO <sub>2</sub> : Ce dans l'éthanol.....	29
III.1.3.Elaboration du xérogel TiO <sub>2</sub> : Ce dans l'isopropanol.....	30
III.2.Techniques de caractérisation.....	30
III.2.1.Diffraction des rayons X(DRX).....	30
III.2.2.Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	33
III.2.3.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
III.2.4.Spectrophotométrie UV-Visible.....	35

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1.La diffraction des rayons X(DRX).....	37
IV.1.1.Effet du co-solvant (sans recuit).....	37
IV.1.2.Effet du co-solvant avec recuit à 400 C°.....	40
IV.1.3.Effet du recuit à 400°C.....	43
IV.1.4.Effet du co-solvant (sans recuit).....	45
IV.1.5.Effet du co-solvant (avec recuit).....	46
IV.2.Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	47
IV.3.Microscopie électronique à balayage.....	49
IV.4.Spectrophotométrie UV-visible.....	51
<b>Conclusion</b> .....	<b>54</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>56</b>

# Introduction Générale

# Introduction générale

---

## Introduction générale

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

Au cours de ces dernières années, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches, puisque c'est un matériau faisant partie des oxydes semi-conducteurs, bon marché, non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. Il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible, ce qui en fait un composé fort attractif dans plusieurs domaines d'applications d'optique. Mais sur le plan électronique, par contre, c'est d'abord un composé instable. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures et les cosmétiques, il sert également de revêtement optique, dans les céramiques et dans certains composants électroniques.

Comparée à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé sol-gel est connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grande homogénéité et pureté, à des températures ambiantes.

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres, des céramiques, des dépôts en couche mince, des fibres, des poudres... etc.

L'objectif de notre travail repose sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres de  $\text{TiO}_2$  dopé avec des atomes de cérium, la nature du co-solvant utilisé pour le séchage. Tous les xérogel élaborés ont été obtenus par le procédé sol-gel. L'influence de la température et de la durée de recuit sur les propriétés structurales et optiques a été également examinée.

Le présent de travail est composé d'une introduction, quatre chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à la description des propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que ses applications dans différents domaines.

Dans le deuxième chapitre, on présente la méthode de synthèse par voie sol-gel utilisée dans ce travail.

## Introduction générale

---

Le troisième chapitre traite les différentes techniques d'élaboration et la présentation de différentes techniques de caractérisation utilisé dans ce travail.

Le quatrième chapitre est réservé à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion.

# Chapitre I

## Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

## Chapitre I

### Le dioxyde de titane

#### I. Dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) :

##### I.1. Le titane :

Le titane a été découvert en Angleterre en 1791, par William Gregor. En analysant des sables de la rivière Helford, il a détecté un nouvel élément dans un minerai connu aujourd'hui sous le nom d'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>). En 1795 un chimiste allemand appelé Heinrich Klaproth, à son tour, identifia le même élément mais cette fois-ci dans un minerai de rutile et lui donna le nom titane.

Le titane est le 9<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur la couche terrestre, avec une teneur moyenne est de 0,44%. C'est l'un des métaux de transition qui se classe dans le tableau périodique dans le groupe 4, période 4, il se trouve à l'état solide. On le trouve dans différents minerais tels que l'ilménite et le rutile [1, 2]. A l'état de minerai, l'Australie, l'Afrique du Sud, le Canada, la Norvège et l'Ukraine sont les pays d'où provient majoritairement le titane. 95% du titane extrait est utilisé sous forme de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) [3].

##### I.2. Le dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane montre de bonnes propriétés conductrices et un indice de réfraction élevé [4]. Il est utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie comme les cosmétiques (dentifrices, crèmes solaires), pharmaceutique (enrobage des médicaments), en agroalimentaire (colorant alimentaire et conservateur) et en automobile (peinture) etc.... [5]. Le dioxyde de titane existe sous 3 phases : l'anatase, le rutile et la brookite. Les principales propriétés physiques de cet oxyde sont données dans le tableau 1.1



**Tableau 1.1** : Principales caractéristiques du TiO<sub>2</sub>[6]

Nom	Dioxyde de titane		
Formule	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	79,89		
Apparence	solide blanc		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristalline	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	P4 <sub>2</sub> /mmm	I4 <sub>1</sub> /amd	P <sub>bca</sub>
a(Å)	4,5845	3,7842	5,4558
b(Å)	4,5845	3,7842	9,1819
c(Å)	2,9533	9,5146	5,1429
Densité	4,27	3,89	4,12
Indice de réfraction	2,57	2,75	2.58

### I-3 : Propriétés structurales et domaines d'application de TiO<sub>2</sub>.

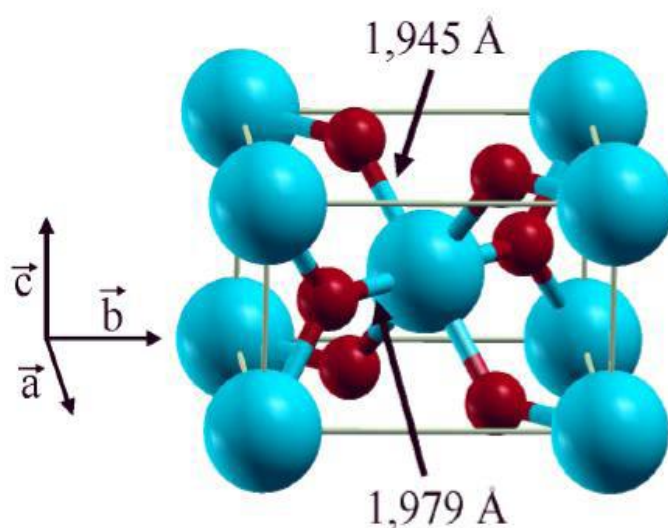
#### I.3-1 : Propriétés structurales :

Le TiO<sub>2</sub> cristallise sous trois formes allotropiques principales : Rutile, anatase et Brookite. Néanmoins, on le trouve aussi dans des conditions de pression et de température particulières, sous quatre autres formes (colombite, baddeleyite, fluorite et pyrite) [7]. Parmi toutes ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes (anatase, rutile, brookite).

### I.3.1.1. La phase Rutile :

La maille élémentaire de rutile est quadratique et appartient au groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mmn.

Chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre formé par l'atome d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales. Deux liaisons Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) [8]. L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et deux liaisons longues) comme montré dans la figure I-1. Les paramètres de maille déterminés à partir de la diffraction des neutrons sont :  $a = b = 4,587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,954 \text{ \AA}$  [9].



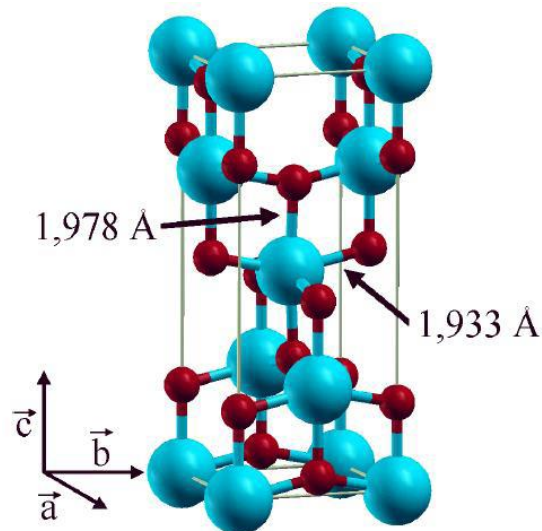
**Figure I-1 :** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> rutile (Ti en bleu et O en rouge).

### I-3-1-2 : la phase anatase :

La maille élémentaire de l'anatase est quadratique, elle appartient au groupe d'espace I4<sub>1</sub>/and. La différence entre les phases rutile et anatase réside dans l'arrangement de molécule de TiO<sub>2</sub>. Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane [8]. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue.

L'anatase se transforme en rutile de façon irréversible à partir d'une température de 850 °C [10].

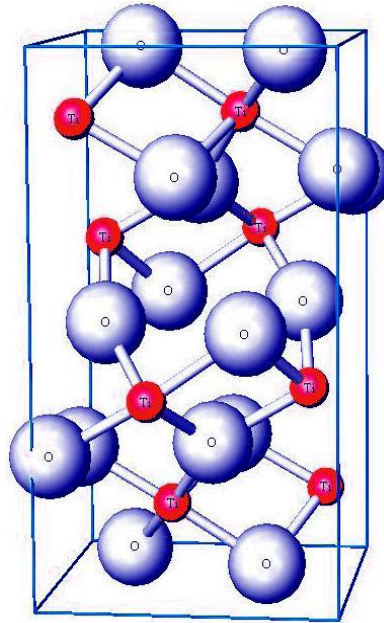
Dans le cas de TiO<sub>2</sub> préparé par la méthode sol-gel, la transformation de phase se produit à 700 °C [11, 12]. Les paramètres de maille mesurés par diffraction des neutrons sont :  $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,502 \text{ \AA}$  et  $c/a = 2,512$



**Figure I-2 :** maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge).

### I.3.1.3. La phase brookite :

La structure de la phase brookite est orthorhombique du groupe d'espace Pbc<sub>2</sub>a. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. Les études portant sur la synthèse du TiO<sub>2</sub> brookite montrent la présence simultanée des phases brookite et rutile et/ou anatase. A haute température, à partir de 750 C°, la brookite se transforme en rutile. Cependant, peu de travaux sur la préparation et l'étude des propriétés de brookite sont publiés [13]. La brookite est une phase métastable, donc il est difficile de la préparer au laboratoire, alors nous le retrouvons parfois comme phase secondaire.

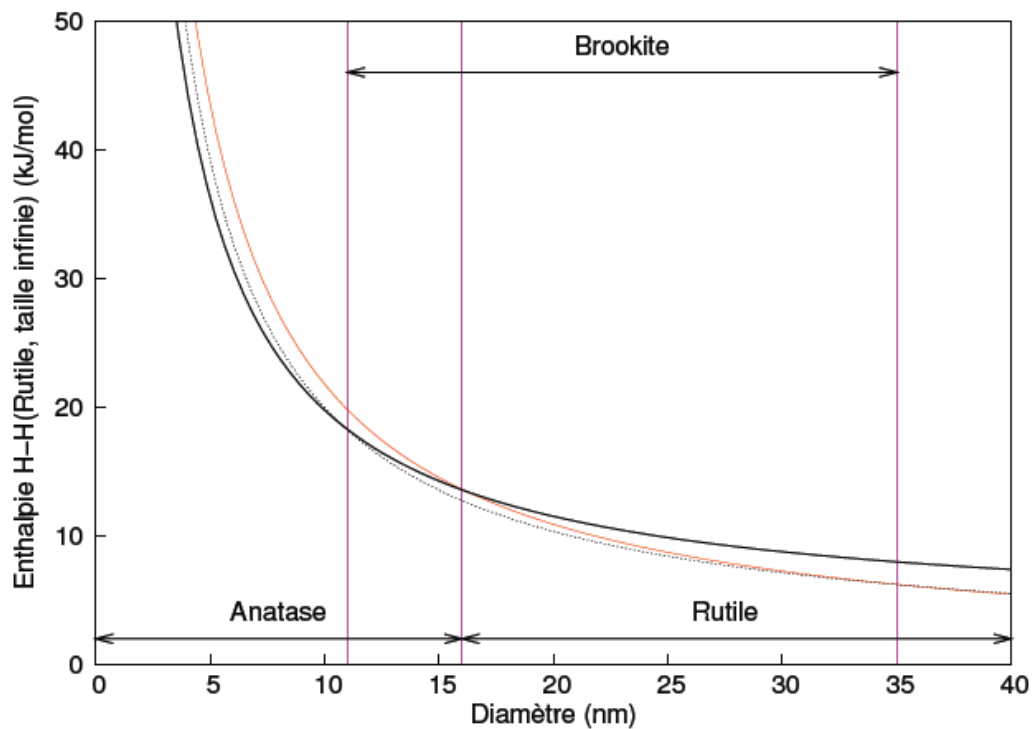


**Figure I-3 :** Maille élémentaire de la brookite

#### **I.3.1.4. Stabilité thermodynamique des différentes phases cristallines de TiO<sub>2</sub> :**

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard, la stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique.

Zhang et al. [14]. ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Des analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande (moins négative) que celle de l'anatase. Ainsi la stabilité relative des phases s'inverse et ceci s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Gibbs et al. [15], l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% du rutile et devient donc la forme stable de TiO<sub>2</sub> lorsque les cristaux sont de taille nanométrique.



**Figure I-4** : Variation de l'enthalpie de l'anatase, brookite et rutile en fonction des tailles des particules [18].

### I.3.1.5. Influence de la taille des cristallites :

La transition de la phase peut être affectée par la taille des particules. Kim et al. [16]. ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase-rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gibbs et al. [17] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase -rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible. A basse température, l'anatase se forme lorsque la taille des grains est inférieure à 14 nm car il n'y a pas de sollicitations extérieurs pour les convertir en rutile.

Au-delà de 700 C° la vitesse de la transformation anatase-rutile est suffisamment grande pour produire des films constitués entièrement de rutile.

**Tableau I-2** : Comparaison entre l'anatase et le rutile [18].

<b>Anatase</b>	<b>Rutile</b>
Métastable thermodynamiquement	stable thermodynamiquement
élaboré à basse température	élaborée à haute température
Largeur de la bande interdite E <sub>g</sub> =3,2 eV	E <sub>g</sub> = 3,0 eV
Photo activité élevée	Photo activité faible
Densité = 3,89	Densité = 4,27
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

### I.3.2. Applications de TiO<sub>2</sub> :

Comme tous les oxydes de métaux de transition, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications dans l'industrie et applicable dans plusieurs technologies tels que la photocatalyse et le photovoltaïque.

#### ➤ Applications photocatalytiques :

La photocatalyse est un processus naturel où un matériau est exposé aux rayonnements ultra-violet(UV). Ses composés organiques seront décomposés et transformés en eau et gaz carbonique. Les étapes de la photocatalyse sont :

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

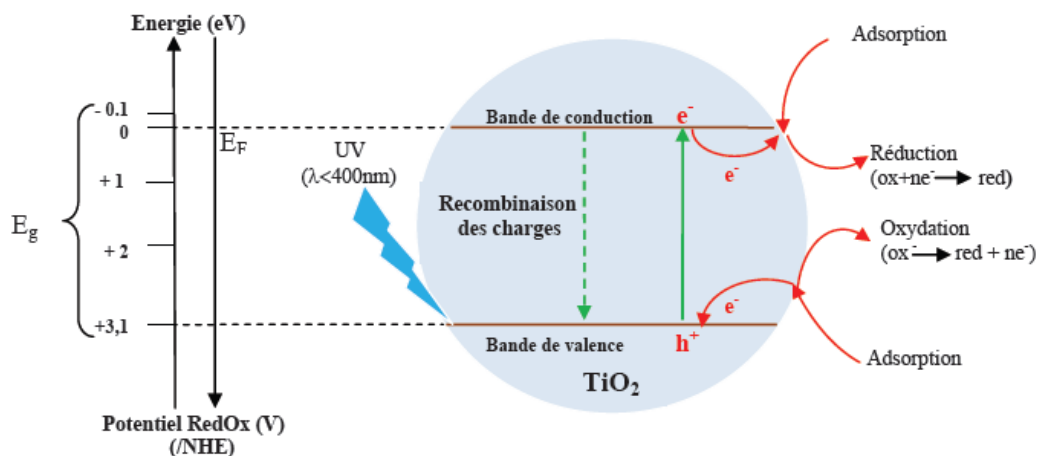
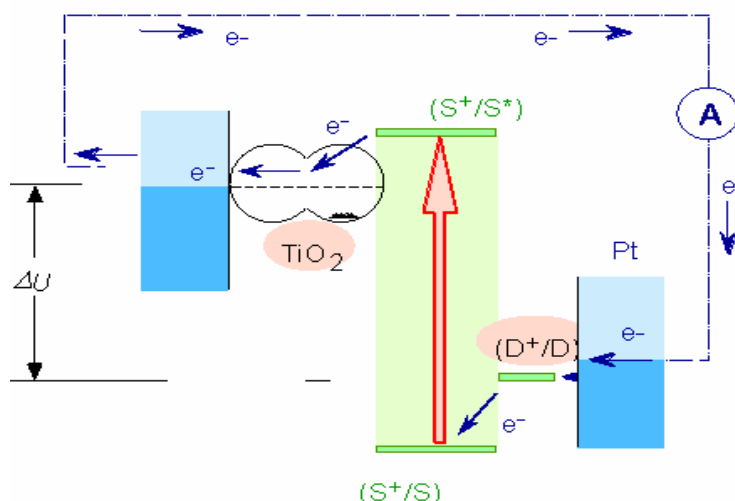


Figure I-5 : schémas synoptique de processus photocatalytique [19].

### ➤ Applications photovoltaïques :

L'une des applications majeures du TiO<sub>2</sub> est son utilisation dans les cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons. Ce nouveau champ d'application a été grandement ouvert par l'invention de Gratzel. Cette nouvelle technologie s'appuie sur la combinaison de deux matériaux : un colorant et un semi-conducteur (le dioxyde de titane) [20].

Les rendements de départ étaient de 7,1% pour atteindre des rendements certifiés de 11%. Cette invention consiste à greffer à la surface du TiO<sub>2</sub> un colorant absorbant dans le visible qui lui transmet des électrons photogènes.



**Figure I-6 :** Cellule photovoltaïque de Gratzel [21].

#### I.4. Les propriétés électroniques et optiques :

Le dioxyde de titane sous ses trois formes citées précédemment est un oxyde métallique semi-conducteur possédant une bande interdite (gap) de 3,23eV (384nm) pour l'anatase et 3,02 eV (411nm) pour le rutile. La largeur de la bande interdite fait que le TiO<sub>2</sub> est transparent dans le UV- visible. De plus, le TiO<sub>2</sub> est un matériau avec un indice de réfraction élevé (tableau I-3) est parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ces propriétés font du rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peinture, colorant alimentaire ou pharmaceutique).

**Tableau I-3 :** Propriétés optiques et électroniques du TiO<sub>2</sub> [22].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Densité	4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,700
Energie de gap/eV	3,05	3,20	3,14

#### I.5. Le dopage de TiO<sub>2</sub> :

Le dioxyde de titane peut être utilisé à l'état pur ou dopé avec des métaux de transition ou de terres rares. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de



sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants qui peuvent influencer les propriétés des matériaux extrinsèques (dopés) sont : la méthode de synthèse, la concentration en impuretés et le traitement thermique.

Le dopage de TiO<sub>2</sub> peut générer des changements de structure et de morphologie des cristallites. Il peut aussi jouer un rôle très important dans la transformation anatase-rutile, notamment au niveau de la température de transition.

### **I.5.1. Le dopage cationique avec métaux de transition :**

Le dopage de TiO<sub>2</sub> avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer (III), zirconium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène et argent [23]. Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO<sub>2</sub> en réduisant la largeur de sa bande interdite [24]. Cependant, la majorité des travaux confirment que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous).

### **I.5.2. Le dopage anionique avec les non métaux :**

Le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [25] en utilisant de l'azote. En 2001 d'autres travaux ont été réalisés par Asahi et al. [26] qui ont rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage avec de l'azote. Cette étude stimule la recherche afin de produire une seconde génération de TiO<sub>2</sub>, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible.

Les études relatives à la photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de TiO<sub>2</sub> par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor, et le chlore [27].

### **I.7. Le cérium :**

Le cérium est un élément chimique appartenant à la famille des lanthanides, appelé aussi terre rare, il a été découvert au début de XIX<sup>ème</sup> siècle par Jöns Jacob Berzelius et Wilhelm Hisinger (suède) et indépendamment par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne). Cet élément fait partie des terres rares dites « légères », sa configuration électronique [Xe] 4f<sup>2</sup> 6s<sup>2</sup>. Le cérium est susceptible de présenter deux degrés d'oxydation stable +3 et +4. Thermodynamiquement, il est instable en présence d'oxygène et s'oxyde facilement pour donner les oxydes Ce(III) (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et

de Ce(IV) (CeO<sub>2</sub>). Le cérium est un métal gris-fer, malléable et ductile, il ternit au contact de l'air et réagit facilement avec l'eau et avec les acides. Lorsqu'il est chauffé il s'enflamme. C'est également un réducteur fort et possède donc une forte tendance thermodynamique à apparaître sous forme oxydée. Les différentes propriétés physico-chimiques du cérium sont données dans le tableau I.4. [28]

**Tableau I-4:** Propriétés physico-chimiques du cérium :

<b>Symbole</b>	Ce
<b>Groupe</b>	IV <sub>B</sub>
<b>Structure</b>	CFC
<b>Numéro atomique</b>	58
<b>Poids moléculaire</b>	140,1
<b>Configuration</b>	[Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Valence</b>	3 et 4
<b>Masse volumique</b>	6,67 g/cm <sup>-3</sup> à 20 °C
<b>Point de fusion</b>	799 °C
<b>Point d'ébullition</b>	3426 °C

# Chapitre II

## La méthode sol-gel

## Chapitre II

### La méthode sol-gel

#### II.1. Historique et définition :

Décrit pour la première fois en 1845 par le chimiste français J.J. Ebelmen, puis par D.I Mendeleïev en 1860, le procédé sol-gel permet l'obtention d'oxydes par chimie douce (basse température), il a été remarqué à l'époque, qu'en faisant réagir un éther silicique ou alcoxyde de silicium avec de l'eau, de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est obtenu. Cependant, il fallut attendre près d'un siècle, jusqu'à 1939, pour qu'une entreprise allemande réalisant des rétroviseurs déposé un premier brevet utilisant la voie sol-gel pour réalisation de leurs verres.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel » [23].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibre, poudre,...). Cette grande diversité tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans ces domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les détecteurs, les supports de séparation (chromatographie).

Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [23].

#### II-2- Les étapes du procédé sol-gel :

Le principe de base du sol-gel repose sur le processus solution-gélification. Cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial. Les étapes principales dans une synthèse sol-gel sont :

- L'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt ;

- L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important c'est à cette étape que se forme le gel ;
- L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental, c'est à ce stade que se forme les monolithes d'aérogel ;
- L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de monolithe final. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

- **Préparation du sol :**

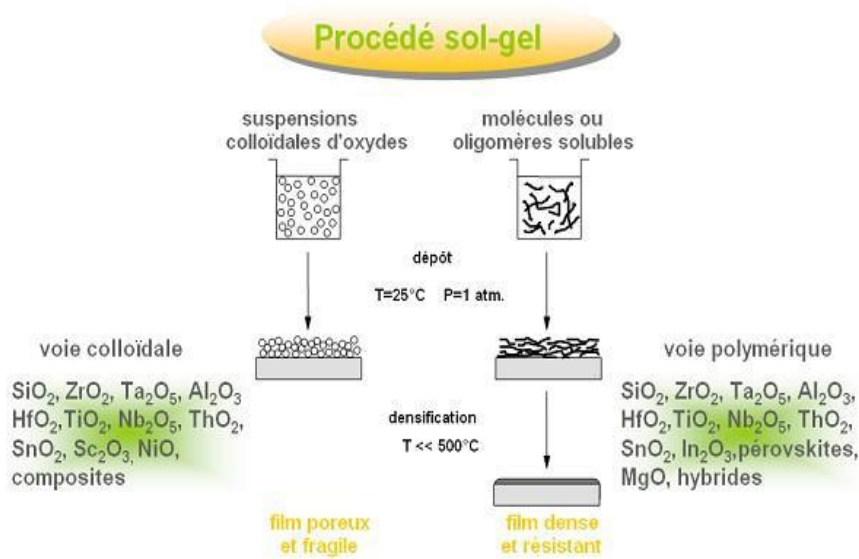
Cette phase consiste à mélanger et homogénéiser tous les précurseurs.

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

- voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sel métallique (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse, cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques ;
- voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaison M-O-M.

Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.1.[26]



**Figure II.1 :** Voies colloïdales et polymériques [27]

- **Préparation du gel :**

La synthèse des gels conditionne, d'une manière générale, les propriétés structurales du réseau solide. Le processus de formation des gels peut se décomposer en trois phases :

- obtention du sol ;
- transition sol-gel ;
- vieillissement ;

### II.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel :

- **Hydrolyse :**

Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxydes –OH



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 la polycondensation.

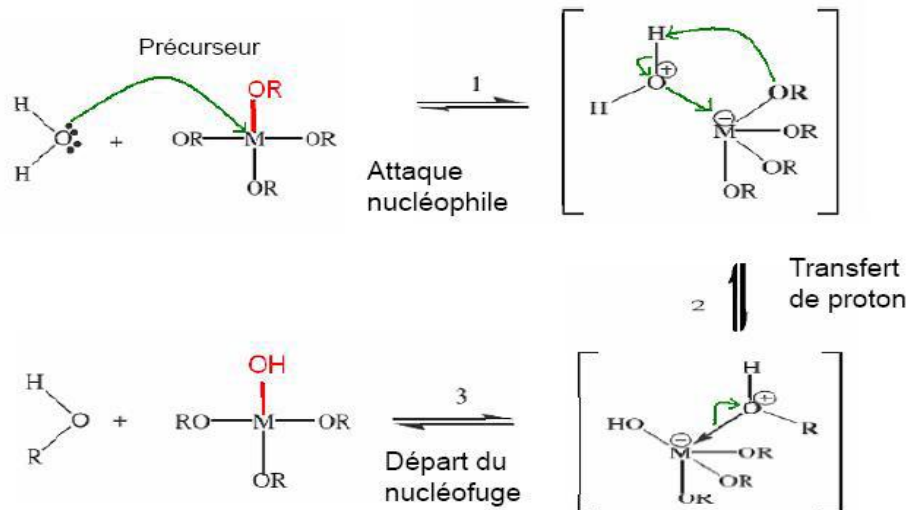


Figure II.2 : Mécanismes d'hydrolyse.

○ **Condensation :**

La condensation est généralement conditionnée par l'hydrolyse, au moins partielle, des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyde plus nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyde réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont métalloxane (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation.

**1) Alcoxolation :**

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé (Figure II.3).

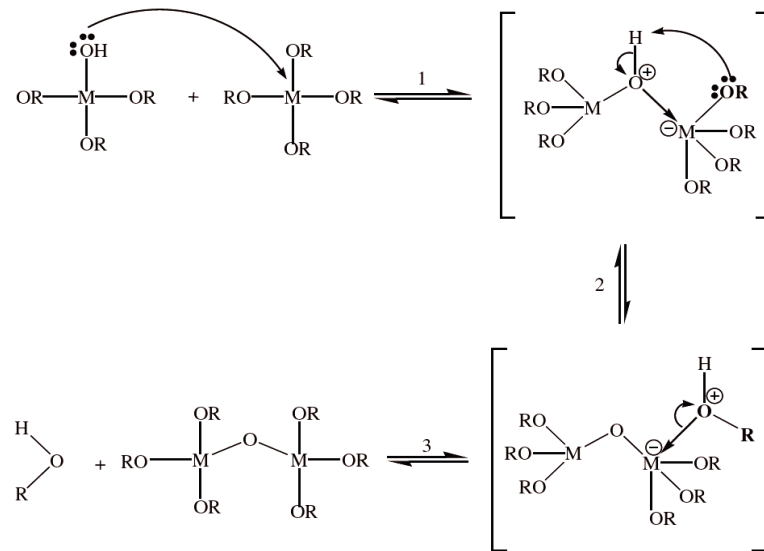


Figure II.3: Mécanisme d'alcoxolation.

## 2) Oxolation :

Ce mécanisme se produit lorsque les deux alcoxydes sont partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Figure II.4).

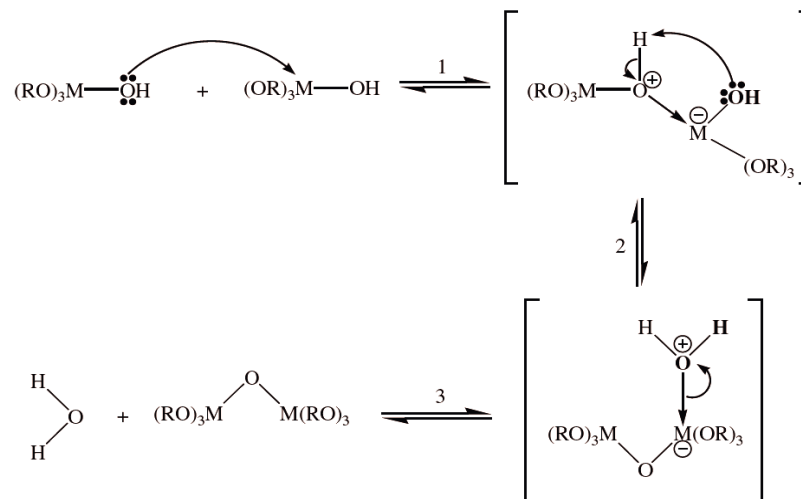


Figure II.4 : Mécanisme d'oxolation

Les trois réactions précédentes (hydrolyse, alcoxolation et oxolation) amènent à la transformation des précurseurs en un réseau d'oxydes. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chaque réaction.



#### II.4 : Transition sol-gel :

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique de la taille de récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini, appelé fraction gel, continue à grossir en incorporant des groupements polymériques plus petits, lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé.

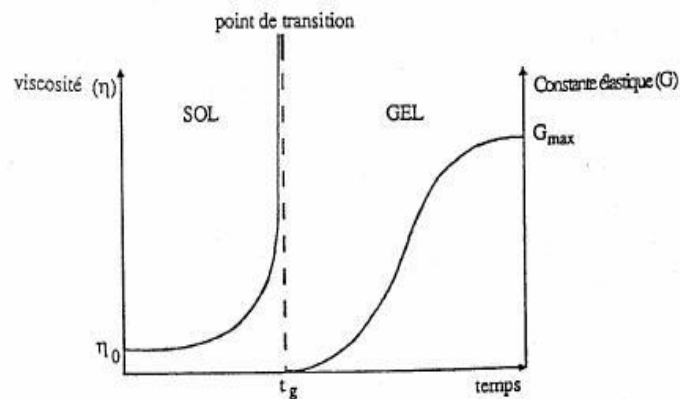


Figure II.5 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

#### II.5. Séchage :

L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau formé. L'extraction totale de solvant est envisageable [28]. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

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

L'essentiel lors de séchage d'un gel est de réduire au minimum les modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide, différents modes de séchage sont possibles et les deux principaux sont présentés dans la figure II.6.

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

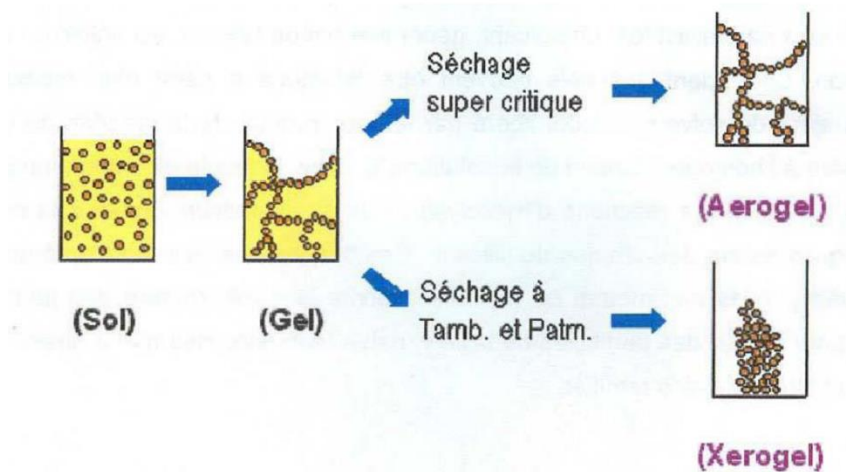


Figure II.6 : Séchage supercritique et séchage conventionnel [28].

#### ❖ Séchage conventionnel :

Cette méthode de séchage est la plus simple puisqu'il suffit en principe de 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 ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, 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 [30].

#### ❖ 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. Il n'y a plus d'interface liquide-gaz et en conséquence, l'énergie interfaciale liquide-gaz du solvant,

est nulle. Par cette méthode de séchage on élimine les contraintes capillaires qui causent les dommages rencontrés lors du séchage conventionnel, mais cela ne veut pas dire que l'on obtienne systématiquement un matériau nommé aérogel.

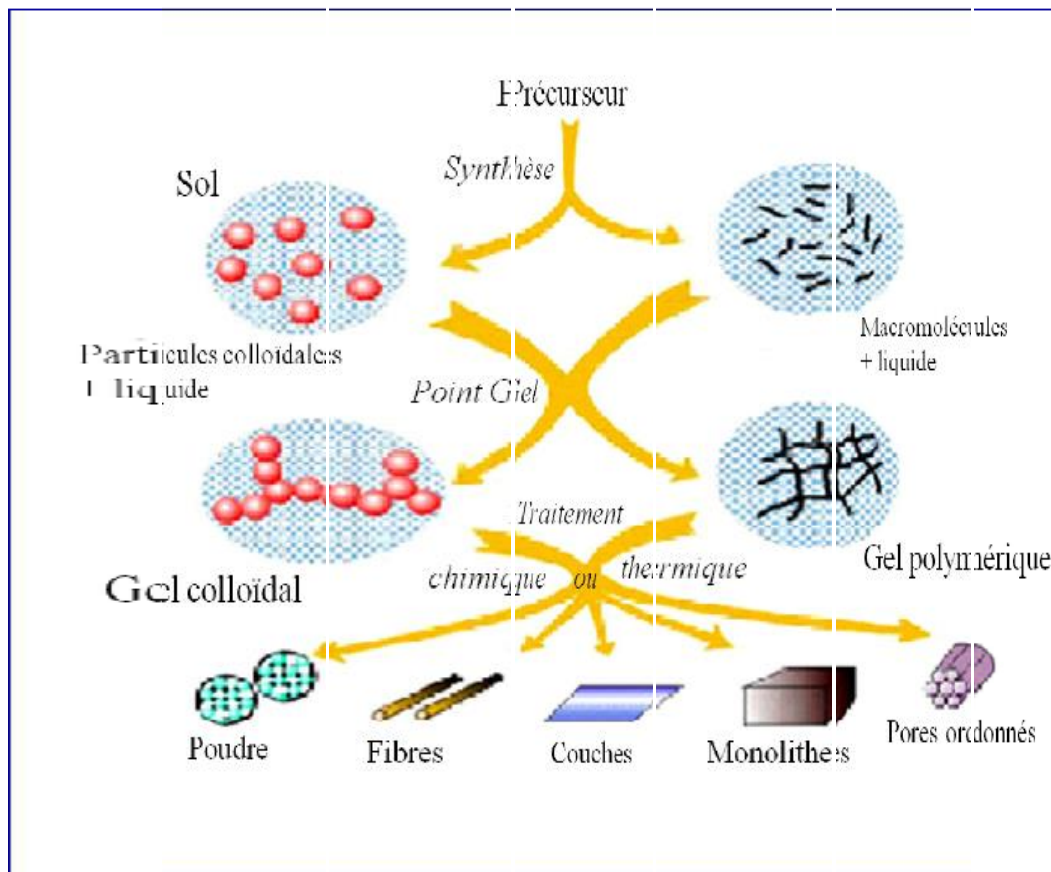
Le séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume, l'évacuation du solvant conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibre et de film divers supports par trempage ou vaporisation. Les xérogels sont plus denses que les aérogels.

#### **II.6. Recuit thermique :**

Le traitement thermique (recuit) est une phase primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et densifier les matériaux. Généralement le matériau aux propriétés désirées s'obtient après le traitement thermique. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents et seul le recuit peut les éliminer. La température de recuit varie généralement entre 300° C et 700° C.

#### **II.7. Matériau final :**

Le procédé sol-gel permet de réaliser soit des films soit des matériaux monolithiques ou bien le sol peut réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après des séchages en milieu supercritique par exemple. Dans ce cas un aérogel est obtenu. Enfin, des matériaux massifs poreux après séchage sous conditions atmosphériques peuvent être obtenus, ils sont appelés xérogels. Selon les conditions de mise en œuvre et de traitement des matériaux, des formes et des structures très variées peuvent être préparées [30].



**Figure II-7:** Différents matériaux issus du procédé sol-gel [30].

#### ❖ Les monolithes :

Les monolithes sont définis comme des gels en vrac exprimés à la forme et traités sans se fissurer. Les gels monolithiques sont potentiellement intéressants, car des formes complexes peuvent être formées à la température ambiante et consolidées à des températures assez faibles sans se fondre.

Les demandes principales ou applications pour les gels monolithiques sont en optique : fibre optique, lentilles et autres composants optiques, verres d'indice de réfractifs dégradé, et les mousses transparentes (aérogels) utilisées comme détecteurs Tcherenkov et comme des super-isolants.

En générale, les gels monolithiques sont définis par la pureté, simplification des processus (exemple : élimination de polissage) ou la porosité inhérente de gels. Les

principales critiques restent le traitement rapide sans se fissurer et de réaliser le retrait de la forme reproductible pour le gel consolidé définitif [31].

#### ❖ Les films minces :

On appelle couches, ou film minces un matériau dont l'une des dimensions, en générale l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension.

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle plus important en nanotechnologie, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait que les techniques sont simples et moins coûteuses. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. À titre d'exemple, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composées réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composées intermétallique et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies [32].

#### ❖ Les poudres:

Les poudre sont le point de départ pour la plus part des régimes de traitement de céramique poly cristallin. Les poudres de céramique et des graines sont également utilisées comme catalyseurs, pigments et abrasifs, et ils sont employés dans des dispositifs optiques et électromagnétiques. Les sphères d'uranyle sont utilisées comme combustibles nucléaires, les perles poreuses sont utilisées en chromatographie, et des sphères creuse sont utilisées comme cibles dans la fusion par confinement initial. Les applications potentielles pour les poudres dérivées de la haute technologie.

Les avantages potentiels des poudres obtenus par sol-gel sur les poudres classiques (souvent des mélanges physiques des minéraux et produit chimiques) sont le contrôle de taille et de forme, l'homogénéité à l'échelle moléculaire, et la réactivité accrue. Pour des applications commerciales, les avantages de ces poudres grains ou

sphères, doivent l'emporter sur les inconvénients inhérents tels que le coût, les délais de traitement qui est long, et le faible rendement [31].

### II.8. Avantages et Inconvénients du sol-gel :

Les principaux avantages sont :

- ☞ L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrications ;
- ☞ Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité) ;
- ☞ La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autre voie ;
- ☞ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couche mince, fibres, poudre fines et matériaux massifs ...
- ☞ Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée ;
- ☞ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré ;

Les principaux inconvénients sont :

- ☞ Coût des précurseurs alcoxydes élevé ;
- ☞ Maitrise délicate du procédé et temp de processus long ;
- ☞ Manipulation d'une quantité importante de solvant ;
- ☞ Faible épaisseur des couches.
- ☞ Difficulté de reproduire le mode opératoire tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc....

# Chapitre III

## Procédures expérimentales

## Chapitre III

### Procédures expérimentales et Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, on présente les différentes étapes suivies pour l'élaboration des poudres de  $\text{TiO}_2$  dopé avec les atomes de cérium par le procédé sol-gel associé au séchage dans les conditions hypocritiques (très loin des celles du point critique) de différents Co-solvants. Aussi, seront décrites les différentes méthodes et techniques de caractérisations utilisées dans ce travail comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-Visible.

#### III-1 : Procédures expérimentales :

Pour éviter toute contamination de nos échantillons, le nettoyage des récipients est nécessaire. En effet, on a éliminé toutes les impuretés qui peuvent exister dans les récipients. Le nettoyage s'est fait par un lavage au détergent, un nettoyage avec un acide, un rinçage à l'eau distillée, un séchage à l'abri de la poussière et enfin les récipients sont conservés à l'abri de toute sorte d'impuretés ou de poussière.

#### ✓ Produits chimiques utilisés :

- Le tétra-isopropoxide de titane  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  : utilisé comme précurseur.
- Le méthanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ) : solvant pour assurer la miscibilité de précurseur avec l'eau.
- Le nitrate de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) : utilisé comme source de dopage.
- L'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) : utilisé comme co-solvant dans l'autoclave.
- l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) : utilisé comme co-solvant dans l'autoclave.
- L'isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) : utilisé comme co-solvant dans l'autoclave.

Les différentes caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés sont données dans le tableau III.1



Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des différents produits utilisés.

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Apparence	Formule chimique
Tétra-isopropoxide de titane	284,215	0,96	Liquide incolore au jaune-clair	$C_2H_28O_4Ti$
Méthanol	32,00	0,814	Liquide incolore	$CH_3OH$
Acide Acétique	60,52	1,05	Liquide incolore	$CH_3COOH$
Acétone	58	0,783	Liquide incolore	$CH_3COCH_3$
Ethanol	46,00	0,789	Liquide incolore	$CH_3-CH_2-OH$
Isopropanol	60,095	0,785	Liquide incolore	$CH_3-CH(OH)-CH_3$
Nitrate de cérium	434,23	Non Déterminé	Solide blanc	$Ce(NO_3)_3,6H_2O$

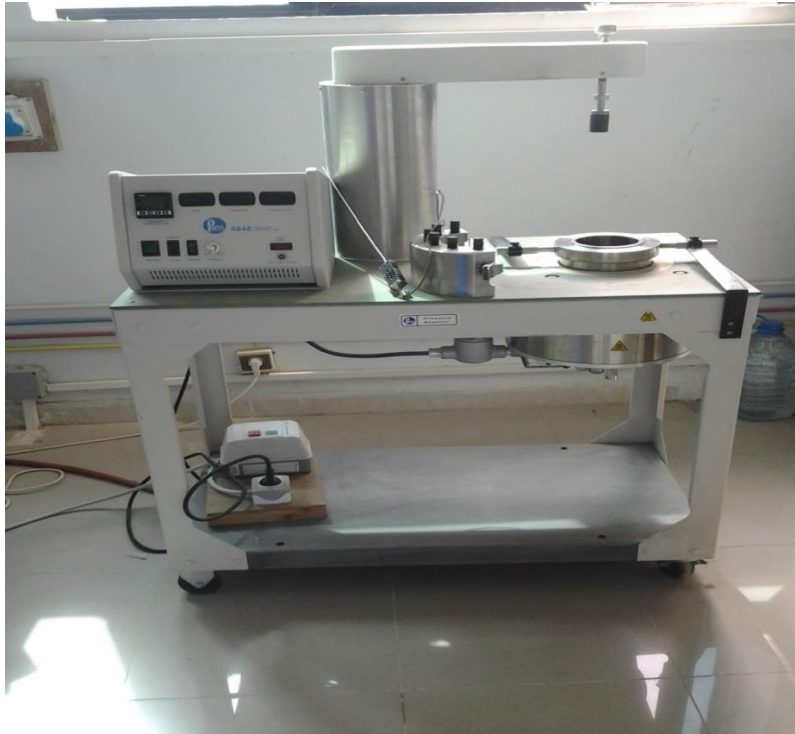
✓ **Matériels utilisés :**

*L'autoclave :*

Les différentes solutions (méthanol +acide acétique+ TTIP + nitrate de cérium) ont subi un séchage à basses températures et pressions : acétone (T= 160 °C, 11 bars), éthanol (T= 160 °C, 13 bars) et isopropanol T= 160 °C, 27 bars).

L'autoclave utilisé à une capacité de 1 litre et le chauffage de l'enceinte est assuré par un four électrique extérieur commandé par un programmateur avec 2 vitesses de montée en température. La pression et la température maximales sont de 140 bars et 300 °C.

Pour notre travail, nous avons préalablement fixé la température à 160 °C et nous avons ajouté le même volume (250ml) de différents Co-solvants pour le séchage. Le système expérimental utilisé est présenté sur la figure (III.1).

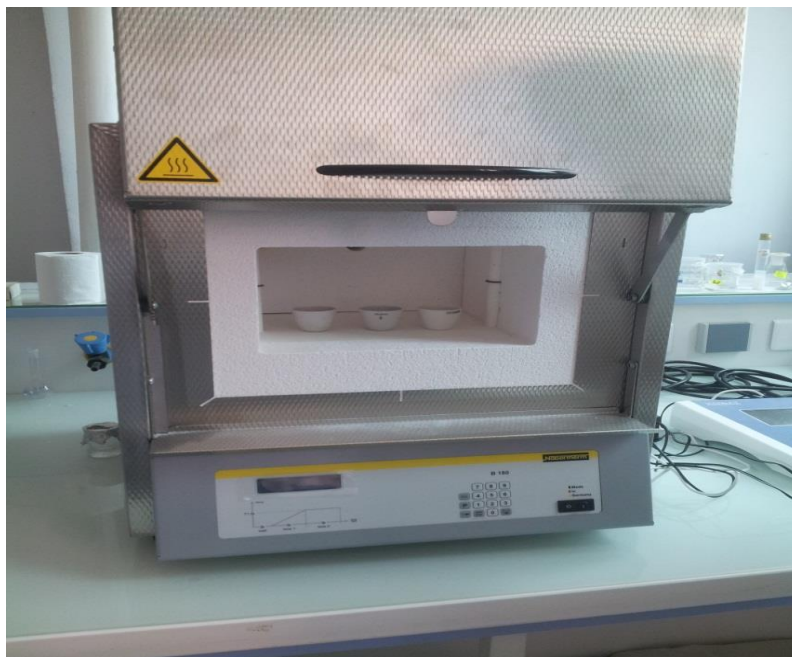


**Figure III.1 :** Autoclave utilisé

### ***Le Four :***

Le traitement thermique opéré après l'élaboration de la poudre de  $\text{TiO}_2$  permet d'éliminer les résidus des précurseur utilisés, de densifié le matériau final et de le cristallisé dans la phase désiré.

Dans notre cas, le traitement thermique pour les 3 produits élaborés a été fait dans un four à atmosphère naturelle à 400C° pendant deux heures.



**Figure III.2 :** Four pour le traitement thermique.

### III.1.1. Elaboration du xérogel TiO<sub>2</sub> : Ce dans l'acétone :

Dans un bécher, on mélange 4ml de tétra-isopropoxide de titane (TTIP)  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (pureté 97%), 20ml de méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (pureté 99%) et 20ml d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (pureté : 99,8%) ont été utilisés respectivement comme précurseur, solvant et catalyseur. Le mélange obtenu est mis sous agitation magnétique continue à la température ambiante pendant 30mn à l'aide d'un agitateur magnétique, ensuite on rajoute 29,14 mg de nitrate de cérium ( $\text{Ce}(\text{NH}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) qui est la quantité correspondante à un dopage de 0,5% atomique.

La solution obtenue est ensuite placée dans un autoclave pour subir un séchage dans 250 ml d'acétone. Une fois la température de 160 °C est atteinte, on note la valeur de la pression (11 bars) et on laisse l'autoclave se stabiliser dans ces conditions pendant une dizaine de minutes. On a ensuite évacué les solvants sous forme de gaz pour diminuer la pression à l'intérieur de l'autoclave (jusqu'à la pression atmosphérique). Après refroidissement de l'autoclave à température ambiante, une poudre pâteuse a été récupérée (figure III.3).



**Figure III.3:** Xérogel de  $\text{TiO}_2$  : Ce élaboré dans l'acétone.

### III.2.1 : Elaboration du xérogel $\text{TiO}_2$ : Ce dans l'éthanol :

On refait la même opération que la précédente. La solution obtenue est placée dans un autoclave pour subir un séchage dans 250 ml d'éthanol. Une fois la température de  $160\text{ }^\circ\text{C}$  est atteinte, on note la valeur de la pression (13 bars) et on laisse l'autoclave se stabiliser pendant une dizaine de minutes. On a ensuite évacué les solvants sous forme de gaz pour diminuer la pression à l'intérieur de l'autoclave (jusqu'à la pression atmosphérique). Après refroidissement de l'autoclave jusqu'à la température ambiante, une poudre a été récupérée (figure III.4).



**Figure III.4 :** Xérogel du  $\text{TiO}_2$  : Ce élaborée dans l'éthanol.

### III.1.3 : Elaboration du xérogel $\text{TiO}_2$ : Ce dans l'isopropanol:

Dans cette élaboration on met les mêmes produits et les mêmes quantités par la même méthode, on va seulement changer notre solvant dans l'autoclave, au lieu de mettre l'acétone ou bien l'éthanol on va utiliser l'isopropanol. A 160 °C, la pression dans l'autoclave est de 27 bars. Après refroidissement de l'autoclave une poudre a été récupérée (figure III.5).

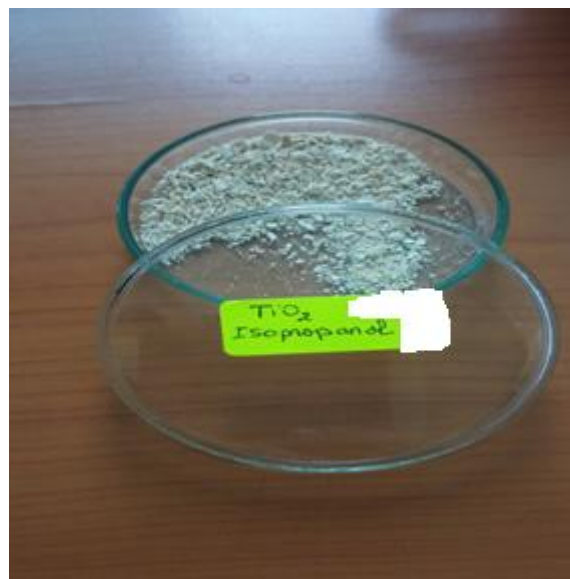


Figure III.5 :Xérogel du  $\text{TiO}_2$  : Ce élaboré dans l'isopropanol.

### III.2 : Techniques de caractérisation :

Il y a différentes techniques de caractérisation qui sont utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons, en nous intéressant plus spécialement à la structure et à la morphologie des cristallites élaborées. Nous ferons également une description des appareillages et des principes de mesure.

#### III.2.1 : Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons donne des informations sur la structure cristalline. Etant donné que la longueur d'onde des rayons X est de même ordre de grandeur que les distances

interatomiques du cristal, des phénomènes d'interférences dus aux réflexions multiples sur les plans réticulaires d'une même famille (hkl) sont observés.

La diffraction des rayons X vérifie la loi de Bragg :

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

Où :

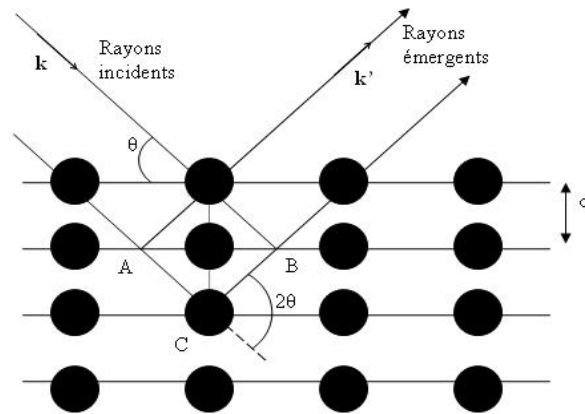
**d (hkl)** : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

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

**n** : ordre de la réflexion ( $n= 1$ ).

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

On peut donc déduire les distances inter réticulaire en mesurant les angles de diffraction des rayons X, puis déterminer les paramètres de maille du cristal. Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides.



**Figure III.6** : Schéma représentant le principe de la DRX

### ➤ Calcul des paramètres de maille :

Pour le  $\text{TiO}_2$  (anatase et rutile) qui cristallise dans une structure tétragonale (quadratique) ( $a = b \neq c$ ), la distance interréticulaire est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III.2})$$

A partir du pic (200) on calcule le paramètre de maille.

Comme

$$d_{200} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{a^2} + \frac{0}{c^2}}} = a/2 \text{ et } 2 d_{200} \sin \theta = \lambda$$

On trouve :  $a = b = \lambda / \sin \theta$  (III.3)

De même, A partir du pic (004) on calcule le paramètre de maille  $c$ .

Comme

$$d_{004} = \frac{1}{\sqrt{\frac{0}{a^2} + \frac{16}{c^2}}} = c/4 \text{ et } 2 d_{004} \sin \theta = \lambda$$

On trouve :  $c = 2\lambda / \sin \theta$  (III.4)

➤ **Détermination de la taille des grains :**

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer taille des grains des différents échantillons en utilisant la formule de Scherrer (figure III.7).

$$D = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{III.5})$$

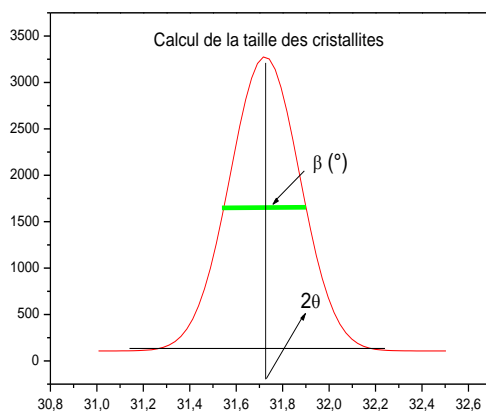
Avec :

$D$  : La taille des cristallites mesurée en Å

$\beta$  : La mi-hauteur d'un pic exprimée rd ;

$\theta$  : La position angulaire du pic de diffraction considéré.

$\lambda$  : La longueur d'onde des rayons X utilisés mesurée en Å (1.54 Å)



**Figure III.7 :** Calcul de la dimension des cristallites

### III.2.2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR) :

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (ou FTIR : fourrier transformed Infra Red spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a eu lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisin de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau.

La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée en fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Le but de cette spectroscopie est d'analyser les fonctions chimiques. Cette technique non destructive est simple à mettre en œuvre. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

Les montages expérimentaux associés sont nombreux pour permettre la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon et quel que soit leur état physique ou de surface [33].



Dans le cadre de notre étude, le spectromètre utilisé, à l'université A. Mira de Bejaia, est de marque IR Affinity-1 Shimadzu. Pour les analyses IR, 2% (en poids) des échantillons ont été soigneusement mélangés avec 98% 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 III.8.



**Figure III.8 :** Spectrophotomètre IR utilisé

### III.2.3 : Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage est un ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'élection focalisé au niveau de l'échantillon constituant la colonne électronique.

Le principe du MEB est de scanner un échantillon par une sonde électronique, les informations provenant de l'interaction « faisceau incident –matériau » (en particulier les électrons secondaires) sont transformés en signal électrique. Ce signal module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. L'image est obtenue après le balayage complet sur l'écran [34].

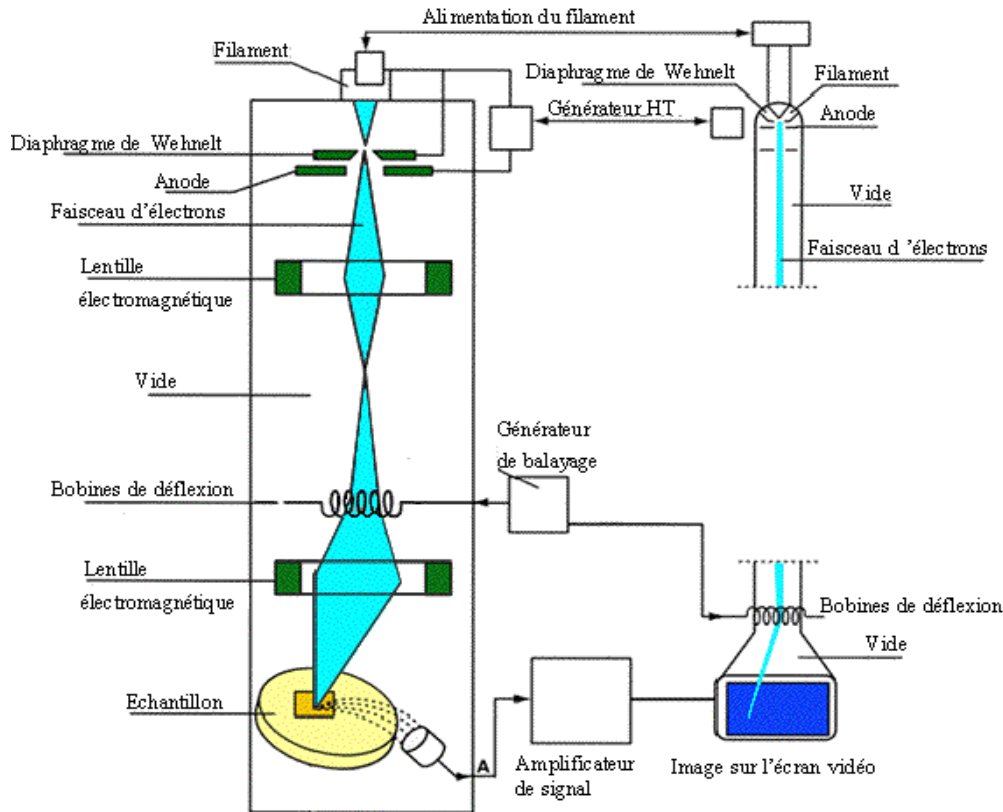


Figure III.9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

### III.2.4 : Spectrophotomètre UV-visible :

Le spectrophotomètre UV-visible repose sur le fait qu'un électron, un atome ou une molécule, en absorbant une radiation électromagnétique (dans le domaine UV ou visible), passe d'un état fondamental (stable) vers un état excité.

Le principe de fonctionnement de l'appareil est représenté sur la (figure III-10). Il est composé essentiellement de :

- Une source de lumière (généralement UV et visible) ;
- Un monochromateur (tel un prisme) permettant la sélection de longueur d'onde et ;
- Un détecteur (ou un signal est récolté).

Les spectres obtenus de l'UV-visible sont utilisés afin de déterminer le gap, les constantes optiques et même les épaisseurs des couches, les spectres de transmission obtenus dans notre étude ont été enregistrés par un spectromètre monochromatique de type Shimadzu 1800 UV.

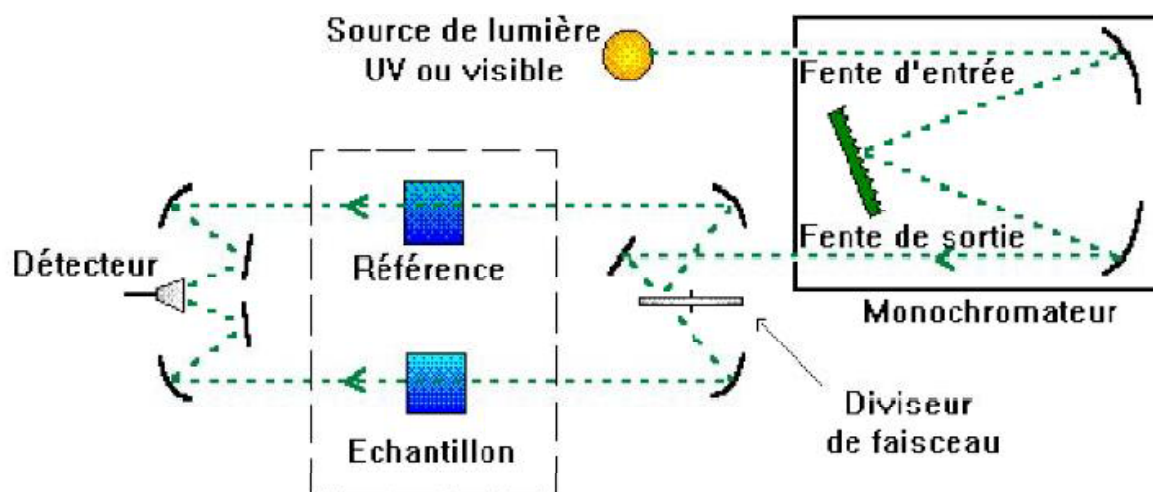


Figure III.10 : Schéma du principe de la spectrophotométrie UV-visible. [32]

# Chapitre IV

## Résultats et discussion

## Chapitre IV

### Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus après analyse des xérogels de  $\text{TiO}_2$  dopés avec des atomes de cérium élaborés par un procédé sol-gel associé à un séchage dans des conditions loin du point critique du co-solvant. Nous allons étudier l'effet du co-solvant (acétone, éthanol et isopropanol) sur les propriétés structurales et morphologiques des xérogels de  $\text{TiO}_2$  : Ce sans recuit et recuits à  $400^\circ\text{C}$ .

Les produits préparés sont tous élaborés à  $160^\circ\text{C}$  et à des pressions différentes (selon le co-solvant utilisé) : 11 bars pour l'acétone, 13 bars pour l'éthanol et 27 bars pour l'isopropanol. Tous les produits obtenus ont fait l'objet d'analyse par :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales et pour avoir une idée sur les contraintes dues au dopage et autres éléments intervenant lors de la préparation.
- La spectroscopie infrarouge à transformation de fourrier (FT-IR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les xérogels élaborés.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie des poudres.
- La spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

#### IV-1 : La diffraction des rayons X (DRX) :

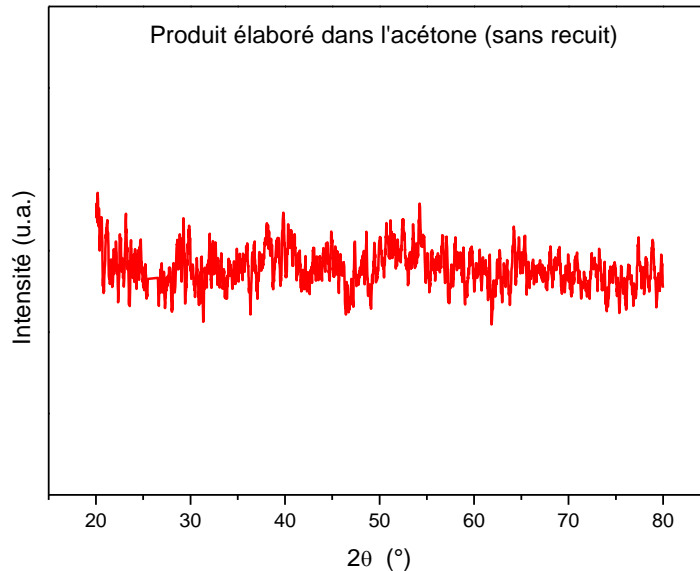
La DRX est utilisée pour l'étude des propriétés structurales et pour avoir une idée sur l'effet des paramètres extérieurs comme la température et le co-solvant sur la structure cristallographique des produits élaborés. Dans notre travail, on va étudier les effets du co-solvant (acétone, éthanol et isopropanol) et de la température de recuit ( $400^\circ\text{C}$ ).

##### IV.1.1. Effet du co-solvant (sans recuit)

- **DRX du  $\text{TiO}_2$  élaboré dans l'acétone :**

Le diffractogramme de l'échantillon élaboré dans l'acétone ( $160^\circ\text{C}$ , 11 bars)

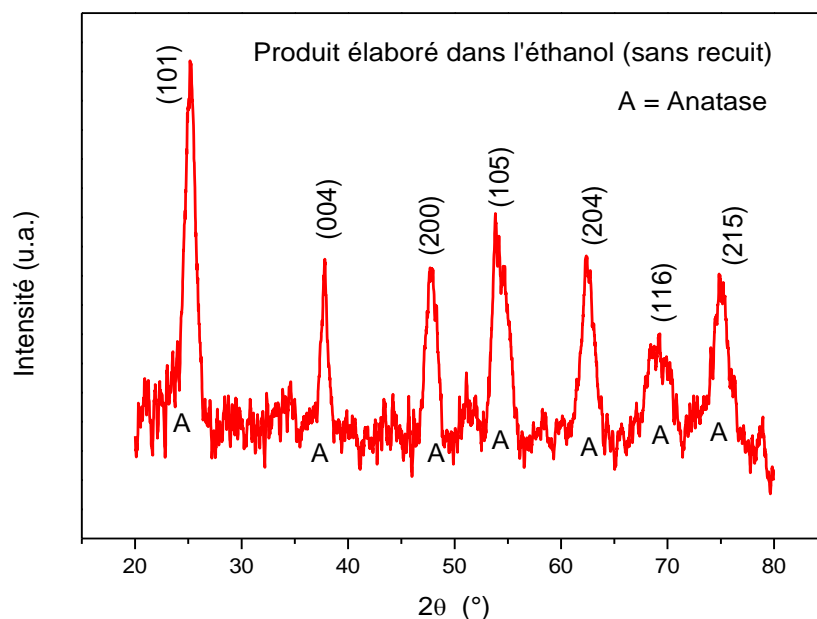
est présenté sur la figure IV.1. On constate l'absence de pics de diffraction entre 20 et 80 °. Ceci montre que le produit élaboré est amorphe. Donc, l'acétone retarde la formation de la phase anatase. A 160 °C, l'anatase ne se forme pas dans l'acétone.



**Figure IV.1 :** Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'acétone (160 °C, 11 bars)

➤ **DRX du TiO<sub>2</sub> élaboré dans l'éthanol :**

Le diffractogramme de l'échantillon élaboré dans l'éthanol (160 °C, 13 bars) est représenté sur la figure IV.2. On constate la présence de pics de diffraction propre à la structure cristallographique tétragonale de la phase anatase. Les pics sont relativement intenses et élargis. L'élargissement des pics témoigne de la taille réduite des cristallites. L'intensité des pics confirme la bonne qualité cristalline du produit obtenu.



**Figure IV.2.** Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'éthanol (160 °C, 13 bars)

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , ainsi que la taille des cristallites  $D$  pour cet échantillon sont regroupés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Paramètres de maille et taille des cristallites du produit élaboré dans l'éthanol.

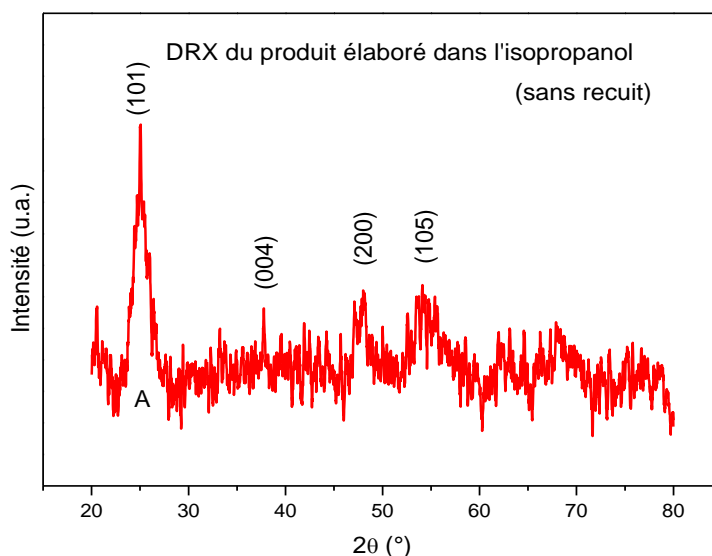
Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$D$ (nm)
Ethanol (sans recuit)	<b>3,7996</b>	<b>9,5144</b>	<b>8,70</b>

Les valeurs des paramètres de maille sont très proches de celle de la fiche ASTM 00-021-1272 ( $a = 3,7852$  Å et  $c = 9,5139$  Å) de la structure tétragonale de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ . La taille des cristallites est inférieure à 10 nm, ce qui confirme l'élargissement des pics DRX de cet xérogel.

➤ **DRX du produit élaboré dans l'isopropanol :**

Le diffractogramme DRX de l'échantillon élaboré dans l'isopropanol (160 °C, 27 bars) est représenté sur la figure IV.3. On constate un début de cristallisation du produit dans la structure tétragonale de la phase anatase par l'apparition de son pic le

plus intense (101) aux environs de  $25.04^\circ$ . La taille des cristallites constituant le produit est de l'ordre de 5.5 nm. Les paramètres de maille, calculés à partir des positions angulaires des pics (200) et (004), sont donnés dans le tableau IV.2.



**Figure IV.3.** Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'isopropanol (160 °C, 27 bars)

**Tableau IV.2 :** Paramètres de maille et taille des cristallites du produit élaboré dans l'isopropanol.

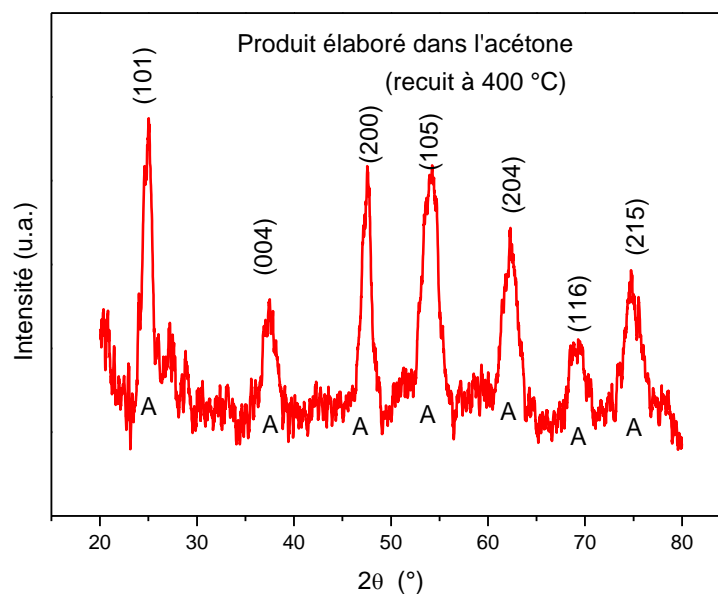
Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
Isopropanol (sans recuit)	<b>3,7752</b>	<b>9,5144</b>	<b>5,5</b>

#### IV.1.2. Effet du co-solvant (recuit à 400°C)

##### ➤ DRX du produit élaboré dans l'acétone (Recuit)

Le diffractogramme de l'échantillon élaboré dans l'acétone (160 °C, 11 bars) et recuit à 400 °C pendant 2 heures est représenté sur la figure IV.4.





**Figure IV.4 :** Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'acétone (recuit)

Les pics de diffraction recuit à 400°C (101), (004), (200), (105), (204), (116) et (215) observés confirment l'obtention de la phase anatase de structure tétragonale (d'après la fiche ASTM (00-021-1272)). Les raies intenses témoignent respectivement de la bonne qualité cristalline de l'xérogel élaboré. Les paramètres de maille et la taille des cristallites sont calculées et regroupés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV-3 :** Paramètres de maille et diamètre des cristallites de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'acétone et recuit à 400 °C.

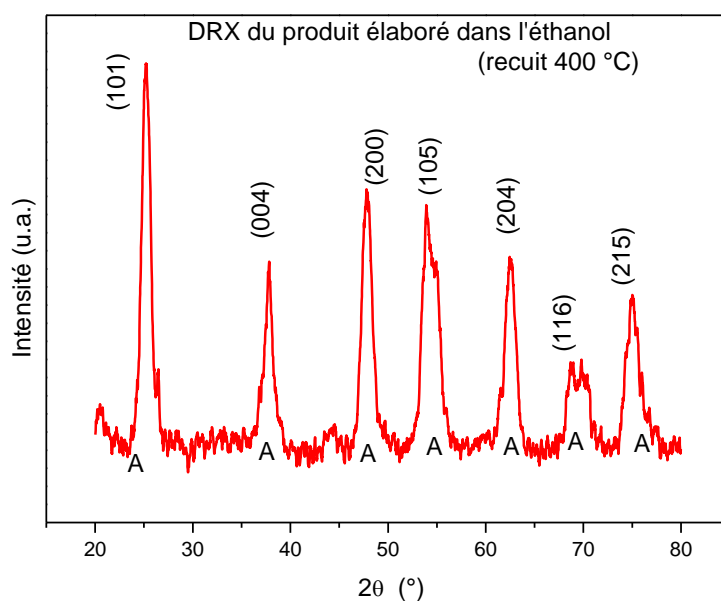
Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
Acétone avec recuit	<b>3,8199</b>	<b>9,5818</b>	<b>9,5</b>

➤ **DRX du produit élaboré dans l'éthanol (Recuit)**

Le diffractogramme de l'échantillon élaboré dans l'éthanol (160 °C, 13 bars) et recuit à 400 °C pendant 2 heures est représenté sur la figure IV.5. Les pics de diffraction observés sur le diffractogramme sont (101), (004), (200), (105), (204), (116) et (215), correspondants à la

phase anatase de structure tétragonale (par comparaison à la fiche ASTM (00-021-1272)). Les raies sont intenses et moins larges par rapport à celle du produit non recuit. Ce qui montre que le recuit améliore la qualité cristalline des cristallites et augmente leur taille.

Les valeurs des paramètres de maille et la dimension moyenne des cristallites de ce produit sont calculées et regroupées dans le tableau IV.4.



**Figure IV.5** : Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'éthanol (recuit)

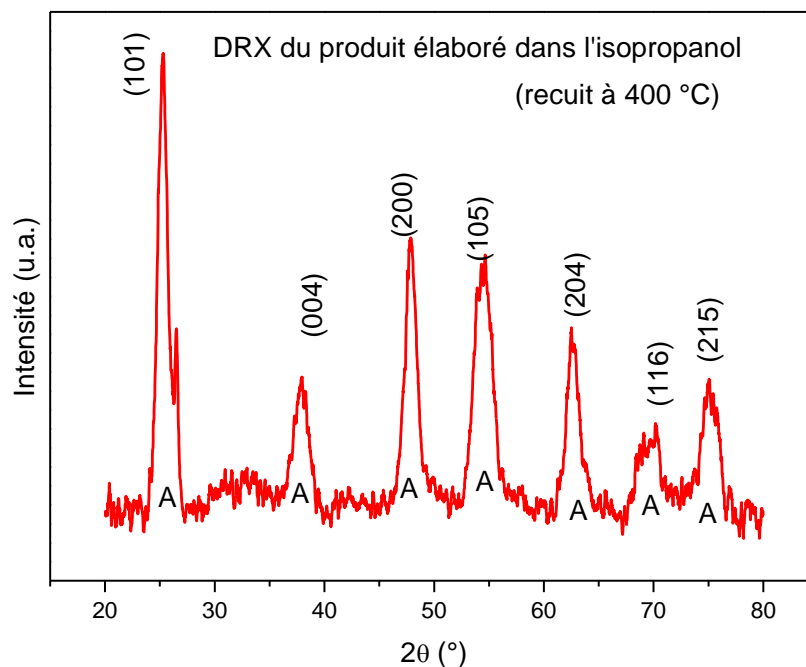
**Tableau IV-4** : Paramètres de maille et diamètre des cristallites de  $\text{TiO}_2$  : Ce élaboré dans l'éthanol et recuit à 400 °C.

Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
Ethanol recuit	<b>3,7996</b>	<b>9,5158</b>	<b>9,66</b>

➤ **DRX du produit élaboré dans l'isopropanol (Recuit)**

Le diffractogramme de l'échantillon élaboré dans l'isopropanol et recuit à 400 °C pendant 2 heures est représenté sur la figure IV.6. Les pics de diffraction observés sur le

diffractogramme sont (101), (004), (200), (105), (204), (116) et (215), correspondants à la phase anatase de structure tétragonale (par comparaison à la fiche ASTM (00-021-1272)).



**Figure IV.6** : Diffractogramme du xérogel élaboré dans l'isopropanol (recuit)

Les valeurs des paramètres de maille et la dimension moyenne des cristallites de ce produit sont calculées et regroupées dans le tableau IV.5.

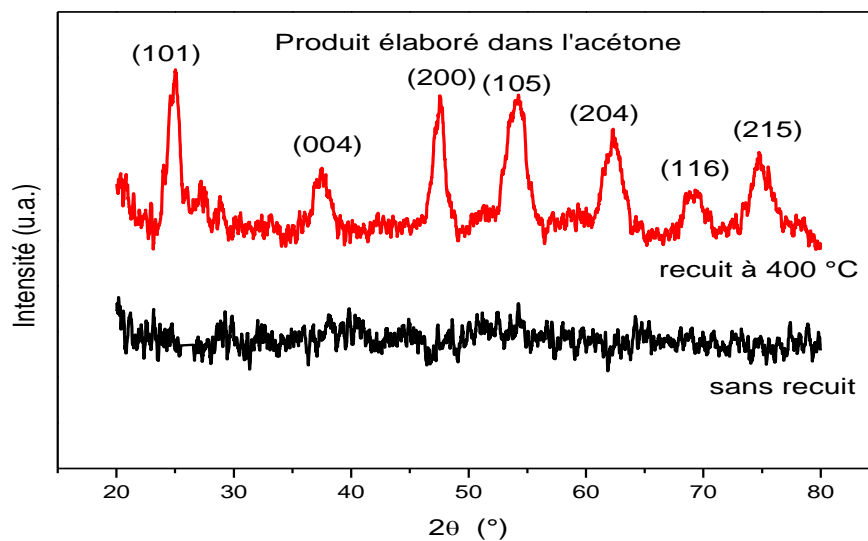
**Tableau IV-5** : Paramètres de maille et diamètre des cristallites de TiO<sub>2</sub> : Ce élaboré dans l'isopropanol et recuit à 400 °C.

Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
Isopropanol (recuit)	<b>3,7996</b>	<b>9,5144</b>	<b>9,90</b>

## IV.1.3 Effet du recuit à 400 °C

➤ **DRX du produit élaboré dans l'acétone**

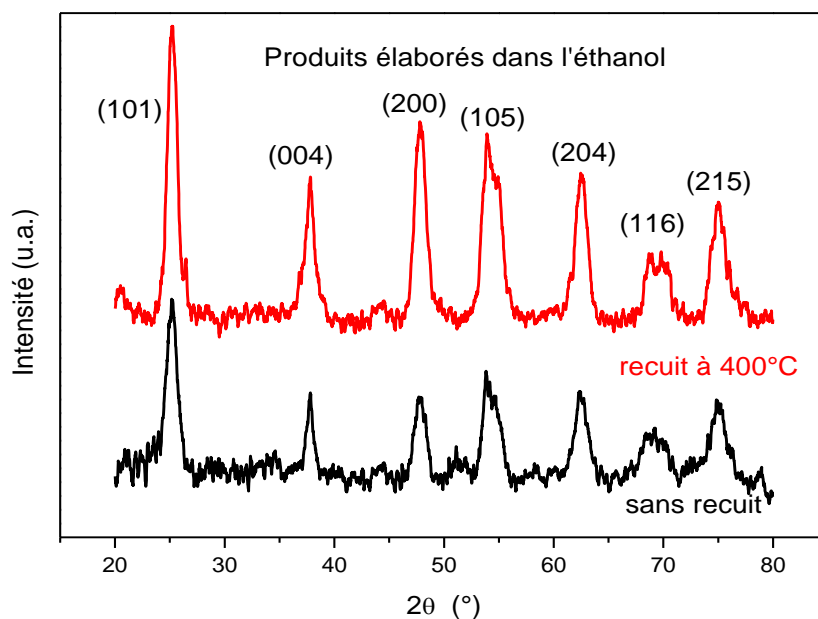
Les spectres DRX des échantillons élaborés dans l'acétone (sans et avec recuit) sont représentés sur la figure IV.7. Le recuit à 400 °C a permis au xérogel de passer de l'état amorphe à l'état cristallin. Ceci nous permet de dire que la température de début de cristallisation du produit élaboré dans l'acétone est supérieure à 160 °C.



**Figure IV.7.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans l'acétone (sans et avec recuit)

➤ **DRX du produit élaboré dans l'éthanol :**

Les spectres DRX des échantillons élaborés dans l'éthanol (sans et avec recuit) sont représentés sur la figure IV.8. Le recuit à 400 °C a amélioré la qualité cristalline et a augmenté la taille des cristallites. Aucun changement de phase n'a été observé à cette température de recuit. Pour voir l'effet du recuit sur les paramètres cristallographiques, on représente dans le tableau IV.6 les valeurs de  $a$ ,  $c$  et de la taille des cristallites  $D$ . Le recuit à 400 °C des xérogels élaborés dans l'éthanol n'a pas considérablement modifié les paramètres de la maille élémentaire. Par contre, il a légèrement augmenté la taille des cristallites.



**Figure IV.8.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans l'éthanol (sans et avec recuit)

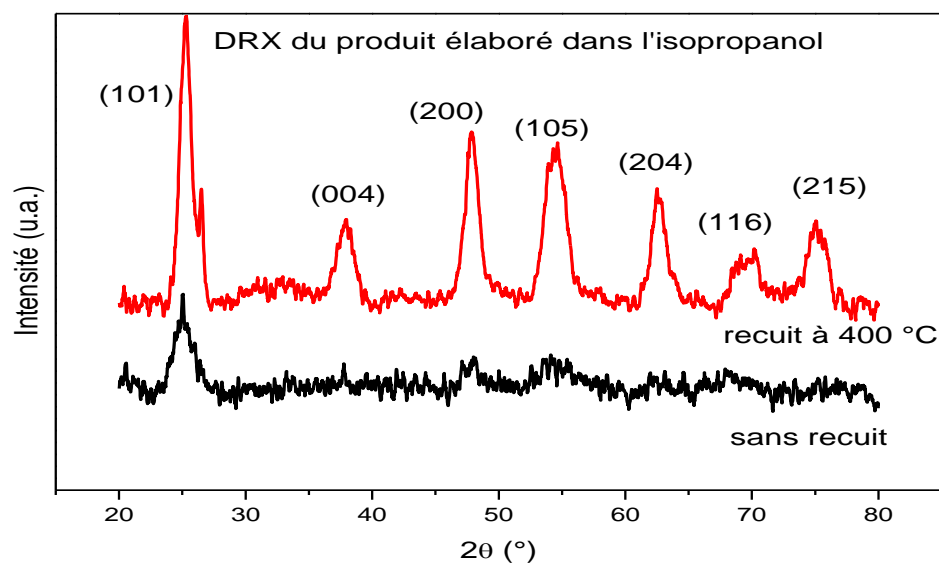
**Tableau IV-6 :** Paramètres de maille et taille des cristallites de  $\text{TiO}_2$  : Ce élaboré dans l'éthanol :

Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
Ethanol sans recuit	<b>3,7996</b>	<b>9,5144</b>	<b>8,70</b>
Ethanol recuit	<b>3,7996</b>	<b>9,5150</b>	<b>9,66</b>

➤ **DRX du produit élaboré dans l'isopropanol :**

Les spectres DRX des échantillons élaborés dans l'isopropanol (sans et avec recuit) sont représentés sur la figure IV.9. Le recuit à 400 °C a permis l'achèvement de la formation de la phase amorphe vers la phase anatase.

Concernant la structure cristalline, on peut voir que le recuit a augmenté la taille des cristallites et n'a pas d'effet considérable sur la maille de l'oxyde (tableau IV.7).



**Figure IV.9.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans l'isopropanol (sans et avec recuit)

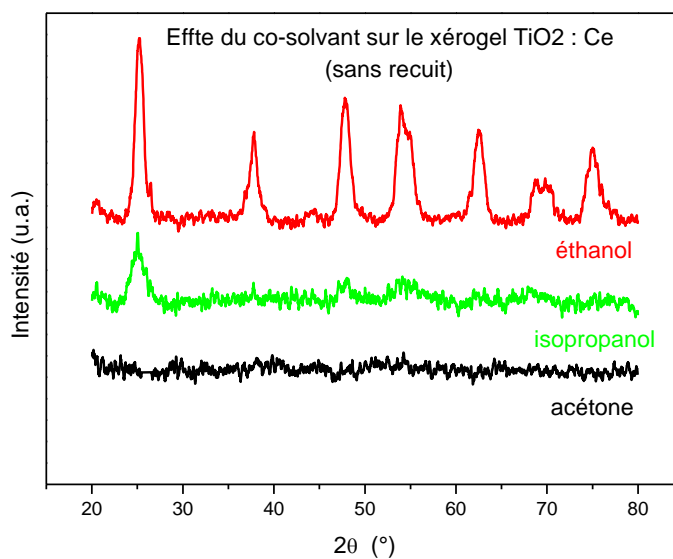
**Tableau IV-7:** Paramètres de maille et diamètre des cristallites de  $\text{TiO}_2 : \text{Ce}$  élaboré dans l'isopropanol.

Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
sans recuit	<b>3,7922</b>	<b>9,5144</b>	<b>5,5</b>
Avec recuit	<b>3,7996</b>	<b>9,5144</b>	<b>9,90</b>

#### IV.1.4 Effet du co-solvant (sans recuit)

Les spectres DRX des xérogels élaborés dans différents co-solvants et n'ayant subi aucun traitement thermique sont représentés sur la figure IV.10. On constate que la nature du co-solvant influence considérablement sur la nucléation de la phase anatase.

Les paramètres de maille et la taille des cristallites des 3 xérogels (sans recuit) sont regroupés dans le tableau IV.8. On constate que les cristallites sont plus grosses dans le xérogel élaboré dans l'éthanol suite à l'apparition à basse température du début de la phase anatase.



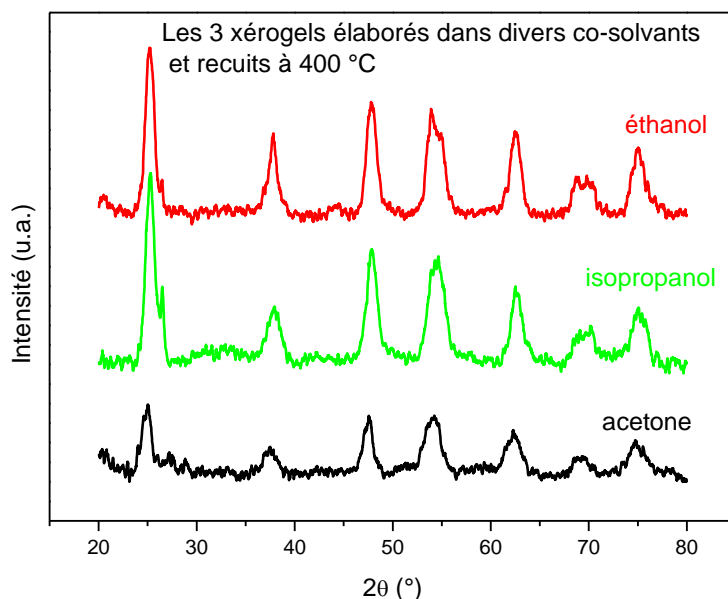
**Figure IV.10.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans divers co-solvants (sans recuit)

**Tableau IV-8 :** Paramètres de maille et tailles des cristallites des xérogels sans recuit élaborés dans divers co-solvants.

Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
Acétone	<b>Amorphe</b>	<b>Amorphe</b>	//
Ethanol	<b>3,7996</b>	<b>9,5144</b>	<b>8,70</b>
isopropanol	<b>3,7922</b>	<b>9,5144</b>	<b>5,5</b>

#### IV.1.5 Effet du co-solvant (avec recuit)

Les spectres DRX des xérogels élaborés dans différents co-solvants et recuits à 400 °C pendant 2 heures sont représentés sur la figura IV.11. Les paramètres de maille et la taille des cristallites des 3 xérogels (avec recuit) sont regroupés dans le tableau IV.9. On constate que les cristallites presque identiques pour les 3 xérogels. Par contre, le volume de la maille est plus grand pour les cristallites élaborées dans l'acétone.



**Figure IV.11.** Diffractogramme des xérogels élaborés dans divers co-solvants (avec recuit)

**Tableau IV-10 :** Paramètres de maille et tailles des cristallites des xérogels sans recuit élaborés dans divers co-solvants.

Echantillon	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
Acétone	<b>3,8199</b>	<b>9,5818</b>	<b>9.50</b>
Ethanol	<b>3,7996</b>	<b>9,5158</b>	<b>9.66</b>
Isopropanol	<b>3,7996</b>	<b>9,5144</b>	<b>9.90</b>

## IV.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

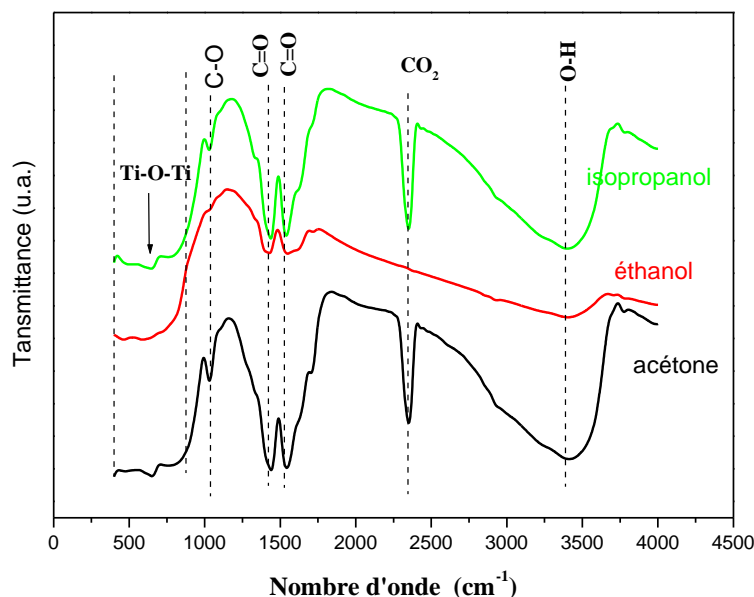
La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infrarouge (IR) du rayonnement. Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y'aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique et chaque fréquence absorbée caractérisés un mode de vibration d'un type de liaison.



Une étude par spectroscopie IR est très importante afin de confirmer la présence des groupements fonctionnels. [34,35]

Les xérogels élaborés dans divers co-solvants et n'ayant subi aucun recuit ont été caractérisés par la spectroscopie IR et dont les spectres sont représentés sur la figure IV.12.



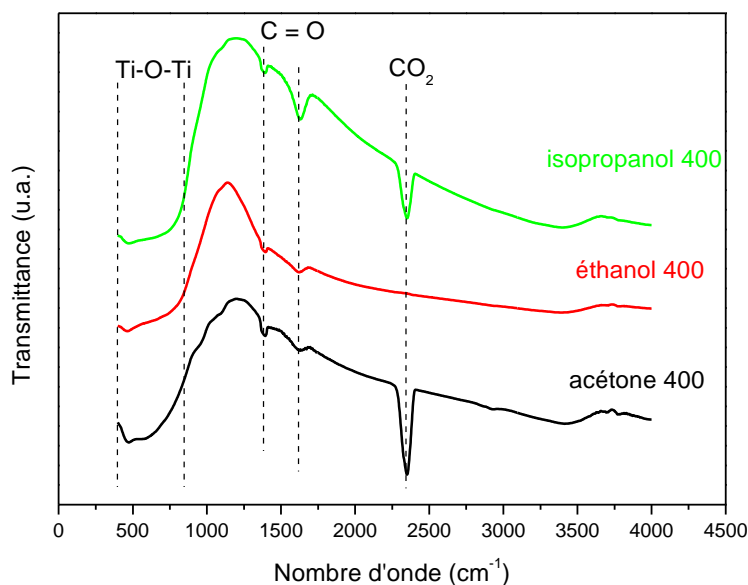
**Figure IV.12** : Spectre IR des xérogels de  $\text{TiO}_2$  : Ce élaborés dans divers co-solvants

On observe dans les 3 spectres la présence d'une bande aux environs de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison O-H due à la présence des molécules d'eau absorbée à la surface du matériau. L'absorption atmosphérique de la molécule  $\text{CO}_2$  est localisée aux alentours de  $2350 \text{ cm}^{-1}$ .

Les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C=O sont observées respectivement aux alentours de  $1455 \text{ cm}^{-1}$  et  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La position exacte des bandes dépend du co-solvant utilisé : Pour la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C=O, elle est observée à  $1440 \text{ cm}^{-1}$  dans l'acétone,  $1429 \text{ cm}^{-1}$  dans l'éthanol et  $1438 \text{ cm}^{-1}$  dans l'isopropanol. Ces bandes sont moins intenses dans le xérogel élaboré dans l'éthanol et plus importantes dans ceux élaborés avec l'acétone et l'isopropanol. Une petite bande est observée dans les xérogels élaborés dans l'acétone et dans l'isopropanol aux environs de  $1020 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O.

Les spectres FTIR ont montré la présence d'une bande d'absorption très intense dans la gamme  $450\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$  due aux différents modes de vibration de la liaison Ti-O-Ti.

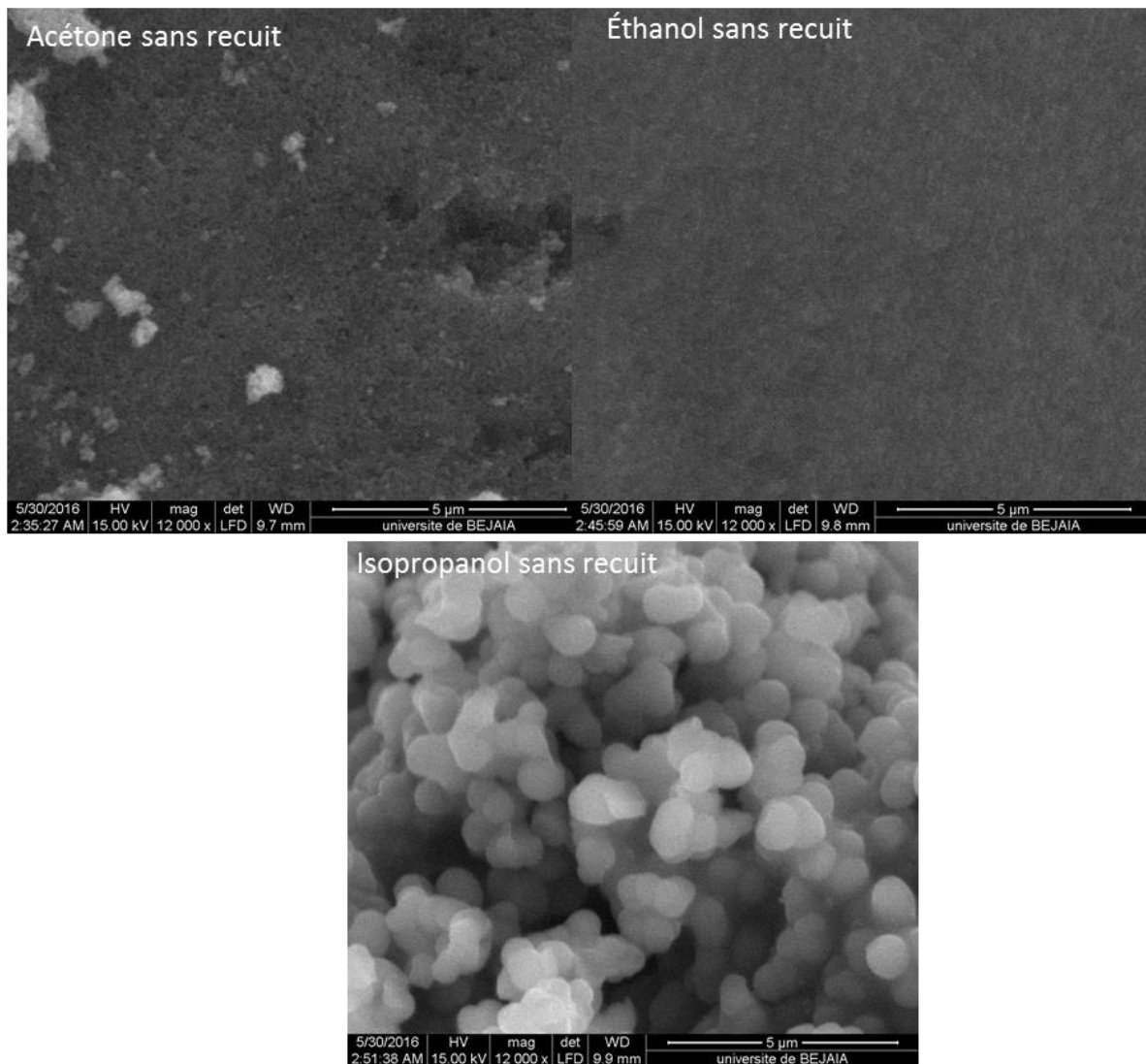
Les spectres IR des xérogels élaborés dans divers co-solvants et recuits à 400 °C pendant 2 heures sont représentés sur la figure IV.13. On remarque la disparition complète ou partielle des bande d'absorption des liaisons C-O ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ), O-H ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) et la diminution de la bande d'absorption du  $\text{CO}_2$  et celles dues à la liaison C=O. Ceci s'explique par la disparition des groupements carbonyles se trouvant dans les xérogels. Le recuit intensifie les bandes caractéristiques de la liaison Ti-O-Ti. [34,35]



**Figure IV.13** : Spectre IR des xérogels de  $\text{TiO}_2 : \text{Ce}$  élaborés dans divers co-solvants avec recuit à 400 °C pendant 2 heures.

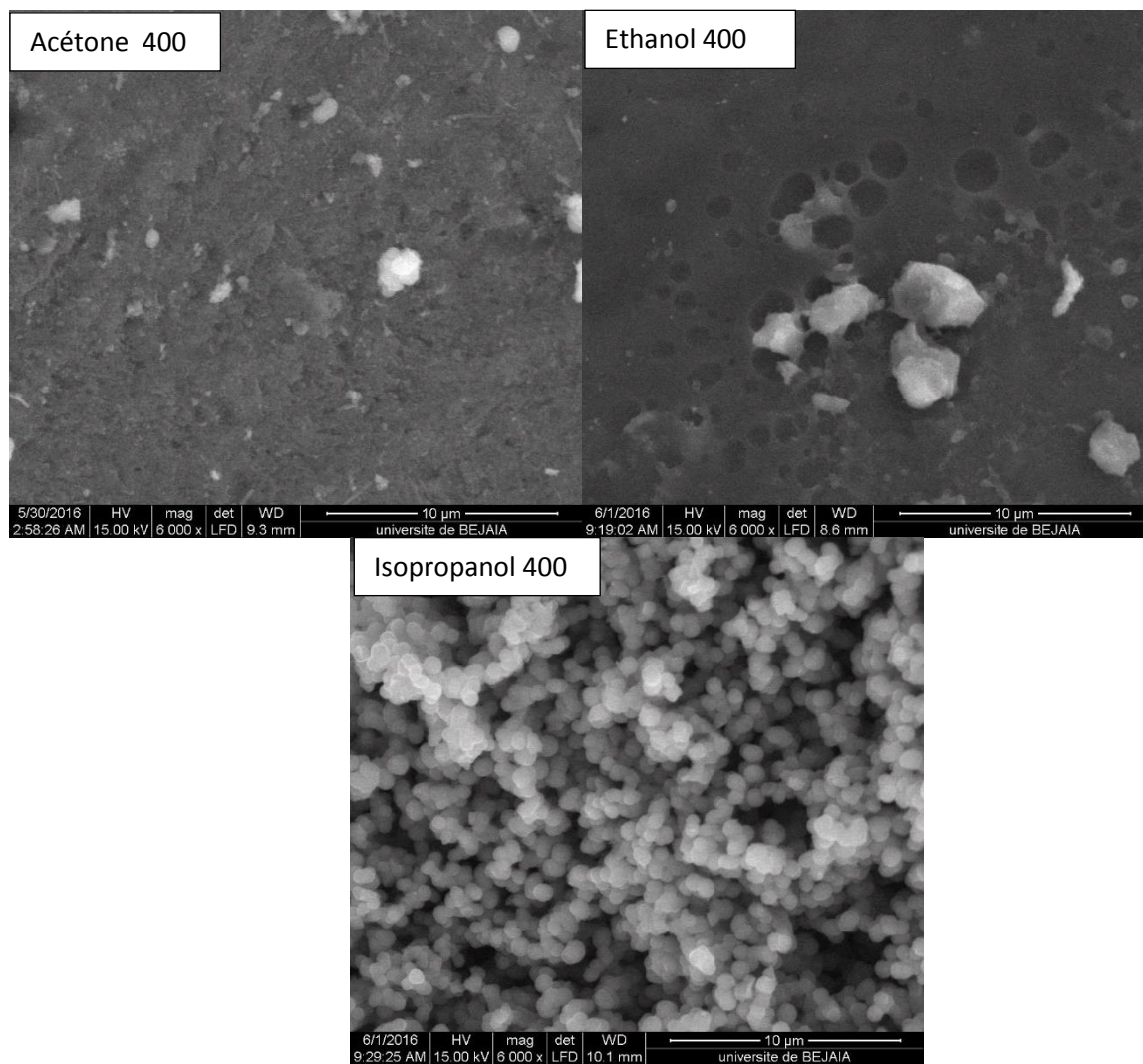
### IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les xérogels de  $\text{TiO}_2$  élaborés dans divers co-solvants et n'ayant subi aucun traitement thermique ont été examinés par la microscopie électronique à balayage (MEB) à fin d'étudier l'effet du co-solvant sur la morphologie des grains des produits obtenus. Les images MEB de ces xérogels sont illustrées sur la figure IV.14. On constate que les grains des xérogels élaborés dans l'acétone et l'éthanol sont formés de particules très petites et plus compactes, donc de faible porosité. Par contre, on observe une individualisation nette des grains constituant le xérogel élaboré dans l'isopropanol qui fait apparaître une importante porosité de l'échantillon. La taille moyenne des grains du xérogel élaboré dans l'isopropanol est comprise entre 600 et 900 nm.



**Figure IV.14.** Images MEB des xérogels élaborés dans divers co-solvants (sans recuit)

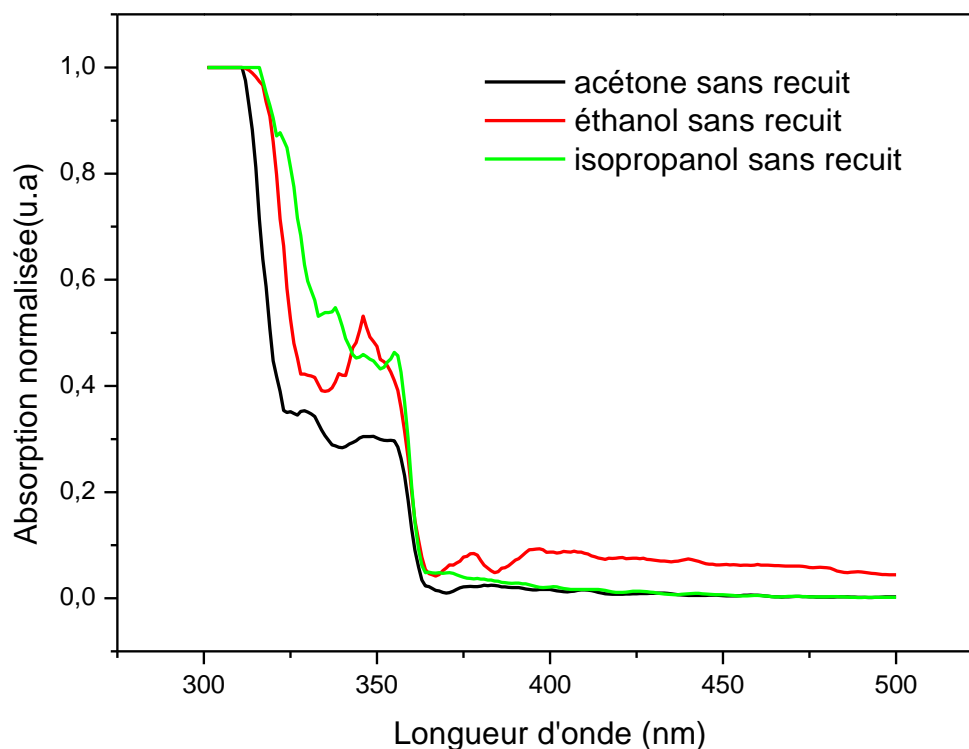
Les xérogels de  $\text{TiO}_2$ : Ce élaborés dans différents co-solvants et recuits à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures ont été aussi analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) pour examiner la morphologie de la surface des grains. Les images MEB de ces xérogels sont représentées sur la figure IV.15. On constate que le xérogel élaboré dans l'acétone et recuit à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures est constitué de « fibres » interconnectées de dimensions et orientations aléatoires. Le xérogel élaboré dans l'éthanol est formé de grains dont la surface est très compacte mais pleine d'empreintes probablement qui sont laissées par des différents réactifs qui n'ont pas réagi durant les processus réactionnels comme le  $\text{CO}_2$ . Les grains formant le xérogel élaboré dans l'isopropanol sont devenus petits par rapport à ceux du non recuit. Le recuit n'a pas modifié la forme des grains mais leurs dimensions.



**Figure IV.15.** Images MEB des xérogels élaborés dans divers co-solvants (avec recuit)

#### IV.4. Spectrophotométrie UV-Visible

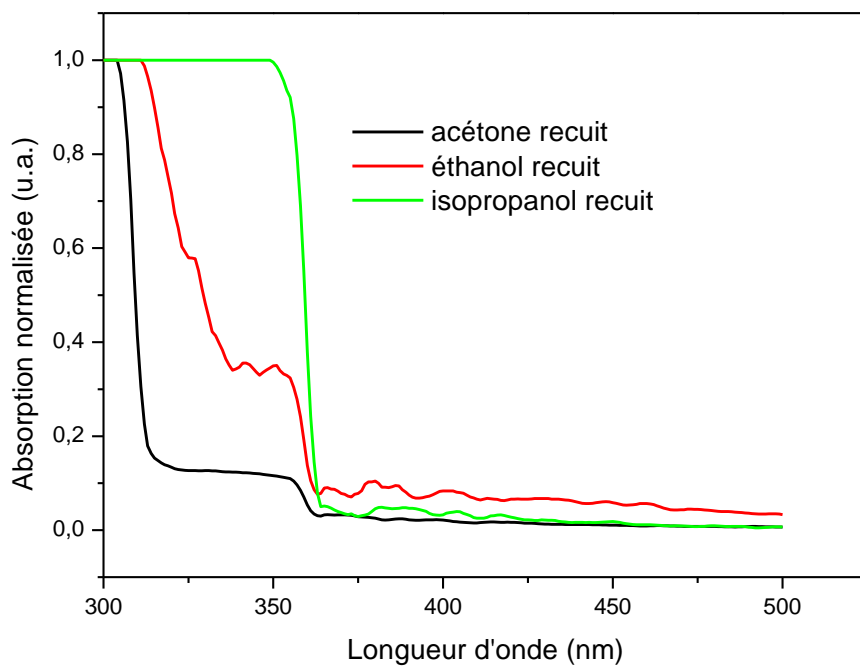
Les produits élaborés dans différents co-solvants n'ayant subi aucun recuit ont fait l'objet d'une analyse par la spectrophotométrie UV-Visible et les spectres d'absorption normalisée sont représentés sur la figure IV.16.



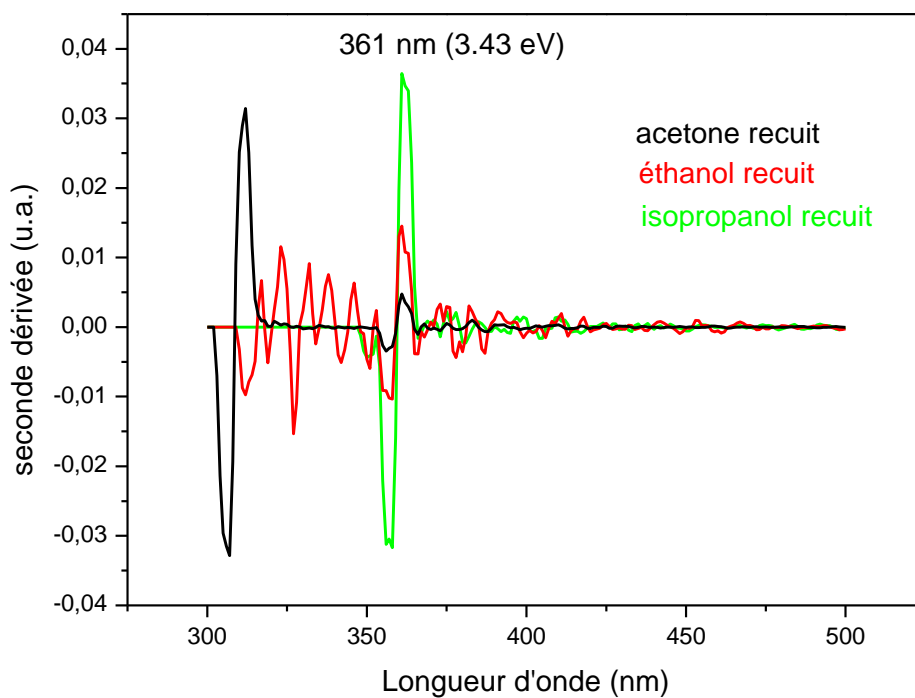
**Figure IV.16.** Courbes d'absorption optique des xérogels élaborés dans divers co-solvants (sans recuit)

Toutes les particules des xérogels commencent à absorber à partir de 350 nm. Celles élaborées dans l'éthanol absorbent plus dans le domaine UV-visible.

Sur la figure IV.17 on représente les courbes d'absorption des xérogels recuits à 400 °C pendant 2 heures. On constate que pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm, les cristallites élaborées dans l'isopropanol sont les plus absorbantes, par contre, pour les longueurs d'onde supérieures, ce sont celles élaborées dans l'éthanol qui le sont. Les gaps optiques, calculés avec la méthode de la seconde dérivée, sont presque identiques. Ce gap est de l'ordre de 3.42 eV. Cette différence, par comparaison au dioxyde de titane massif (3.20 eV), est due à la taille des cristallites.



**Figure IV.17.** Courbes d'absorption optique des xérogels élaborés dans divers co-solvants (avec recuit)



**Figure IV.18.** Gaps optiques des xérogels recuits calculés par la seconde dérivée

# Conclusion Générale

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré des xérogels de TiO<sub>2</sub> dopés avec des atomes de cérium (0.5 % at.) avec un procédé sol-gel suivi d'un séchage partiel à des conditions de températures et de pressions loin du domaine supercritique de 3 co-solvants (acétone, éthanol et isopropanol). Le TTIP (tétra isopropoxide de titane), le méthanol et l'acide acétique ont été utilisés comme précurseurs, solvant et catalyseurs, respectivement. Le nitrate de cérium a été utilisé comme source de l'élément dopant. Les produits sont obtenus à la même température de synthèse (160 °C) mais à des pressions différentes, selon le co-solvant utilisé : 11 bars pour l'acétone, 13 bars pour l'éthanol et 27 bars pour l'isopropanol. Les xérogels ont été ensuite recuits à 400°C dans un four à moufle pendant 2 heures.

Les produits sans et avec recuit ont fait l'objet de caractérisations par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-Visible.

Les résultats DRX ont montré que le xérogel non recuit élaboré dans l'acétone est amorphe. Un début de cristallisation de la phase anatase est observé dans le xérogel élaboré dans l'isopropanol et une formation partielle de cette phase dans celui élaboré avec de l'éthanol. La taille des cristallites est petite (<10 nm) pour tous les xérogels non recuits. Le recuit à 400 °C a augmenté la taille de ces cristallites mais les paramètres de maille sont restés presque inchangés à la température de recuit choisie.

Les images MEB ont montré que les xérogels élaborés dans l'acétone et l'éthanol sont constitués de grains très petits, réguliers et plus compacts. Par contre, ceux élaborés dans l'isopropanol sont gros, sphériques et individualisés, laissant entre eux de grands espaces, synonyme de l'importante porosité de ce xérogel. Le recuit a diminué la taille des grains dans l'isopropanol et a engendré des « empreintes » plus ou moins profondes à la surface des grains du xérogel élaboré dans l'éthanol. Ce résultat peut être la conséquence de l'évaporation de certains groupements carboniques situés à l'intérieur des pores proche de la surface des grains.

Les résultats FTIR ont révélé que le xérogel élaboré dans l'éthanol est plus pur. Le recuit a considérablement diminué les bandes d'absorption assignées aux différentes liaisons chimiques à base de carbone. Les bandes relatives à la liaison Ti-O-Ti sont plus intenses avec le recuit.



## Conclusion générale

---

Les résultats de l'absorption optique ont montré que les particules de TiO<sub>2</sub> élaborées dans l'acétone sont moins absorbantes que les autres. Le gap optique est indépendant du co-solvant utilisé (3.43 eV).

Comme perspectives, il est nécessaire de réaliser d'autres recuits à des températures élevées pour étudier l'effet du co-solvant sur la température de transition de la phase anatase vers le rutil.

# Références Bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] M. M. Rahman, k. Murali Krishna, T. Miki, T. Soga, K. Igarashi, S. Tanemura, et M. Umeno. Investigation of solid state Pb doped TiO<sub>2</sub> solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **48** (1997), 123-130.
- [2] S.H.J. cong. J. K. Kim, SH.Shim BT. Lee, Characterization of SiO<sub>2</sub> anti reflecion coating, *Vacuum* **76** (2004), 117-424
- [3] M. Diverchy, T. Devers, I. Kanté, EL. Allam, V. Fleury ; Elaboration et caractérisation de nanoagrégats métalliques par électrodéposition, *Matériaux*, (2002), 4-10
- [4] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka et S. Sakka. Effects of solvent on properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> coating films. *Thin Solid Film*, **219**(1-2): (1992), 18-23
- [5] A. Fujishima, xintong zhang, and Donald A. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *surface science reports*, **63** (12): (2008), 515-580
- [6] H.Perron, Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO<sub>2</sub> et de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Thèse de doctorat, Paris Sud (Orsay), (2007)
- [7] J. Muscat, V. Swamy et N. M. Harrison. First –principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, **65**: (2002), 224-112.
- [8] R. J. H Clarck. The Chemistry of Titanium and Vanadium. *Elsevier New York*, **163** (1968), 194
- [9] S.Vives et C. Meunier. Influence of the synthesis route on sol-gel SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (1: 1) xérogels and powders. *Ceramics International*, **34** (1) (2008), 37-44.
- [10] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, k. kaneko et M. Tanemura. Heating sol-gel template process for the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods with rutile and anatase structure. *Applied surface Science*, **238** (1-4): (2004), 175-179.
- [11] C. F. Zhao, B. Y. Hongyun, J.J Zhang et Yanchao. Anatase grain loaded brookite nanoflower hybrid with superior photocatalytic activity for organic degradation. *Colloids and Engineering Aspects*, **402** (2012), 66-71.
- [12] M. Carrier, N, Perol, J-M Hermann, C. Bordes, S, Horikoshi, J. O. Paise, R. Boudot, C. Guillard, *Applied catalysis B: Environmental* **65** (2006), 11

## Références bibliographiques

- [13] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J-M Hermann, *Materials Research Bulletin* **14645** (2004), 827–835
- [14] A. Fernandez, G. Lassaleta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipe, J-M. Hermann, H-Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Applied Catalysis B: Environmental* **7**(1995), 1-2
- [15] I. Golecki, C. Jaccard, *Materials Science and Engineering. Journal of Physics C: Solid State Physics*, **11** (1997), 20
- [16] C. SARANTOPOULOS, Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux. Thèse doctorat, université de Toulouse, France (2007).
- [17] D. M. BLAK, P. C. Maness, Z. Huang, W. A. Jacoby, application of the photocatalysis of water at semi-conductor electrode. *Nature* **238** (1972), 37-38
- [28] les cellules Gratzel : l'avenir de la filière photovoltaïque. *ENSTA*, Paris Tech - promotion, 2011
- [19] B.O' Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> film. *Nature* **753** (1991), 737-740
- [20] S. Pugh "some characteristic of pigments that affect the kinetics of prints made from water – based liquid ink formulations". *Dyes and pigments*, **55** (2002), 2-3
- [21] Ambrus, Z, Balaz, N, Alapi, T, Wittman, N, et al., *Applied Catalysis B : Environnementale*; **81** (2008), 27-37
- [22] Yamashina, H, Harada, M, Misaka, J, Takeuchi, M. M, et al, *J. Synchrotron Radiat*, **569** (2001), 8
- [23] T. Sato, K. Miura, N. Ishino, Y. Ohtera, T. Tamamura et S. Kawakami. Photonic crystals for the visible range fabricated by autocloning technique and their application. *Optical and Quantum Electronics*, **34**(1-3) (2002), 63-70
- [24] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al; *Science Toxique*, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds **5528** (2001), 269-271
- [25] Morikawa, T. Asahi, R, Ohwaki, T, Aoki, K. et al. *Japanese journal of applied physics part 2 letters*. 2001; 40 (6A), 561-563

## Références bibliographiques

- [26] Chabha Ben Mouhoub. Elaboration électrochimique de matériaux composite à base de film de propyrrole et de nanoparticules d'oxyde de cérium (PPY/CeO<sub>2</sub>) application à la protection du fer, thèse doctorat, Université M.MAMMERY, Tizi-ouzou, Algérie.
- [27] F. Aoujit -synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels a base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, thèse magister, université de boumerdes, Algérie (2008).
- [28] K. Mouhli et K. Taraft –Elaboration des couche minces de ZnO : Al par le procédé sol-gel, mémoire DEUA, université de Bejaia, Algerie (2010).
- [29] K. Raulin-Woxnica, étude de dopage par des ions actifs et des nanoparticules semi-conductrices de matériaux pour sol-gel l'optique .Interaction dopant –matrice croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser, thèse doctorat, universite de science de technologie de Lille, France (2008).
- [30] K.T. RamaKrisha Reddy, T.B.S. Reddy, Forbes et R.W.Miles-In vitro mechanistic differences in benzo pyrene-DNA adduct formation using fishlver and mussel digestive gland microsomal activating systems. *Surface and Coatings Technology*, **160** (2002), 151-152
- [31] M. MEDDOURI, Synthèse par le procédé sol –gel modifie agrégats nanométrique de ZnO pur et dopé Ce : étude des propriétés structurales et optique, Thèse Doctorat, université de Bejaia, Algérie (2015).
- [32] S. Chelbi, L. Hammiche, D. Djouadi, A. Chelouche. Caractérisation structurale et optique de l'aérogel de TiO<sub>2</sub> élaboré dans l'éthanol supercritique ,Vol.2 ,N°2( 2015 ) 69-73.
- [33] Richard Giasson, Spectroscopie Infrarouge, CHM 1302