



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^r AISSANI Kouçaila Skandar
- M^r MERABET Sannel

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Synthèse et caractérisations structurales et optiques des aérogels de TiO₂ pur et dopé avec l'euporium (0.5% et 1%)

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r Sifaoui Hocine	Sciences Exactes	Examineur
M ^{me} Meddouri Malaaz	Sciences Exactes	Examineur
M ^r Djouadi Djamel	Technologie	Encadrant

2020-2021

Remerciement

*N*ous tenons à remercier dans un premier temps, Mr Djouadi Djamel et Mr Chelbi pour leurs patiences, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion. Je les remercie de nous avoir encadrés, orientés et aidés.

*N*ous adressons nos sincères remerciements à nos parents qui nous ont toujours soutenus et aidés par leur encouragement, leur patience, leurs conseils et leur éducation. Sans oublier nos frères et sœurs qui ont toujours été à nos côtés. Ainsi qu'à nos chers amis qui nous ont toujours écoutés et aidés et corrigés.

*N*ous adressons également un grand merci pour les professeurs qui ont accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

*A*tous ces intervenants, nous présentons nos remerciements, notre respect et notre gratitude.

Dédicace

A mes parents qui ont tout donné pour que je puisse un jour être là où je suis aujourd'hui, ceux qui m'ont toujours épaulé et qui ont fait passer mon bonheur avant le leur, je leur dédie ce travail pour leur exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude et l'amour que je leur porte.

A ma sœur Sabrina et mon frère Yudas et particulièrement à ma sœur Imene, qui m'ont soutenue et m'ont poussé vers le haut et mon beaucoup aidé jusqu'au bout, je vous souhaite une grande réussite ainsi que la réalisation de tous vos projets.

A mon cher promoteur qui a été d'un soutien et d'une aide plus que précieuse. Ainsi, que sa patience et merveilleux conseil et à sa bienveillance à notre égard et qui a sus nous guider.

A tout le personnel du laboratoire génie de l'environnement qui ont sus avec leurs bienveillances et gentillesse nous aidé et guidé.

A mon très cher binôme Merabet Sannel avec qui on a partagé des moments inoubliables et uniques.

Je remercie ma chère sœur Imene et mon petit frère Yudas ainsi que son n'ami islam qui mon beaucoup aidé et en sacrifier de leur temps, merci a vous.

Un grand merci à tous mes enseignants et camarades, je n'oublierai jamais les précieux moments passés avec vous et à vos merveilleux enseignements.

Fissani kouçaila skandar

Dédicace

Après plusieurs années d'études et de formation, on termine par la constitution de ce modeste travail, que je dédie :

À la mémoire de mes grands-parents (Merabet Ahmed et Hadjara youcef).

À mes chères parent, à qui je dois un amour profond pour leur soutien permanent, leur bonté, leur aide, leur amour et leur compréhension, que dieu tout puissant les protège et les garde.

À mes frères (yassine, yanis, walisse, fazil et djallel), à ma petite et unique sœur Nahida, et à mes belles soeurs Kenza et Hassiba et mes chers neveux (Yohan et Massyl) et ma petite nièce Darine.

À mon binome Aissani kouçaila skandar.

À tous mes amis et camarades.

Et à tous ceux qui me connaissent et qui m'ont beaucoup soutenu au fil des années

Et en fin À tous qui m'ont soutenu et encouragé de près ou de loin.

Merabet Sannel

Table des Matières

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations

Introduction générale.....	1
Chapitre I : étude 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	5
I.3. Propriétés structurales du TiO_2	5
I.4. Propriétés électroniques et optiques.....	8
I.5. Optimisation des propriétés du dioxyde de titane par dopage.....	10
I.6. Application du TiO_2	11
I.7. Les méthodes de synthèse.....	12
I.7.1. La pyrolyse laser.....	12
I.7.2. Electrodeposition et oxydation directe du titane.....	12
I.7.3. Méthode de mécanosynthèse et de synthèse mécano-chimique.....	12
I.7.4. La CVD (Dépôt chimique en phase vapeur).....	12
I.7.5. La combustion.....	12
I.7.6. Méthode hydrothermale et solvothermale.....	12
I.7.7. La PVD (Dépôt physique en phase vapeur).....	13
I.7.8. Méthode Sol-Gel.....	13
I.7.8.1. Le procédé sol-gel.....	13
a. Historique.....	13
b. Définition générale.....	14
c. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol gel.....	15
c. 1. Hydrolyse.....	15
c. 2. L'alcoxolation.....	16
c. 3. L'alcoolation.....	16
c. 4. L'olation.....	16
d. La gélification (transition sol-gel).....	17
e. Le Séchage.....	18
e. 1. Séchage évaporatif (conventionnel).....	18
e. 2. Séchage supercritique.....	18

e.3. Différence entre les deux voies de séchage.....	19
f. Matériau final.....	19
f. 1. Les poudres.....	19
g. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel.....	20
I.8. Les Terres rares.....	21
I.8.1. Historique.....	21
I.8.2. Généralités.....	21
I.8.3. Europium.....	23
Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisation.....	25
II.1. Procédures expérimental.....	25
II.1.1. Produits chimiques et matériels utilisés.....	25
II.1.1.1. Produits chimiques utilisés.....	25
II.1.1.2. Matériels utilisés.....	27
a. Verreries utilisées.....	27
b. Appareillages utilisés.....	27
b.1. Autoclave.....	28
II.2. Protocole expérimental.....	31
II.2.1. Elaboration du TiO ₂ pur.....	31
II.2.2. Elaboration du TiO ₂ dopé.....	32
II.2.3. Vitesse de chauffage du four et pression atteinte.....	32
II.3. Techniques de caractérisation.....	33
II.3.1. Diffraction de rayon X (DRX).....	33
II.3.1.1. Principe de la diffraction de rayon X.....	34
II.3.1.2. Modèle d'appareillage utilisé pour la DRX.....	35
II.3.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	35
II.3.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	35
II.3.2.2. Réflectance totale atténuée.....	36
a. Principe de la réflectance totale atténuée.....	37
II.3.3. Caractérisation par UV-Visible.....	38
II.3.3.1. Détermination du gap.....	39
II.3.4. Photoluminescence.....	39
II.3.4.1. Principe.....	39
II.4. Conclusion.....	40
Chapitre III : Propriétés structurales et optiques des aérogels TiO₂ pur et dopés Eu.....	41
III.1. Propriétés structurales.....	41
III.2. Propriétés infrarouges (ATR).....	45
III.3. Propriétés optiques (UV-Visible).....	46

III.4. Propriétés de luminescence (PL).....	48
III.5. Conclusion.....	49
Conclusion générale.....	50
Références Bibliographiques.....	51

Liste des Figures

Chapitre I : Étude bibliographique sur le dioxyde de titane

Figure I.1 :	Minerai d'ilménite.....	3
Figure I.2 :	Octaèdre [TiO ₆] ou motif de base des variétés allotropiques de TiO ₂	6
Figure I.3 :	Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane : (a, b) Anatase (c, d) Rutile (e, f) Brookite.....	7
Figure I.4 :	Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c).....	9
Figure I.5 :	Absorption du dioxyde de titane dans les domaines Visible et UV.....	9
Figure I.6 :	Structure de bande et du dopage anionique et cationique du TiO ₂	10
Figure I.7 :	Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques M(OR) _n	15
Figure I.8 :	Mécanisme d'alcoolation des alkoxydes métalliques M(OR) _n	16
Figure I.9 :	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.....	17
Figure I.10 :	Développement de matériaux de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage.....	19
Figure I.11 :	Tableau périodique des éléments de terre rare.....	22
Figure I.12 :	Europium sous forme de lingot pur à 99,998%.....	23

Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisation

Figure II.1 :	Balance analytique KERN modèle ABJ 320-4NM.....	27
Figure II.2 :	Étuve universelle UN55.....	27
Figure II.3 :	Agitateur magnétique B BUNSEN.....	28
Figure II.4 :	Autoclave système de réacteur sous pression série 4571 en configuration chariot utilisé dans notre travail.....	29
Figure II.5 :	Schéma comportant certaines pièces d'une cuve de réaction.....	29

Figure II.6 :	Variations des paramètres P et T dans l'autoclave ($T= f(t)$, $P=f(t)$ et $P=f(T)$)...	33
Figure II.7 :	Principe de Bragg avec le déphasage qui apparaît (à gauche) et un type de diffractogramme de TiO_2 (Rutile et Anatase) (à droite).....	34
Figure II.8 :	Diffractomètre de marque et modèle Rigaku mini Flex utilisé dans notre étude.....	35
Figure II.9 :	Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR.....	36
Figure II.10 :	Spectroscopie Infrarouge (ATR) utilisé.....	37
Figure II.11 :	Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau.....	38
Figure II.12 :	Spectroscopie UV-visible utilisé.....	38
Figure II.13 :	Détermination du gap optique à partir de l'absorbance.....	39
Figure II.14 :	Spectroscopie de photoluminescence utilisé.....	40

Chapitre III : Propriétés structurales et optiques des aérogels

TiO_2 pur et dopés Eu

Figure III.1 :	Diffractogrammes bruts des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.....	41
Figure III.2 :	Diffractogrammes traités des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.....	42
Figure III.3 :	Pics (101) de l'anatase et (110) du rutile.....	42
Figure III.4 :	Spectres infrarouges (ATR) des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.....	45
Figure III.5 :	Spectres d'absorption (UV-Visible) des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.....	46
Figure III.6 :	Détermination du gap optique à partir des spectres d'absorption.....	47
Figure III.7 :	Spectres de photoluminescence (PL) des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.....	48

Liste des Tableaux

Chapitre I : Étude bibliographique sur le dioxyde de titane

Tableau I.1 :	Certaines propriétés du rutile, anatase et de la brookite.....	08
Tableau I.2 :	Quelques caractéristiques physico-chimiques de la Terres Rares « Europium »	24

Chapitre II : Procédures expérimentales et techniques de caractérisation

Tableau II.1 :	Produits utilisés durant la synthèse des échantillons de dioxyde de titane ainsi que de leurs rôles dans le processus de synthèse.....	25
Tableau II.2 :	Certaines propriétés physico-chimiques des produits utilisés durant la synthèse	26
Tableau II.3 :	Caractéristiques techniques et spécifications du modèle de Réacteur série 4571	30
Tableau II.4 :	Evolutions de T et P en fonction du temps pour le TiO ₂ pur	32

Chapitre III : Propriétés structurales et optiques des aérogels TiO₂ pur et dopés Eu

Tableau III.1 :	Paramètres de maille (<i>a</i> et <i>c</i>) et taille moyenne des cristallites (<i>D</i>) des nanostructures de TiO ₂	43
------------------------	--	----

Liste des Abréviations

TiO ₂	Dioxyde de titane
FeTiO ₃	Ilménite
CO ₂	Dioxyde de carbone
YVO ₄	Vanadate d'yttrium
SrAl ₂ O ₄	L'aluminate de strontium
SrGa ₂ S ₄	Thiogallate de strontium
H ₂ O	L'eau
SiO ₂	Dioxyde de silicium
Y	Yttrium
Ti	Titane
Sc	Scandium
Eu	Europium
Al	Aluminium
Cu	Cuivre
Sm	Samarium
Ce	Cérium
Pr	Praséodyme
Tb	Terbium
Xe	Xénon
M-OH	Hydroxyde (base hydroxylée)
M(OR) _n	Alcoxydes métalliques
ROH	Alcools
g.cm ⁻³	Gramme par centimètre cube
g/mol	Gramme par mole
nm	Nanomètre soit 10 ⁻⁹ mètre
Å	Ångström soit 10 ⁻¹⁰ mètre
Å ³	Ångström cubique soit 1,0 × 10 ⁻³⁰ m ³
pm	Picomètre soit 10 ⁻¹² m
GPa	Gigapascal soit 10 ⁹ Pascal (unité de pression ou de contrainte)
échelle Mohs	Echelle pour mesurer la résistance et la dureté des minéraux

eV	Electron-volt
°C	Degré Celsius
λ	Longueur d'onde
E_g	Energie de gap (énergie de la bande interdite)
UV	Ultraviolet
PV	Photovoltaïque
sol-gel	Solution-Gélification
CVD	Chemical vapor deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
PVD	Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)
Z	Numéro atomique
PW6	Pigment White 6
batteries NiMH	Batteries Nickel Metal Hydride
€	Euros (la monnaie unique de l'union économique et monétaire, formée au sein de l'Union européenne)
T	Température
P	Pression
min	Minute
bars	Unité de pression (1bar = 10^5 Pa)
DRX	Diffraction des rayons x
FTIR	Fourier Transform Infrared spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
ATR	Attenuated Total Reflectance (réflectance totale atténuée)
PL	Photoluminescence
W	Watt unité internationale de puissance ou de flux énergétique (dont le flux thermique). Un watt équivaut à un joule par seconde
kV	Kilovolt unité de mesure de force électromotrice (tension électrique) du système international (SI), valant 10 volts
mA	Unité de mesure d'intensité du courant électrique du système international (SI), valant 10^{-3} ampère
D	Taille moyenne des cristallites en « nm » ou « Å »
β	Largeur à mi-hauteur du pic exprimée en radians
θ	Position angulaire du pic de diffraction
a, b, c	Paramètres de maille en « nm » ou « Å »

d_{hkl}

Distance interréticulaire

(hkl)

Indices de miller

Introduction

Générale

Introduction générale

Les poudres sont utilisées dans de nombreux domaines d'activité et leur emploi nécessite un développement de procédés toujours plus performants. Elles ont été élaborées par plusieurs techniques, mais les propriétés requises nécessitent des améliorations pour atteindre les objectifs attendus.

Dans la famille des oxydes métalliques, les semi-conducteurs à large bande interdite ont fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, aux égards à leurs remarquables propriétés, optiques et électriques notamment. Le dioxyde de titane, qui fait partie de ces matériaux, a fait l'objet de ce travail de projet de fin d'études. Ses propriétés lui permettent en effet d'être appliqué dans des domaines très variés.

Notre travail consistera à l'élaboration des poudres de l'oxyde métallique TiO_2 par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques d'un solvant (isopropanol). Cette voie de synthèse offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grande homogénéité et pureté.

L'objectif de notre travail consiste en lui-même à l'élaboration d'aérogels de dioxyde de titane pur et dopé dans les conditions supercritiques de l'isopropanol ainsi que d'étudier leurs propriétés structurales et optiques. Les effets du dopage sur ces caractéristiques seront aussi à élucider.

En plus de l'introduction, de la conclusion et des références, le présent manuscrit est présenté sous forme de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de titane, de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, ses caractéristiques électroniques et optiques, l'optimisation de ses propriétés par le dopage, ses applications, les différentes méthodes qui permettant sa synthèse et accordons une attention particulière au procédé sol-gel. Enfin, nous terminons ce chapitre par la présentation des terres rares et de l'euporium particulièrement.

Dans le deuxième chapitre « Procédures expérimentales et techniques de caractérisation » on présente le protocole expérimental suivi durant l'élaboration de nos échantillons ainsi que les principaux appareillages et techniques de caractérisation utilisés.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous regroupons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus des différentes techniques de caractérisation utilisées, relatifs aux échantillons élaborés durant notre étude ainsi leurs interprétations scientifiques.

Chapitre I :
étude bibliographique
sur le dioxyde de
titane

I. étude bibliographique sur le dioxyde de titane

I.1. Historique du dioxyde de titane

Le TiO_2 ou dioxyde de titane fut découvert en Angleterre en 1791, par l'ecclésiastique et minéralogiste britannique William Gregor. En analysant des sables de la rivière Helford à Mannaccan, il a détecté un nouvel élément dans l'ilménite (minerai contenant du fer [FeTiO_3]) (figure I.1), qu'il nomma du nom de Menachite.

Quatre ans plus tard, en 1795, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth identifia le même élément, mais cette fois-ci dans un minerai de rutile et lui donna le nom Titanium d'après le mythe des Titans de la mythologie grecque. Mais ce qu'il identifia comme du titane était en fait le dioxyde de titane TiO_2 (corrigé quelques années plus tard). Finalement, il a été précisé que Gregor a fait la découverte en premier. Gregor a donc été crédité de la découverte, mais l'élément a gardé le nom choisi par Klaproth.



Figure I.1 : Minerai d'ilménite [1].

Bien que connu comme pigment, le TiO_2 était aussi utilisé à la fin du XVIII^e siècle comme agent opacifiant et additif, sur les vernis et produits vitrés pour augmenter la résistance aux acides. La découverte des propriétés pigmentaires, du dioxyde de titane date de 1821. Elle a d'abord été utilisée à des fins artistiques sous la forme de composite [2].

C'est en 1910, que M.A. Hunter met au point une méthode de production du TiO_2 pur, puis en 1916 a eu lieu sa première utilisation comme pigment blanc dans le bâtiment. Mais c'est seulement en 1921 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures [3]. Son utilisation s'étend par la suite à différentes industries comme le textile, l'alimentaire, et le cosmétique.

C'est en 1929 qu'a été découverte la propriété photocatalytique du TiO_2 , après observation d'une décoloration des murs à la surface des bâtiments recouverts de pigments de dioxyde de titane à la suite d'une longue exposition au soleil, et ce n'est qu'entre 1932-1934 qu'a été publié un document décrivant cette propriété, et en 1938 la communauté scientifique considéra l'information comme fiable. Le terme « photocatalyseur » quant à lui n'a été utilisé qu'en 1956 [3].

En 1972, Fujishima et al. [4] ont mis en évidence le phénomène de dissociation des molécules d'eau au contact d'une électrode en TiO_2 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'application, qui est l'utilisation de TiO_2 pour la photodégradation 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 photoactif, donnant ainsi naissance à bien d'autres applications, telles que la production d'hydrogène ou d'énergie électrique dans les panneaux solaires [5]. 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.

I.2. Généralités sur le dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane est une molécule composée d'atomes d'oxygène et de titane de formule TiO_2 . 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 élevé. Il est chimiquement et biologiquement inerte, stable et résistant à la corrosion. C'est un matériau de faible toxicité, biocompatible, et d'un fort pouvoir oxydant, de couleur blanche et inodore. Il est insoluble dans l'eau et se présente généralement sous forme de particules. En outre, la poudre de TiO_2 possède un caractère hydrophile [6,7].

Le dioxyde de titane est abondant sur Terre sous forme d'ilménite (oxyde de titane et de fer) et de rutile. Il est obtenu par traitement du minerai ilménite par le procédé sulfate directement ou par le procédé au chlore (pour les minerais, rutile) qui sont des procédés assez simples [8].

Ce dernier est un matériau bon marché, qui présente de nombreux avantages et certaines propriétés optiques, électroniques et physicochimiques qui le rendent approprié pour une large gamme d'applications [9]. Parmi les applications du dioxyde de titane, on peut le trouver comme : pigment blanc commercial dans les peintures ; ou colorant dans les cosmétiques et les aliments (colorant E-171) ; mais aussi comme détecteur d'explosif [10] ; et dans les batteries [11] ; et les cellules photovoltaïque (PV) [12] ; pour la dégradation de polluants en phase gazeuse [13] ou liquide [14] ; la conversion du CO_2 [15] ; pour les surfaces autonettoyantes [16] ou antibuées [17] ; et bien sûr pour la production d'hydrogène par photocatalyse [18] ou photoélectrochimie [19] ; il est aussi utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux [20].

I.3. Propriétés structurales du TiO_2

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques, dont onze variétés allotropiques sont connues actuellement. Nous avons sept phases stables aux basses températures et basses pressions (la Hollandite, la ramsdellite, l'anatase, la brookite, le rutile, et la columbite dont l'isotype est TiO_2 [B]), et quatre phases stables aux hautes pressions (la Baddeleyite [TiO_2 -III], TiO_2 type OI, TiO_2 type OII [Cotunnite] et c- TiO_2 de type CaF_2) [21,22]. Des différentes formes allotropiques du dioxyde de titane, nous nous intéresserons aux trois phases principales les plus abondantes que sont l'anatase, le rutile et la brookite. Certaines

caractéristiques cristallographiques et propriétés physiques des trois principales phases du dioxyde de titane sont rassemblées dans le Tableau I.1.

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 plus ou moins distordue [5].

La maille élémentaire est constituée par un enchainement des octaèdres $[\text{TiO}_6]$. Ces octaèdres s'enchaînent en partageant souvent des sommets, rarement des arêtes et jamais une face et ce à l'image de tous les matériaux aluminosilicates. Les distances des liaisons chimiques $[\text{Ti-O}]$ sont caractéristiques de chaque phase [5]. Chaque structure cristallographique diffère par l'enchainement et le compactage des octaèdres. La figure I.2 schématise le motif de base des différentes formes allotropiques de TiO_2 .

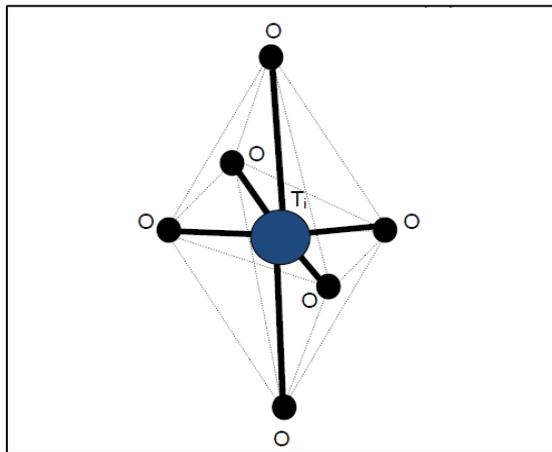


Figure I.2 : Octaèdre $[\text{TiO}_6]$ ou motif de base des variétés allotropiques de TiO_2 [23].

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

Le Rutile

Le nom rutile dérive du latin « rutilus », rouge, en référence à sa couleur rouge profond observée dans quelques spécimens par lumière transmise [24]. La structure élémentaire du rutile est tétragonale ou quadratique. Dans le cas du rutile, les octaèdres partagent chacun 2 arêtes (dans le plan (001)) et 8 sommets entre eux. La chaîne d'octaèdres du rutile est alignée parallèlement à l'axe c (vertical) [25].

L'Anatase

Le mot dérive du grec « ana » = étiré — « anatisis » = allongement (pour les cristaux octaédriques allongés) [24]. Les cristaux sont de forme allongée souvent bipyramidale. Ils sont de couleur gris-noir, ils peuvent être transparents. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible [26]. La structure élémentaire de l'anatase est tétragonale ou quadratique. Dans le cas de l'anatase, chaque octaèdre partage 4 arêtes avec ses voisins. L'enchaînement des octaèdres pour l'anatase suit la direction perpendiculaire à l'axe c [25].

La Brookite

De structure élémentaire orthorhombique. Les cristaux de brookite sont tubulaires, allongés et striés. Dans le cas de la brookite, chaque octaèdre partage 3 arêtes avec les autres octaèdres [27]. La brookite possède la même composition chimique que le rutile et l'anatase, mais diffère par le système dans lequel elle se cristallise [24].

La figure I.3 ci-dessous représente les mailles élémentaires ainsi que l'empilement des Octaèdres pour chacune des trois phases anatase, rutile et brookite.

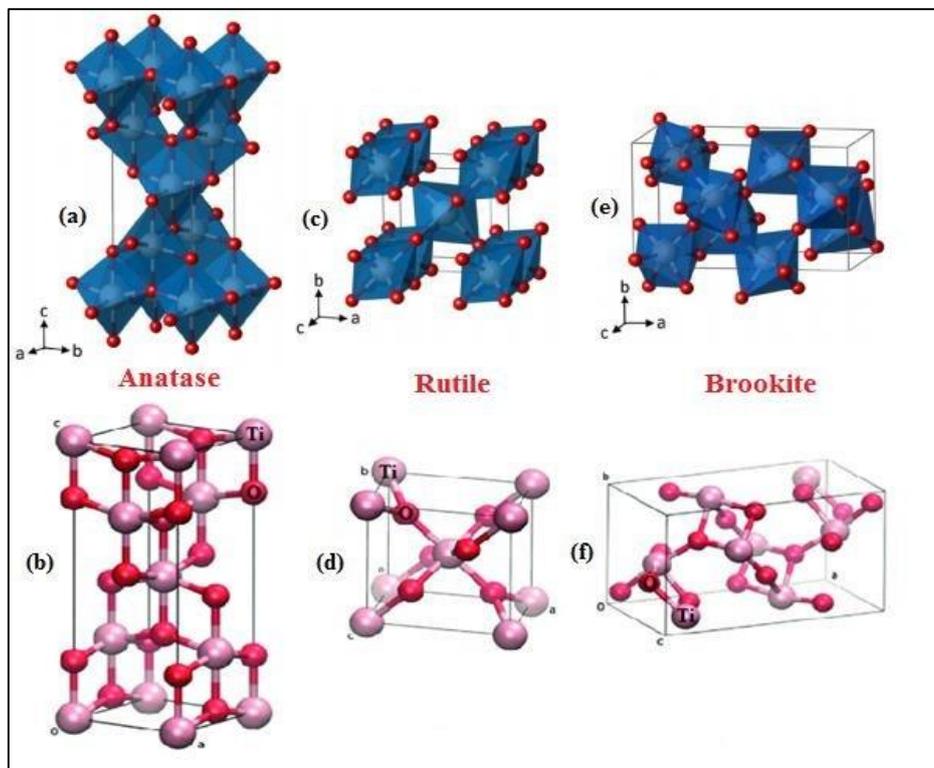


Figure I.3 : Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane : (a, b) Anatase (c, d) Rutile (e, f) Brookite [28,29].

Tableau I.1 : Certaines propriétés du rutile, anatase et de la brookite.

Propriétés		Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin		Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe d'espace		P42/mnm	I41/amd	Pbca
Symétrie		D _{4h} ¹⁹	D _{4h} ¹⁴	D _{2h} ¹⁵
Paramètres de maille [31].	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) [31].		62,44	135,54	256,84
Ordre de la maille		2	4	8
Compacité [32].		0,705	0,645	0,655
Masse volumique (g.cm ⁻³) [32].		4,24 g.cm ⁻³	3,89 g.cm ⁻³	4,12 g.cm ⁻³
Liaison Ti-O (nm) [32].		1,950 – 1,990	1,93 – 1,98	1,860 – 2,04
Energie de gap (eV) [30].		3,0 ($\lambda < 414$ nm)	3,2 ($\lambda < 390$ nm)	3,10
Indice de réfraction [33].		2,605	2,561	2,581
Densité (g/cm ³) [30].		4,13	3,79	3,99
Température de fusion (°C) [24].		1843	1843	1830 – 1850
Dureté (échelle Mohs) [24].		7,0 – 7,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0

I.4. Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés électroniques du dioxyde de titane varient selon le polymorphe étudié. On peut voir les états électroniques des motifs TiO₆ comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base TiO₆. Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour. La figure I.4 présente les structures de bandes des trois polymorphes principaux les plus stables du TiO₂ [33].

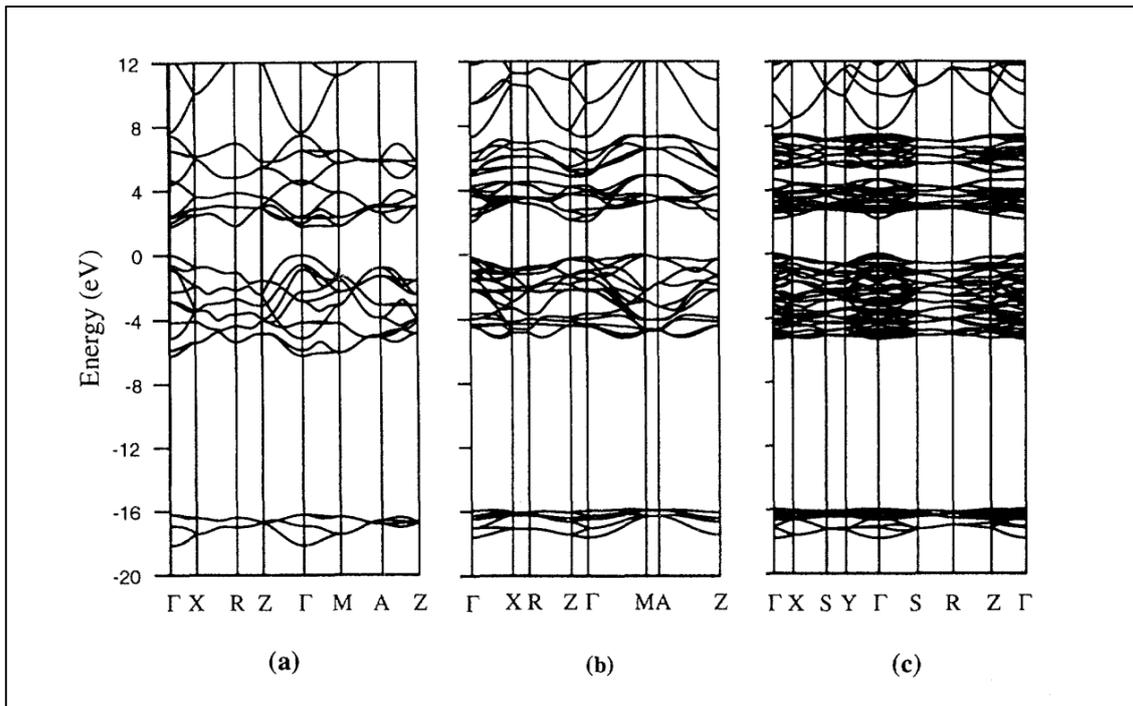


Figure I.4 : Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) [33].

Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Les gaps du rutile, de l'anatase et de la brookite sont donc indirects. Les valeurs de gap de ces trois phases (Tableau I.1) donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (Figure I.5).

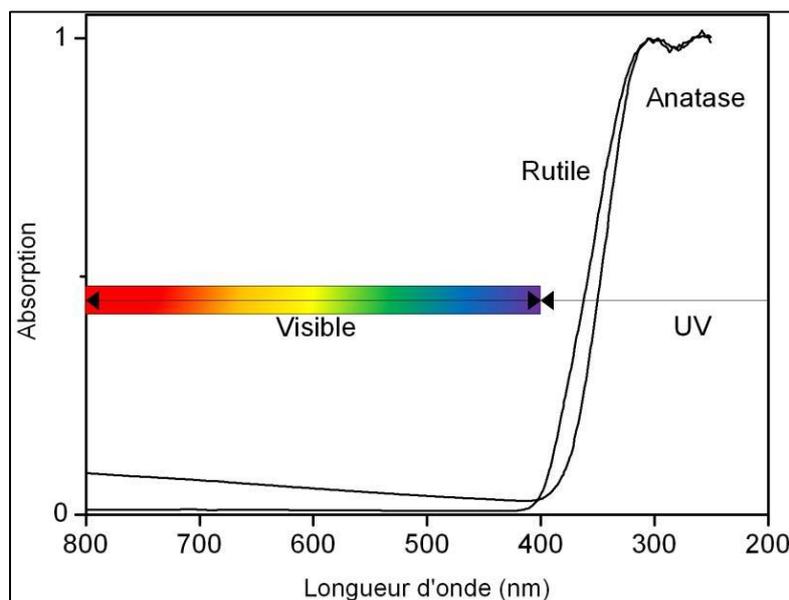


Figure I.5 : Absorption du dioxyde de titane dans les domaines Visible et UV [34].

Le dioxyde de titane est un matériau avec un indice de réfraction élevé et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice (plus l'indice de réfraction est élevé plus les performances optiques du matériau sont meilleures). Ceci, combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie.

En poudre, ce dernier présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96 % de la lumière sont réfléchies, ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [35].

I.5. Optimisation des propriétés du dioxyde de titane par dopage

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales du dioxyde de titane. Le changement des propriétés du TiO_2 suite à son dopage n'est pas seulement dû à la nature du dopant, mais aussi à la méthode de synthèse, la concentration, la distribution dans le réseau de TiO_2 , et le traitement thermique [36].

Le dopage du TiO_2 peut se faire avec des métaux ou bien avec des oxydes métalliques. Il peut être une substitution des atomes de titane (dopage cationique) ou des atomes d'oxygène (dopage anionique) par d'autres éléments, afin d'introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite, permettant l'absorption de photons, dans le visible. Les dopants peuvent également être introduits dans des sites interstitiels de la maille considérée. Le dopage du TiO_2 permet de modifier sa structure de bande, et réduire la largeur de la bande interdite et permettre des transitions dans le visible [37].

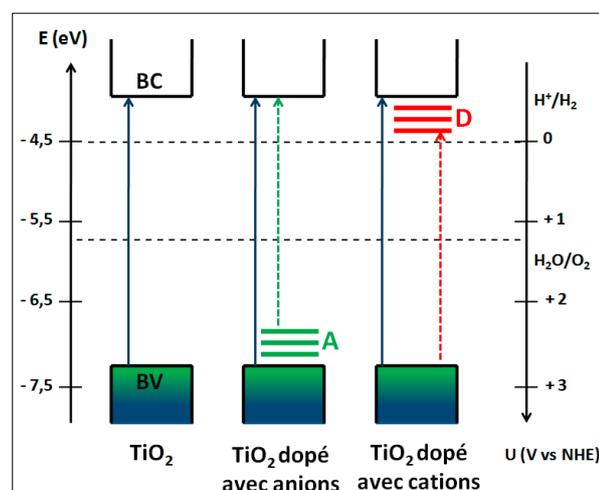


Figure I.6 : Structure de bande et du dopage anionique et cationique du TiO_2 [37].

I.6. Application du TiO₂

Le TiO₂ est utilisé principalement pour les trois raisons suivantes : sa couleur comme pigment, ses propriétés photocatalytiques et sa nature semi-conductrice.

Comme pigment, le TiO₂ donne des revêtements blancs avec des sous-tons adéquats. Pour cela, les propriétés requises seront :

- ❖ des tailles et des formes bien appropriées pour une réflexion maximale de la lumière ;
- ❖ une grande différence d'indice de réfraction entre le pigment et le milieu (le blanc n'absorbe pas dans le visible et va réfléchir toutes les longueurs d'onde) ;
- ❖ le TiO₂ doit être traité pour permettre une bonne compatibilité avec le milieu de dispersion (pour éviter l'oxydation du milieu par action des UV sur le TiO₂, ce dernier est enrobé d'une couche mince d'oxyde, généralement de SiO₂) [38].

Aussi, comme pigment nous connaissons le blanc de titane ou le pigment White 6 (PW6) ou CI 77 891 [39]. Comme agent de polissage doux, le TiO₂ est utilisé dans des dentifrices [40]. C'est aussi un additif alimentaire connu sous le code E171. Son rôle est d'améliorer la couleur blanche de certains aliments, comme les produits laitiers et les bonbons [41].

Pour ses propriétés photocatalytiques, il est utilisé dans des verres autonettoyants, des filtres dépolluants (il permet la décomposition des oxydes d'azote des gaz d'échappement) et dans la purification d'air et de l'eau [42].

Par rapport à sa nature semi-conductrice, il faut savoir qu'en dessous de 20 nm sa capacité d'absorption est doublée. Il est donc utilisé dans les emballages alimentaires (incorporé dans l'emballage, il absorbe les UV protégeant les aliments) [43]. Il est utilisé dans des crèmes solaires [44] et cosmétiques [45]. Il est aussi utilisé dans la protection des matériaux (ralentissement de leur destruction) [46].

En couche mince, il est utilisé pour colorer et améliorer les miroirs réfléchissants. En multicouches (alternance de couches de fort et de faible indice), il est utilisé dans les réflecteurs optiques, les filtres optiques et les cellules solaires.

I.7. Les méthodes de synthèse

I.7.1. La pyrolyse laser

C'est une technologie unique qui permet de synthétiser les matériaux à partir des précurseurs gazeux comme des nanopoudres du TiO₂.

I.7.2. Electrodeposition et oxydation directe du titane

Un courant électrique est établi, à travers une solution électrolytique est utilisée pour produire des revêtements de surface. Elle est aussi utilisée pour déposer des nanoparticules de TiO₂ sur des nanotubes de carbone. L'oxydation directe du titane consiste en l'oxydation chimique ou anodique du titane métallique, pour former des nanobâtonnets ou nanotubes de TiO₂.

I.7.3. Méthode de mécanosynthèse et de synthèse mécano-chimique

Cette technique consiste à broyer des particules micrométriques avec des billes en céramique soumises à une forte agitation. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique.

I.7.4. La CVD (Dépôt chimique en phase vapeur)

Cette méthode est utilisée pour élaborer des films minces de TiO₂ avec une taille de grain contrôlée. Elle implique une réaction chimique d'un matériau en phase vapeur et condensé pour former un matériau en phase solide.

I.7.5. La combustion

C'est une réaction d'oxydoréduction où les molécules complexes sont décomposées en petites molécules dont les précurseurs (les plus utilisés sont l'isopropoxyde de titane et le chlorure de titane) sont décomposés thermiquement dans une flamme.

I.7.6. Méthode hydrothermale et solvothermale

C'est une méthode de synthèse qui consiste à introduire le précurseur soluble ou insoluble de titane dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale) à des températures et des pressions contrôlées.

I.7.7. La PVD (Dépôt physique en phase vapeur)

Cette technique ne met pas en jeu des réactions chimiques, le matériau est évaporé puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Elle est utilisée pour la synthèse de films ou de fils.

I.7.8. Méthode Sol-Gel

C'est une technique qui nous permet de produire des matériaux vitreux, éventuellement microporeux à macroporeux par polymérisation, l'élaboration des céramiques et divers matériaux nanométriques à partir d'un précurseur en solution. C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels de TiO_2 et, par conséquent, ce procédé sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

I.7.8.1. Le procédé sol-gel

a. Historique

Le premier article sur ce procédé sol-gel a été publié par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen en 1845 [47] et remarqua que « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus pur ». C'est seulement à partir des années 1930 que les alcoolates aient trouvé une utilité, et le premier brevet a été déposé par W. Geffcken et E. Berger pour la société verrière Schott en Allemagne [48,49]. Ce brevet, qui concerne la préparation de films d'oxydes pour des applications optiques, a été largement repris et développé par la société [50].

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 procédé sol-gel pour « solution-gélification », est une polymérisation minérale de particules en solution (sol) en un réseau tridimensionnel d'oxyde (le plus souvent) interconnecté (gel). La transition sol-gel est caractérisée par l'apparition d'une viscosité qui tend vers l'infini. Après séchage, un traitement thermique permet d'aboutir à des matériaux solides comme le verre, ou la céramique. Les réactions chimiques (hydrolyse-condensation) responsables de la formation du réseau inorganique se produisent à de plus basses températures (inférieures à 800 °C) que celles des voies classiques de synthèse (CVD, PVD, plasma) et c'est pourquoi le procédé est qualifié de chimie douce. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organominéraux, possédant de nouvelles propriétés inédites. De plus, l'homogénéité et la pureté de la solution à l'échelle moléculaire ou nanométrique peuvent être conservées dans le matériau final [51].

Grâce à ses conditions de chimie douce, il est aisé de revêtir tout type de substrat (initialement le verre, mais aussi les textiles, les céramiques, les métaux, les plastiques) pour donner une multitude de propriétés selon l'application visée (adhésion, super hydrophobicité, bioactivité, catalyse, anti-usure). Concernant les revêtements sol-gel sur les métaux (Ti, Al, Cu, acier, acier inoxydable...), les films ont jusqu'à présent surtout un but de protection face à la corrosion ou à l'oxydation [52,53], mais d'autres domaines d'applications sont en plein essor.

Le sol

Le sol est défini comme une suspension colloïdale d'oligomères ou de chaînes polymériques stables au sein d'un liquide dont le diamètre des particules est de quelques nanomètres, assez petits pour que les forces responsables de la dispersion soient supérieures aux forces d'attraction.

Le gel

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

Partlow et Yoldas [54] classent la texture du sol-gel polycondensé 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

subcolloïdales ou (macromolécules) lié par des liaisons chimiques covalentes. Le gel peut être alors assimilé à une éponge nanoporeuse humide.

Il existe deux voies principales de synthèse sol-gel :

- ❖ Voie inorganique ou colloïdale à partir du sel métallique en solution aqueuse ;
- ❖ Voie métallo-organique ou polymérique à partir des alcoxydes métalliques dans une solution organique.

c. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol gel

c. 1. Hydrolyse

L'hydrolyse ou étape d'activation est une réaction de substitution de nucléophile. Dans une solution contenant déjà un précurseur, cette réaction est initiée par l'introduction de l'eau ou bien d'un mélange eau/alcool à cette solution. D'une façon générale, cette réaction est définie par la formation de M-OH sur le précurseur [55,56].

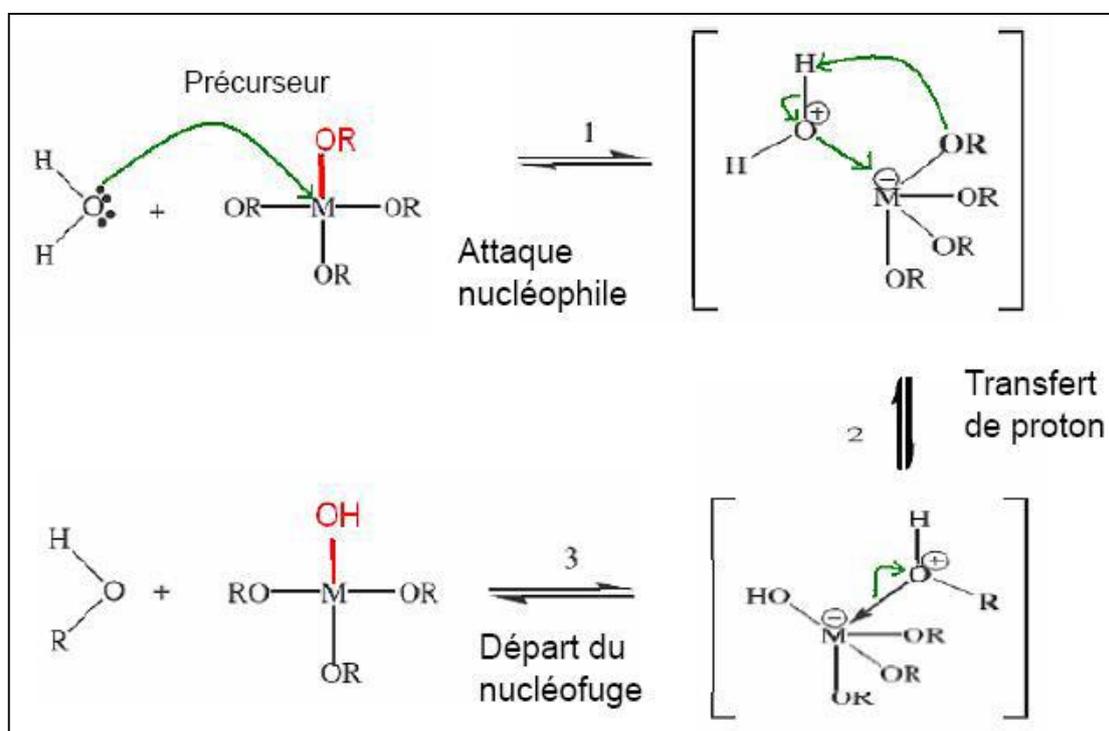
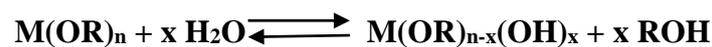
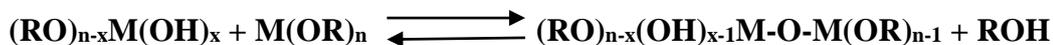


Figure I.7 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

c. 2. L'alcoylation

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

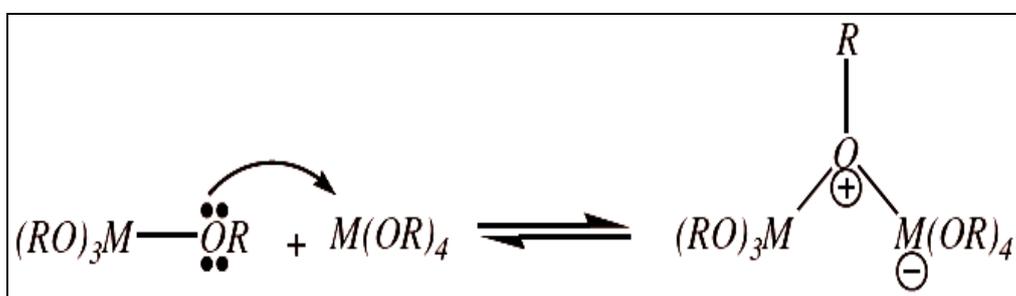
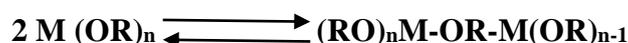
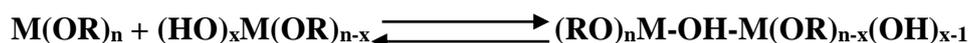


Figure I.8 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ [57].

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 .

d. La gélification (transition sol-gel)

Le point de gélification correspond au moment où la polymérisation est suffisamment avancée pour que le sol devienne un gel. Il s'établit alors des liaisons entre les particules du sol de façon à former un réseau tridimensionnel solide. Mais la gélification est très différente de la solidification classique d'un liquide puisque la structure solide reste extrêmement ouverte et imprégnée par la partie liquide restante du sol. La théorie thermodynamique de la gélification développée par Flory et Stockmayer (théorie classique) [58,59] montre que les réactions de condensation des monomères produisent des chaînes de polymères de longueur infinie. Ces chaînes sont limitées uniquement par la taille du réacteur où est effectuée la réaction, lorsque le degré d'avancement de la réaction atteint une valeur critique. Cet état critique très précis où se forme un polymère de dimension infinie, comparée à l'échelle moléculaire, définit le point de gélification. À ce stade, le produit résultant de la condensation polymérique se transforme brutalement d'un fluide visqueux en un solide doué d'élasticité. La figure représente l'évolution de la viscosité et du module d'élasticité en fonction du temps [60].

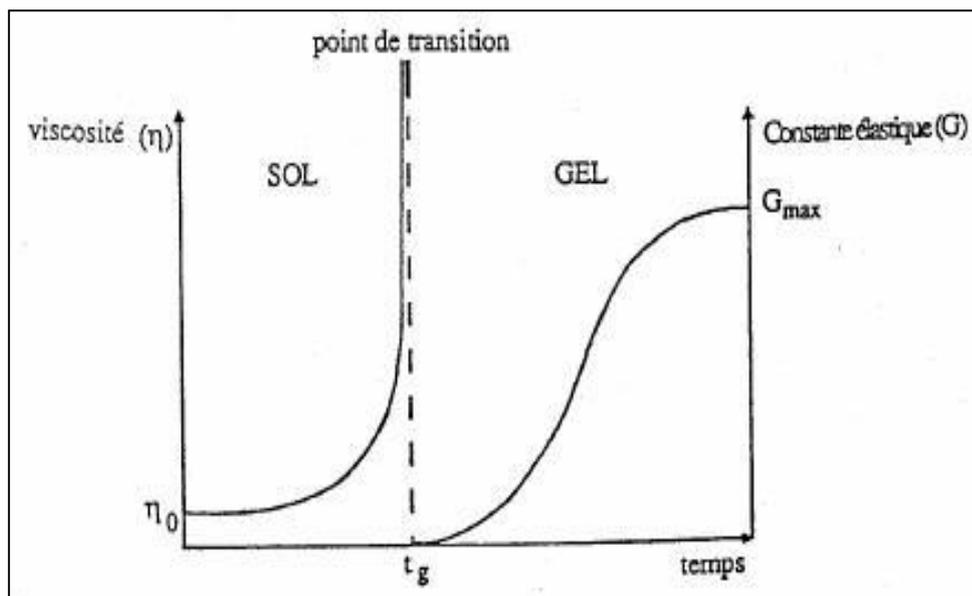


Figure I.9 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [60].

e. Le Séchage

Il existe plusieurs types du séchage mais dans cette étape on va en détailler deux :

e. 1. Séchage évaporatif (conventionnel)

La méthode de séchage évaporatif est une méthode de séchage naturelle en atmosphère contrôlée à pression atmosphérique et à température ambiante. Le gel sec obtenu dans ces conditions est appelé « xérogel » au début du séchage évaporatif, le ménisque liquide-vapeur est à la surface du gel. Il se produit alors une migration capillaire du solvant vers la surface où la pression capillaire est plus importante. Le gel, étant flexible [61], subit alors une densification correspondante au volume de solvant évaporé. 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 [62].

Le Xérogel est un matériau à réseau macromoléculaire d'oxydes vitreux élaboré par la méthode sol gel, à partir d'un précurseur en solution. Il se forme à une température proche de la température ambiante et pression atmosphérique par le séchage évaporatif, avec une réduction de volume jusqu'à 10 %.

e. 2. Séchage supercritique

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 [63]. L'idée est d'éliminer l'impact de la tension de surface γ_{LV} 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 gazeuse 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 (point C). Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît, annulant ainsi la tension superficielle [64]. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé « aérogel ».

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. Le terme aérogel a été donné à l'origine par l'ingénieur chimiste américain Samuel Stephens Kistler [65]. Il fut le premier à élaborer cette classe de matériaux au début des années 1930 à partir de gels (systèmes biphasiques solide-liquide constitués d'un double réseau interpénétré, continu et tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide [66]).

e.3. Différence entre les deux voies de séchage

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

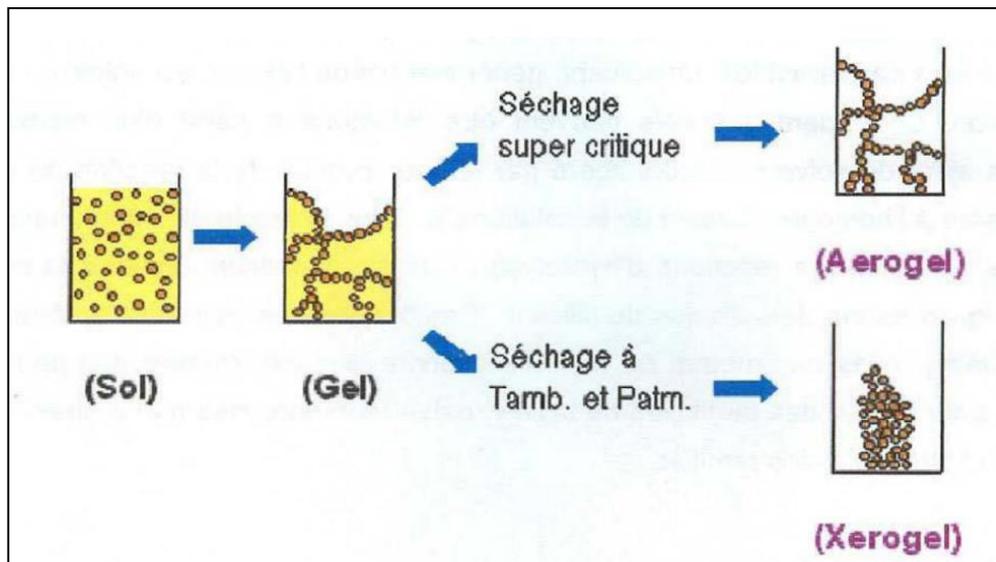


Figure I.10 : Développement de matériaux de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [67].

f. Matériau final

La méthode sol-gel permet de réaliser des films minces, des monolithes ou bien des poudres. Dans notre travail, nous nous intéresserons particulièrement aux poudres.

f. 1. Les poudres

Les poudres sont le point de départ pour la plupart des régimes de traitement de céramique polycristalline. Les poudres et graines de céramique sont également utilisées comme catalyseurs, pigments et abrasifs, et elles sont employées 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 creuses sont utilisées comme cibles dans la fusion par confinement initial.

Les avantages potentiels des poudres obtenues par sol-gel sur les poudres classiques (souvent des mélanges physiques des minéraux et produits 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.

g. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel

Nous aborderons ci-dessous certains avantages et inconvénients de la méthode sol-gel [68].

Les avantages sont :

- ❖ grande pureté du produit,
- ❖ basse température du procédé,
- ❖ composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire, ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles,
- ❖ faible investissement en capital,
- ❖ facilité de production de systèmes dotés de composés multiples,
- ❖ grande maîtrise du dopage et
- ❖ faible épaisseur du revêtement.

Les inconvénients sont :

- ❖ prix des précurseurs organométalliques,
- ❖ réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité,
- ❖ temps de procédé souvent long,
- ❖ retrait/fissuration lors du séchage,
- ❖ apparition de craquelures et de fissures et
- ❖ toxicité de certains précurseurs.

I.8. Les Terres rares

I.8.1. Historique

Les Terres rares ont été découvertes à partir de la fin du 18^{ème} siècle, les différents éléments de ce groupe n'ont été découverts et séparés que progressivement au cours du 19^{ème} siècle, le dernier élément à en être isolé étant le lutétium, en 1907. Le prométhium, quant à lui, fut découvert en 1945 dans les produits de fission de l'uranium par des scientifiques qui travaillaient sur le projet Manhattan [69].

Les éléments ayant des numéros atomiques allant de (Lanthane) à 63 (Europium) ont été découverts par séparation progressive à partir de la ceria, et seront donc appelés « terres cériques », et les éléments ayant des numéros atomiques allant de 65 (Terbium) à 71 (Lutétium) ont été découverts avec l'yttrium par séparations progressives à partir de l'yttria, et seront appelés « terres yttriques ». L'élément numéro 64, le gadolinium, sera identifié à peu près simultanément dans les deux filières.

Les « Terres rares », pourquoi « terre » ? Pourquoi « rare » ? Cela trouve son origine dans le fait que les « Terres » élémentaires découvertes dans la gadolinite d'Ytterby puis dans la bastnäsite de Bastnäs, l'yttria (1794) et la céria (1803), n'étaient pas, à l'époque de leur découverte, réductible en métal, d'où leur nom de « Terres », et « rare » vient du fait que parmi les « terres » connues à la fin du siècle (chaux, magnésie, silice, alumine, baryte puis strontiane), l'yttria et la céria étaient bien les plus rares [69]. Même aujourd'hui, malgré leurs abondances dans la croûte terrestre (plus que l'or ou l'argent), les quantités disponibles restent considérées comme faibles compte tenu de leur poids économique. On les qualifie d'ailleurs également de « métaux stratégiques ».

I.8.2. Généralités

Les Terres rares englobent le groupe des lanthanides, constitué des quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z=57$ (lanthane) au $Z=71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique de Mendeleïev (Figure I.11), auquel vient s'ajouter, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) $Z=39$ et le scandium (Sc) $Z=21$.

Les Terres rares se trouvent généralement associées dans leurs gisements dans la nature. À l'état pur, ce sont des solides métalliques, la plupart gris acier, sauf l'euporium et l'ytterbium

I.8.3. Europium

Lors de notre travail nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à l'euporium (Figure I.12). Ce dernier fut découvert par le chimiste français Eugène Anatole Demarçay, en 1896, mais ne fut isolé qu'en 1901. L'origine du nom euporium, vient du continent Europe.



Figure I.12 : Euporium sous forme de lingot pur à 99,998% [71].

L'euporium est un élément des terres rares de symbole Eu et de numéro atomique 63. Il existe sous deux formes différentes d'oxydation, ce qui lui donne plus de flexibilité que la plupart des autres Terres rares. L'euporium, d'apparence argentée et brillante, est le plus réactif des éléments des Terres rares : Il s'oxyde dès le premier contact avec l'air et ternit immédiatement, il peut également s'enflammer à l'égratignure d'un couteau, et quand il brûle, il s'en émane des flammes rouges dont la fumée est toxique. Avec sa faible densité, il est le plus léger des métaux lourds. Ce que le néodyme est à la puissance magnétique, l'euporium l'est pour la puissance d'éclairage. Sa réaction à l'eau est comparable à celle du calcium lorsqu'il réagit avec l'eau, il est aisément soluble dans l'acide sulfurique, il est aussi dur que le plomb et assez ductile. Lorsque l'euporium est refroidi à $-271,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ et soumis à une pression de 80 GPa, il devient supraconducteur.

De par ses propriétés physico-chimiques (Tableau I.2) intéressantes, l'euporium a été utilisé comme luminophores. En fonction des substances auxquelles il est associé, l'euporium permet d'obtenir toute une gamme de couleurs, allant du rouge au bleu. En dopage du vanadate d'yttrium (YVO_4), il donne des luminophores rouges. Avec l'aluminate de strontium SrAl_2O_4 ,

il donne un bleu (490 nm), un bleu vert persistant (505 nm) et un vert brillant (520 nm). Le thiogallate de strontium (SrGa_2S_4) dopé par l'euporium donne une luminescence verte durant plusieurs secondes. Les autres applications de l'euporium, qui comptent pour 4 % de sa consommation, comprennent : les lasers (dopage de certains cristaux) ; l'industrie nucléaire, comme capteur de neutrons dans les barres de contrôle des réacteurs, la protection antifraude des billets de banque en € (euros), utilisant un marquage avec une encre spéciale contenant entre autres de l'euporium (fluorescence rouge aux UV, la recherche médicale en histologie : un marquage à l'euporium permet le suivi de complexes biochimiques dans des tissus vivants [69].

Tableau I.2 : Quelques caractéristiques physico-chimiques de la Terres Rares « Euporium » [69].

Elément	Eu	
N° atomique	63	
Masse atomique	151.9641	
Densité (métal à 25°C)	5.243	
Configuration électronique simplifiée	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	
Configuration électronique développée des éléments non ionisés (degré d'oxydation)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶ 6s ² 4f ⁷	
Degrés d'oxydation communs	+2, +3	
Rayon atomique	185 pm	
Rayon de covalence	198 pm	
Rayon du cation nonacoordonné	dication	130.0 pm
	Trication	112.0 pm
	quadrication	
Point de fusion	822 °C	
Point d'ébullition	1 596 °C	

Chapitre II :
Procédures
expérimentales et
techniques de
caractérisation

II. Procédures expérimentales et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous allons présenter et décrire les différentes étapes suivies durant l'élaboration de nos échantillons d'aérogels de dioxyde de titane (TiO_2), dont l'un est pur et les deux autres sont dopés des atomes d'une terre rare, qui est dans notre cas l'euporium (Eu). La teneur en atomes Eu dans nos échantillons sont 0,5 % et à 1 %. La méthode de synthèse utilisée sera évidemment la méthode dite sol-gel associé à un séchage dans les conditions supercritiques. Aussi, seront abordées dans ce chapitre les différentes techniques et méthodes de caractérisations utilisées dans notre travail.

II.1. Procédures expérimental

II.1.1. Produits chimiques et matériels utilisés

II.1.1.1. Produits chimiques utilisés

Dans ce qui suit, nous allons énumérer et décrire dans deux différents tableaux (Tableau II.1 et Tableau II.2) les différents réactifs et produits utilisés durant l'élaboration de nos échantillons de dioxyde de titane (TiO_2) ainsi que leurs rôles et caractéristiques propres.

Tableau II.1 : Produits utilisés durant la synthèse des échantillons de dioxyde de titane ainsi que de leurs rôles dans le processus de synthèse.

Produit chimique	Rôles dans la synthèse
Tétra-isopropoxide de titane	Précurseur source de titane
Méthanol	Solvant
Acide acétique	Catalyseur
Isopropanol	Co-solvant (fluide supercritique)
Nitrate d'Euporium (III) hexahydraté	Source de l'Euporium (dopant)

Tableau II.2 : Certaines propriétés physico-chimiques des produits utilisés durant la synthèse.

Produits chimiques	Tétra-Isopropoxide de Titane [72]	Méthanol [73]	Acide acétique [74]	Isopropanol	Europium (III) nitrate hexa hydrate [75]
Formule chimique	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	CH ₃ OH	CH ₃ COOH	C ₃ H ₈ O	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Masse molaire (g/mol)	284,23	32,04	60,05	60,095	446,06
Masse volumique (g/cm ³)	0,955	0,792	1,05	0,87	-
T. Fusion (°C)	16-20	-98	17	-89	85
T° ébullition (°C)	232°	64,7 °C	117 à 118	82,5	-
Apparence	Liquide Incolore transparent à jaune	Liquide Incolore	Liquide Incolore	Liquide Incolore	Cristaux Incolore ou poudre
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; Pratiquement insoluble dans le disulfure de carbone Totalemt soluble à l'hexane, au toluène.	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau
Dangerosité	Toxique, inflammable	Toxique, inflammable, Sensibilisant, mutagène, cancérrogène, reprotoxique	Inflammable, Corrosif	Inflammable, toxique, irritant, sensibilisant, narcotique,	Comburant, toxique, irritant, sensibilisant, narcotique
Pureté (%)	97	99	99,8	99,5	99,9
Fournisseur	Alfa Aesar	Biochem	Prolabo	Sigma-Aldrich	Alfa Aesar

II.1.1.2. Matériels utilisés

a. Verreries utilisées

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) ;
- ❖ Eprouvette gradué de 500 (ml).

b. Appareillages utilisés

Par rapport à l'appareillage nous avons utilisé les appareils suivants :

- ❖ Balance analytique de modèle KERN ABJ 320-4NM pour les pesées (Figure II.1).
- ❖ Etuve pour le séchage (après nettoyage de notre verrerie) de modèle Memmert UN55 (Figure II.2).
- ❖ Agitateur magnétique B BUNSEN (Figure II.3).
- ❖ Autoclave de la marque « Parr », modèle de système de réacteur sous pression série 4571 en configuration chariot couplé à un contrôleur modèle 4848 (l'autoclave sera décrit en détail dans le titre suivant).

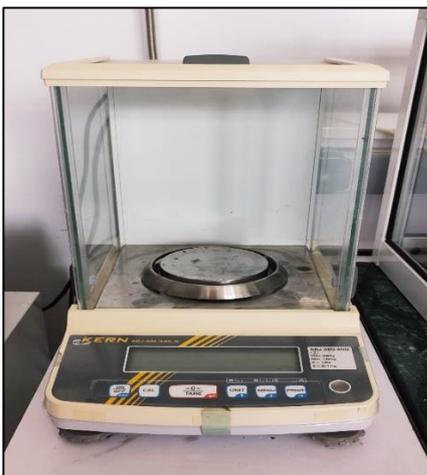


Figure II.1 : Balance analytique KERN modèle ABJ 320-4NM.



Figure II.2 : Étuve universelle UN55.



Figure II.3 : Agitateur magnétique B BUNSEN.

b.1. Autoclave

En chimie, un autoclave est un récipient à parois épaisses ainsi qu'à fermeture hermétique conçu pour réaliser des réactions sous pression (hydrogénations, polymérisations, 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 », modèle de système de réacteur sous pression série 4571 en configuration chariot (Figure II.4), d'une capacité de 1 litre, chauffé par un four électrique extérieur commandé par un contrôleur modèle 4848 (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 caractéristiques techniques de ce modèle de réacteur sont représentées dans le Tableau II.3.



Figure II.4 : Autoclave système de réacteur sous pression série 4571 en configuration chariot utilisé dans notre travail.

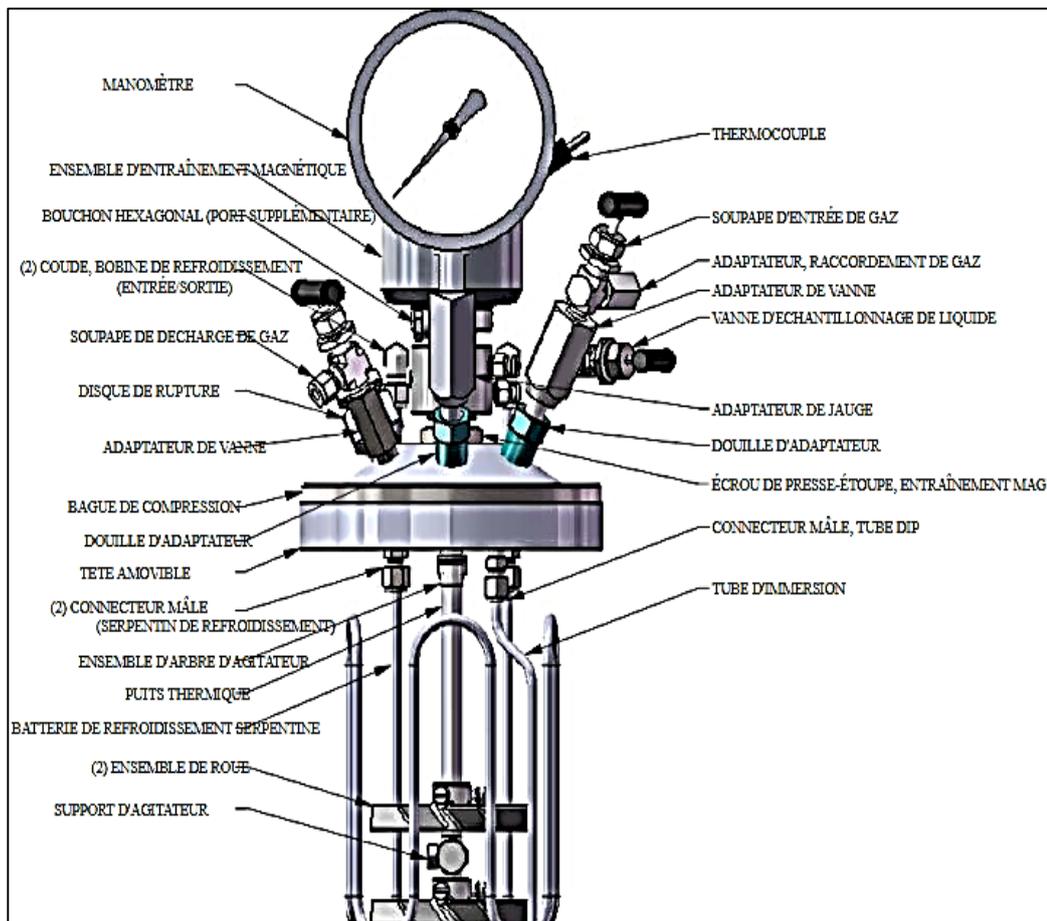


Figure II.5 : Schéma comportant certaines pièces d'une cuve de réaction [76].

Tableau II.3 : Caractéristiques techniques et spécifications du modèle de Réacteur série 4571 [76].

Numéro de modèle	4571
Volume (ml)	1000
Pression Max	5000 psi (350 bar)
Température Max (avec joint plat en graphite flexible)	500 C°
Type de support	Chariot
Fermeture (boulons de compression)	Anneau fendu (12 boulons de compression pour joint plat)
Connexions des vannes	Femelle 1/4" NPT
Agitateur magnétique, N° de modèle	A1120HC
Couple maximal	16 pouces-livres
Turbine(s), 6 pales	2 (2" de diamètre)
Moteur d'agitateur, vitesse variable	1/4 hp
Manomètre, taille	4.5 pouces
Gamme	0-5000 psi (345 bars)
Mesure de la température	Puits thermométrique
Serpentin de refroidissement	Inclus
Style	Serpentin
Valve de vidange inférieure	1" NPS (supports de pied uniquement)
Style de chauffage	Calrod : Tête fixe, Céramique : Démontable
Puissance du chauffage (Watts)	2800

II.2. Protocole expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes étapes suivies durant l'élaboration de nos échantillons de dioxyde de titane (pur, dopé à 0,5 % Eu, dopé à 1 % Eu). Pour chaque échantillon, la procédure établie lors de leur synthèse sera partagée sous forme d'étapes distinctes.

Tout d'abord, avant de commencer notre expérimentation, le nettoyage de notre verrerie est une étape indispensable, à fin d'éliminer toutes les impuretés qui peuvent en exister. Le nettoyage s'est fait par un lavage au détergent, suivi d'un nettoyage avec un acide, et un rinçage à l'eau distillée, puis enfin un séchage et une conservation à l'abri de toute sorte d'impuretés ou de poussière à l'intérieur de l'étuve.

II.2.1. Elaboration du TiO₂ pur

Etape 1

Dans un bécher de 50 ml, nous verserons à l'aide d'une pipette graduée, 10 ml de méthanol (solvant), suivis de 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 minutes jusqu'à ce qu'elle devienne homogène.

Etape 4

On verse la solution homogène obtenue dans l'autoclave (capacité 1 litre) qu'on dilue avec 300 ml d'isopropanol comme fluide supercritique (co-solvant). Nous remarquons qu'après ajout de l'isopropanol à notre solution homogène le mélange prend une couleur marron clair. On règle le chauffage à une température de consigne de 240 °C.

Etape 5

Une fois les conditions supercritiques atteintes, on arrête le chauffage, après 15 minutes d'attente (stabilisation de la solution dans ses nouvelles conditions). Sans tarder, on évacue le co-solvant (isopropanol sous forme gazeux), et on le laisse se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante (24 heures).

Etape 6

On récupère le produit final à l'intérieur de l'autoclave (TiO_2 sous forme de poudre).

II.2.2. Elaboration du TiO_2 dopé

Pour les échantillons Eu (0.5%) et Eu (1%), nous avons suivi les mêmes étapes précédentes avec comme seule différence, est que nous avons ajouté respectivement 30 mg et 60 mg de nitrate d'euporium (III) hexa hydraté entre les étapes 1 et 2. Les masses de nitrate d'euporium utilisées (30 et 60 mg) correspondent aux pourcentages atomiques $[\text{Eu}]/[\text{Ti}]$ de 0.005 et 0.01, respectivement.

II.2.3. Vitesse de chauffage du four et pression atteinte

Pour avoir une idée comment évoluent la température et la pression dans l'autoclave en fonction du temps, nous avons tracé les graphes $T=f(t)$, $P=f(t)$ et $P=f(T)$ pour l'échantillon de TiO_2 pur (Les valeurs sont présentées dans le tableau II.2).

Tableau II.4 : Evolutions de T et P en fonction du temps pour le TiO_2 pur.

temps t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
T(°C)	20	25	61	103	136	164	184	201	219	236	237	239	242	241
P(bars)	0	0	0	0	6	11	18	24	36	48	48	50	52	54

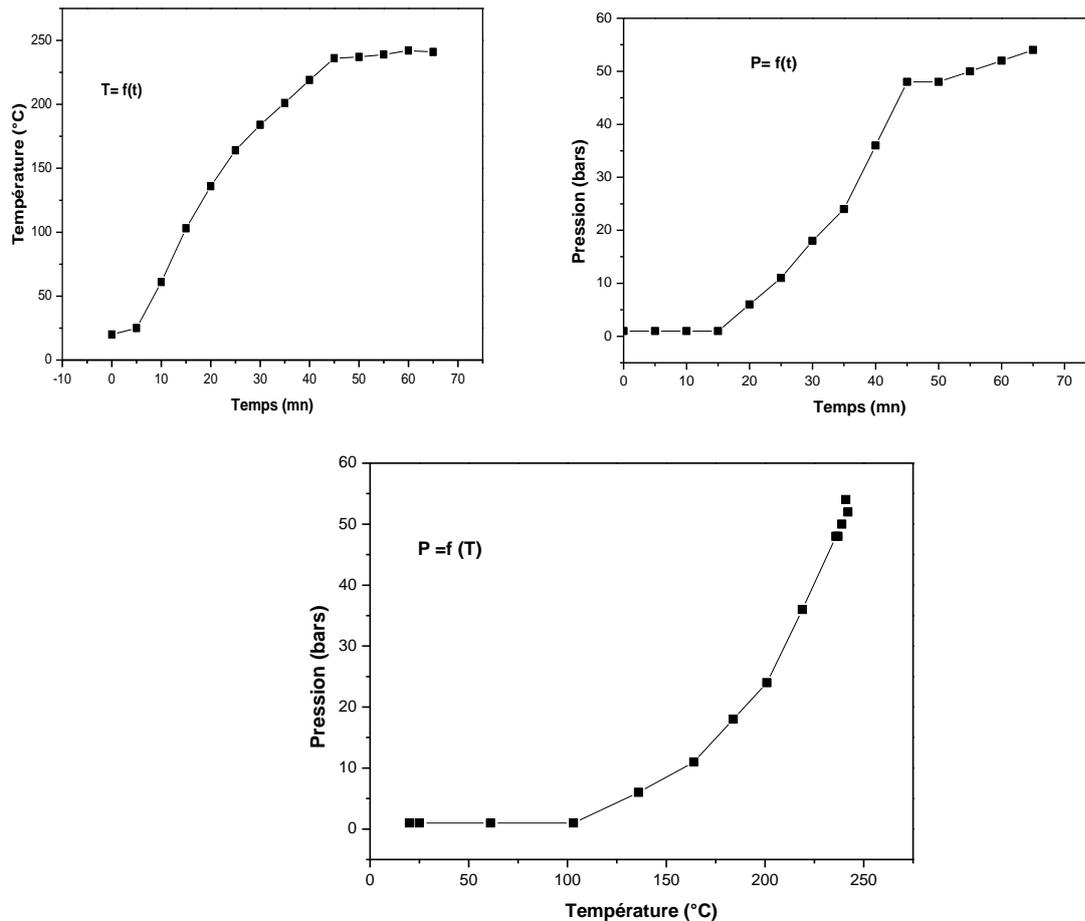


Figure II.6 : Variations des paramètres P et T dans l'autoclave ($T = f(t)$, $P = f(t)$ et $P = f(T)$).

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Diffraction de rayon X (DRX)

En 1895, les rayons X furent découverts par le physicien allemand Röntgen, ils sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). En 1912 Max Van Laue et ses collaborateurs réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction par un cristal. Depuis lors, les techniques de diffraction de rayons X n'ont pas cessé de se développer avec le développement des méthodes de mesures précises et à l'utilisation de l'informatique.

II.3.1.1. Principe de la diffraction de rayon X

La diffraction de rayons X est une technique de caractérisation qui permet l'identification des différentes phases cristallines et elle donne des renseignements sur la structure cristalline, les paramètres de la maille élémentaire et la taille des cristallites.

Cette technique d'analyse physico-chimique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans pour lesquels la loi de Bragg est vérifiée [77] :

$$n\lambda = 2 d(h,k,l) \sin\theta$$

- **d(hkl)** : Distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance séparant les plans d'indice (hkl).
- **θ** : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).
- **n** : Ordre de la diffraction.
- **λ** : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Chaque structure cristalline produit un diffractogramme unique caractéristique de la nature et de la position de ses atomes. Ainsi, par comparaison avec des fiches (intensité et positions des pics) de structures dans des bases de données cristallographiques, il est possible d'identifier les phases cristallines d'un matériau quelconque [24].

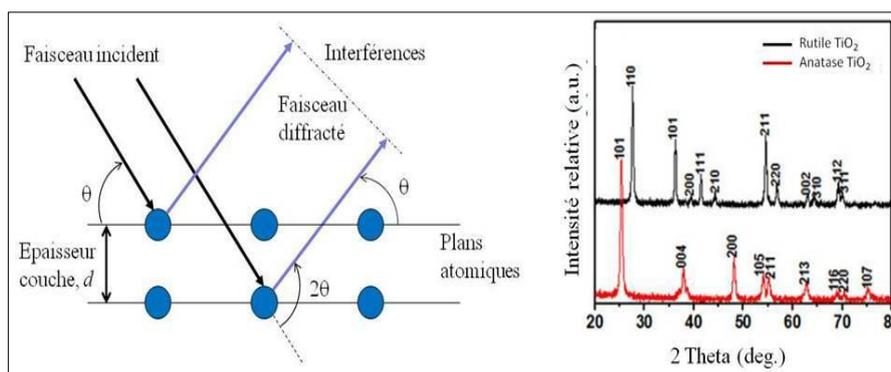


Figure II.7 : Principe de Bragg avec le déphasage qui apparaît (à gauche) et un type de diffractogramme de TiO_2 (Rutile et Anatase) (à droite) [24].

II.3.1.2. Modèle d'appareillage utilisé pour la DRX

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque et modèle Rigaku miniflex. Le système MiniFlex XRD procède un détecteur hybride à matrice de pixels (HPAD) HyPix-400 MF 2D ainsi qu'une source de rayons X de 600 W et d'un passeur d'échantillons automatique à 8 positions et d'une fente variable du faisceau incident, ce modèle permet aussi un fonctionnement avec ordinateur portable (Figure II.8).



Figure II.8 : Diffractomètre de marque et modèle Rigaku mini Flex utilisé dans notre étude [78].

II.3.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform Infrared spectroscopy) [79] est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

II.3.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie par transformée de Fourier est une technique de caractérisation basée sur le phénomène d'oscillation des liaisons chimiques. Chaque liaison ayant une fréquence de résonance (fréquence d'oscillation propre) interagit avec l'onde électromagnétique incidente de même fréquence (absorption de l'onde) et se met à vibrer.

Dans un spectromètre IRTF, le faisceau initial est divisé en deux : l'un dirigé vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. Suivant le déphasage entre ces deux faisceaux, ils se rencontrent au niveau d'un accessoire, l'interféromètre, avec interférences constructives ou destructives. La puissance dépendrait de l'intensité du signal au niveau de cet interféromètre. La transformée de fourrier est une fonction mathématique de conversion du domaine des temps en domaine de fréquences [80]. Il existe différents modes de mesure en IRTF : la transmission, la réflexion et la Réflectance Totale Atténuée (ATR). Les échantillons analysés en transmission doivent être préparés sur des supports transparents aux infrarouges (comme des pastilles de KBr par exemple) alors qu'aucune préparation n'est nécessaire pour les deux autres modes [81]. Le mode IRTF-ATR est surtout utilisé pour l'analyse des poudres, des matériaux fibreux et des couches sur verre absorbant parce qu'il ne tient pas compte du substrat, mais uniquement des couches superficielles. Dans notre travail, nous avons opté pour l'ATR.

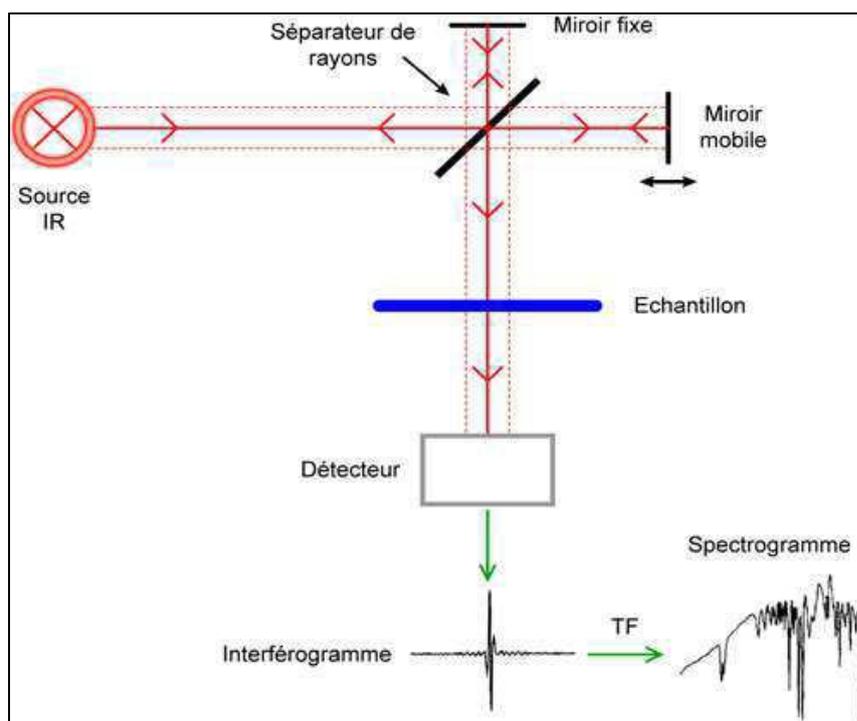


Figure II.9 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR [82].

II.3.2.2. Réflectance totale atténuée

La réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total Reflectance) est une technique en spectroscopie infrarouge [83], ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance.

a. Principe de la réflectance totale atténuée

L'ATR est une méthode d'échantillonnage qui tire profit des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon analysé. C'est l'une des technologies d'échantillonnage les plus couramment utilisées en spectroscopie FTIR. Cet usage généralisé s'explique par sa capacité à analyser des échantillons solides et liquides sans aucune préparation. Un avantage de poids qui simplifie la mesure de pratiquement toutes les substances.

L'analyse du mode de réflexion est limitée à des matériaux minces sur un substrat réfléchissant ou à des matériaux quelque peu pliables pouvant établir un bon contact avec un cristal dur à réflexion totale atténuée (ATR). La spectroscopie infrarouge ATR est une forme spéciale de réflectance FTIR dans laquelle le rayonnement infrarouge effectue plusieurs passages à travers le cristal ATR et à chaque passage une couche relativement mince de l'échantillon adjacent est analysée [84]. Cette technique est basée sur les lois de l'optique géométrique (loi de Descartes).

Une onde traversant un milieu subit différents effets lorsqu'elle rencontre un autre milieu. En fonction de l'indice de réfraction des deux milieux et de l'angle d'incidence, l'onde peut subir différents effets. Soit elle continue son trajet dans le second milieu après avoir subi une déviation, soit une fraction continue dans le second milieu, alors, qu'une autre fraction subit une réflexion, soit la totalité de l'onde est réfléchi à la surface du nouveau milieu sans perte d'énergie. C'est cette dernière propriété qui est utilisée en ATR. Le faisceau lumineux arrivant de la source traverse un cristal sur lequel est déposé l'échantillon. Au lieu de traverser l'échantillon, le faisceau est réfléchi à sa surface et repart vers le détecteur [85].

Le spectromètre infrarouge utilisé dans notre travail est l'Agilent Technologies Cary 630 FTIR dont l'image est illustrée sur la figure II.10.



Figure II.10 : Spectroscopie Infrarouge (ATR) utilisé.

II.3.3. Caractérisation par UV-Visible

C'est une technique d'analyse optique, non destructive qui repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine 200-800 nm (Figure II.11).

L'appareil est composé essentiellement de :

- Une source de lumière (UV ou visible).
- Un monochromateur.
- Un détecteur.

Cette technique nous permet de déterminer :

- a. Le seuil d'absorption optique.
- b. Le coefficient d'absorption.
- c. L'énergie du gap (la largeur de la bande interdite).
- d. L'indice de réfraction.
- e. L'épaisseur (pour les couches minces).

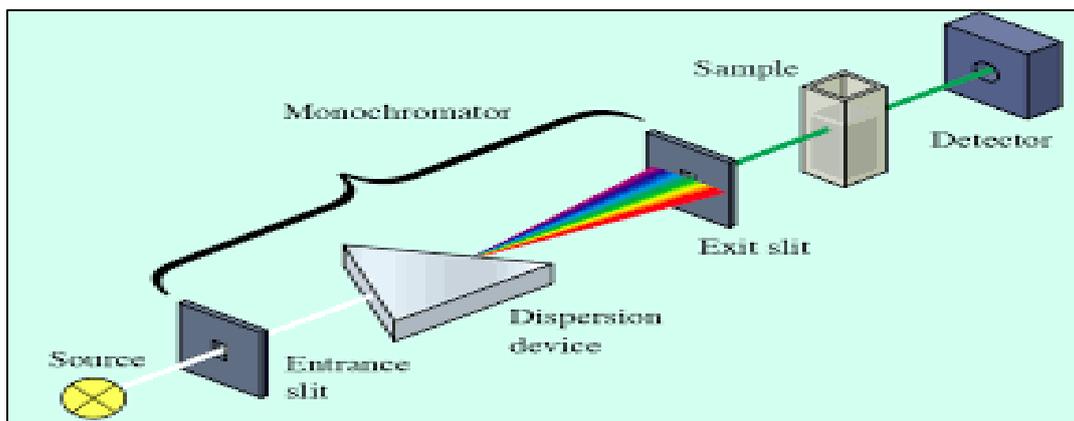


Figure II.11 : Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau.

Le spectrophotomètre utilisé est de type Thermo-Scientific Evolution 201 dont l'image est représentée sur la figure II.12.



Figure II.12 : Spectroscopie UV-visible utilisée.

II.3.3.1. Détermination du gap

L'énergie de gap est déterminée à partir des courbes donnant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ). L'intersection de la tangente à la partie linéaire de la courbe avec l'absorbance du visible (partie horizontale) nous donne la longueur d'onde à partir de laquelle les cristallites commencent à absorber (figure II.13).

Le gap optique est alors donné par la relation :

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_0 \text{ (nm)}$$

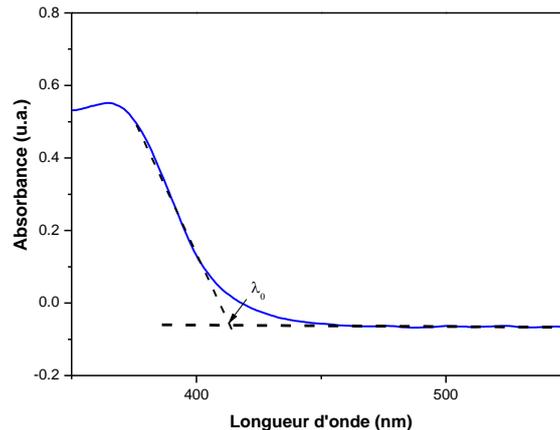


Figure II.13 : Détermination du gap optique à partir de l'absorbance.

II.3.4. Photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semiconducteurs et les isolants. Cette dernière peut servir à l'étude de la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.

II.3.4.1. Principe

Le principe de fonctionnement de la photoluminescence est simple : on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

La photoluminescence résulte d'une excitation lumineuse, il existe plusieurs autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique. La catholuminescence résulte du

bombardement par un faisceau d'électrons. La triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail est de type Shimadzu RF-6000 dont l'image est illustrée sur la figure II.14.



Figure II.14 : Spectroscopie de photoluminescence utilisé.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé le protocole d'élaboration des aérogels de TiO_2 pur et dopés avec des atomes d'euprimum avec des teneurs atomiques de 0.5 et 1%. Nous avons détaillé l'autoclave utilisé pour le séchage supercritique. Sont aussi décrite les techniques de caractérisation qui ont été utilisées comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (ATR), les spectroscopies UV-Visible et de luminescence.

Chapitre III :
Propriétés structurales
et optiques des
aérogels TiO_2 pur et
dopés Eu

III. Propriétés structurales et optiques des aérogels TiO_2 pur et dopés Eu

Dans ce chapitre on présente, avec interprétations, les résultats obtenus des différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette étude. Des poudres d'aérogels de TiO_2 pur et dopé Eu ont été élaborées par voie chimique associée à un séchage dans les conditions supercritique de l'isopropanol. Les teneurs en terre rare $[\text{Eu}]/[\text{Ti}]$ ont été fixées à 0.005 et 0.01(soient 0.5 et 1%). Après élaboration, les produits obtenus ont été directement (sans traitement thermique) caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopies infrarouge (ATR), UV-Visible (absorbance) et de photoluminescence (PL).

III.1. Propriétés structurales

Les aérogels de TiO_2 pur et dopé Eu (0.5 et 1 %) élaborés dans les conditions supercritiques de l'isopropanol, ont fait l'objet de caractérisation par la diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre de type Rigaku miniFlex. Les rayons X sont produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ (de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et une tension d'accélération 40 kV et un courant de 15 mA. Les diffractogrammes bruts des échantillons élaborés sont représentés sur la figure III.1. Les pics les plus importants observés entre 20 et 80° ainsi que les plans (hkl) correspondants (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) sont ceux de TiO_2 de structure tétragonale de la phase anatase (JCPDS Card N° 21-1272) [86,87]. Globalement, les spectres bruts ne montrent pas une différence notable ni dans les positions ni dans les intensités des pics.

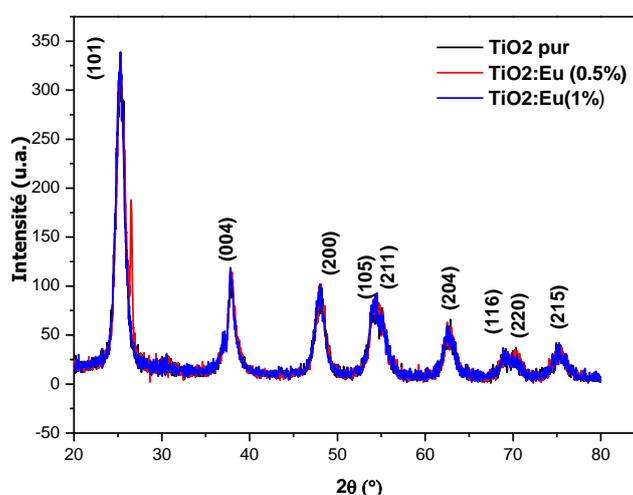


Figure III.1 : Diffractogrammes bruts des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.

Les diffractogrammes traités (lissés et déplacés verticalement) sont présentés sur la figure III.2. On constate bien un alignement presque vertical dans les positions des pics, le pic (103) est plus visible et un élargissement presque identique aux niveaux des raies. Ceci indique que les atomes d'europium introduits dans la matrice de TiO_2 n'ont pas d'effets considérables sur les paramètres structuraux et la taille des cristallites. On pense que la teneur en Eu dans la matrice de TiO_2 (inférieure à 1%) est très petite pour pouvoir créer des changements au niveau des propriétés structurales des aérogels. On observe aussi un nouveau pic uniquement dans le diffractogramme de l'aérogel dopé avec une teneur de 0.5% au voisinage de $2\theta = 26.51^\circ$ comme il est illustré sur la figure III.3. Ce pic peut être celui qui correspond au plan (110) du TiO_2 rutile, qui est généralement observé à $2\theta = 27.0^\circ$ dans le cas du rutile pur (JCPDS Card N° 21-1276) [87]. Ce décalage est probablement dû aux conditions d'élaboration et à la présence simultanée des 2 phases (rutile et anatase).

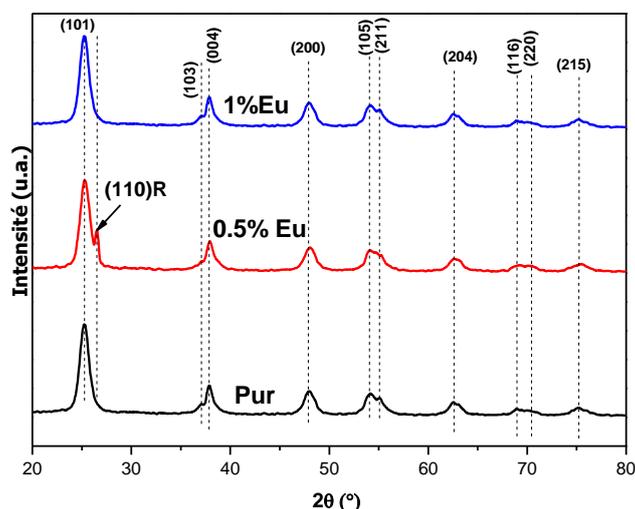


Figure III.2 : Diffractogrammes traités des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.

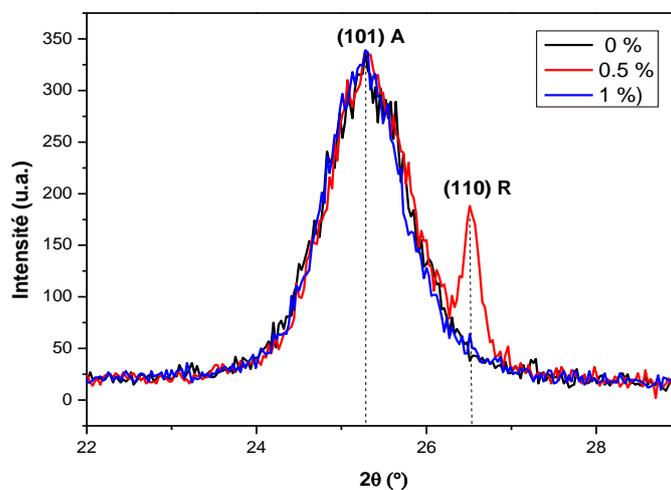


Figure III.3 : Pics (101) de l'anatase et (110) du rutile.

On va essayer d'approfondir l'étude de ces propriétés structurales par des calculs pour faire ressortir les singularités qui peuvent être très intéressantes. L'anatase est une structure tétragonale quadratique ayant une distance interréticulaire d_{hkl} donnée par l'expression :

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

La loi de Bragg stipule que :

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

A partir du plan (200) on estime les paramètres $a=b$ avec la formule :

$$a = b = \lambda / \sin\theta \quad (\text{III.3})$$

De même, à partir du plan (004) on détermine aussi le paramètre c par la formule :

$$c = 2\lambda / \sin\theta \quad (\text{III.4})$$

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

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

Où D est la taille moyenne des cristallites, β est la largeur à mi-hauteur du pic exprimée en radians et θ est la position angulaire du pic de diffraction.

Les paramètres de maille a et c ainsi que la taille moyenne des cristallites (la taille des cristallites est calculée à partir les 3 premiers pics de diffraction) sont déterminés et répertoriés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres de maille (a et c) et taille moyenne des cristallites (D) des nanostructures de TiO₂.

Aérogel	$a=b$ (nm)	c (nm)	D_1 (nm)	D_2 (nm)	D_3 (nm)	D_m (nm)
TiO ₂ pur	0.3784	0.9480	6.37	6.1	5.9	6.12
TiO ₂ : Eu 0.5%	0.3782	0.9496	5.9	7.7	6.36	6.63
TiO ₂ :Eu 1%	0.3786	0.9488	7.01	6.95	6.58	6.84

D'après les valeurs du tableau III.1, on constate que pour un dopage Eu faible (inférieur à 1%) la taille des cristallites et les paramètres de maille sont insensibles aux ions Eu³⁺ introduits dans le réseau de la maille élémentaire de TiO₂. Il y a de petites fluctuations dans les valeurs des paramètres de maille : lorsque le paramètre « *a* » augmente, le paramètre « *c* » diminue. Avec un dopage de 0.5%, le paramètre « *a* » diminue légèrement de 0.3784 nm à 0.3782 nm et le paramètre « *c* » augmente de 0.9480 nm à 0.9496 nm. De l'autre côté, pour le dopage 1%, on constate que le paramètre « *a* » passe à 0.3786 nm (augmentation) et « *c* » passe à 0.9488 nm (diminution). Comme les rayons ioniques sont de 0.107 nm (Eu³⁺) et de 0.068 nm (Ti⁴⁺), il est tout à fait normal que les ions Eu³⁺ occupent, en premier lieu, les positions interstitielles dans le réseau TiO₂ néanmoins avec ces quantités qui semblent être faibles. Si, au contraire, on augmente la concentration en Eu, les ions dopants vont occuper les sites vacants de Ti⁴⁺ et on observera une augmentation considérable dans les paramètres de maille [88,89]. On peut aussi supposer que, étant donné le rayon ionique de Eu³⁺ est beaucoup plus grand que celui de Ti⁴⁺, il est donc difficile pour le remplacement Ti⁴⁺ dans le réseau de TiO₂ par les ions Eu³⁺. On peut en déduire que la plupart des ions Eu³⁺ sont dispersés à la surface du TiO₂, ce qui est cohérent avec les résultats de la DRX [90,91].

Lorsque les ions Eu³⁺ sont incorporés dans le réseau cristallin de TiO₂, les cristallites subissent des contraintes locales (stress) de nature compressive ou de tension, provoquant ainsi une diminution ou une augmentation du volume de la maille élémentaire. Ceci entraîne une altération de la périodicité du réseau et une diminution locale de la symétrie cristalline [88,89,92].

La présence de la phase rutile dans le TiO₂ anatase peut aussi influencer le comportement des paramètres de maille avec les ions dopants Eu³⁺ [91-93].

De l'autre côté, on constate que la taille moyenne des cristallites de tous les aérogels est inférieure à 10 nm, et en plus, avec le dopage, la taille moyenne passe de 6.12 nm (pur) à 6.84 nm (dopage 1%). Cette augmentation de taille avec le dopage est aussi observée dans d'autres travaux [93-95].

III.2. Propriétés infrarouges (ATR)

Les aérogels pur et dopés Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (ATR) à l'aide d'un spectromètre de type Agilent Technologies Cary 630 FTIR. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure III.4. Dans tous les spectres on remarque la présence de petites bandes qui diffèrent uniquement en intensité et qui sont situées aux voisinages de 2970, 1540, 1420 et 1050 cm^{-1} . La bande d'absorption à 2970 cm^{-1} est associée à la vibration du groupement -OH due à la présence de quelques traces d'eau dans le produit. Les bandes à 1540 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} sont assignées respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C=O [96,97]. La petite bande à 1050 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de la liaison C-O [96]. Une très large bande d'absorption qui s'étale de 400 à 860 cm^{-1} est observée dans tous les spectres ATR. Elle est due aux différents types de vibrations des liaisons Ti-O-Ti (entre 560 cm^{-1} et 860 cm^{-1}) et Ti-O (entre 400 et 700 cm^{-1}) [98].

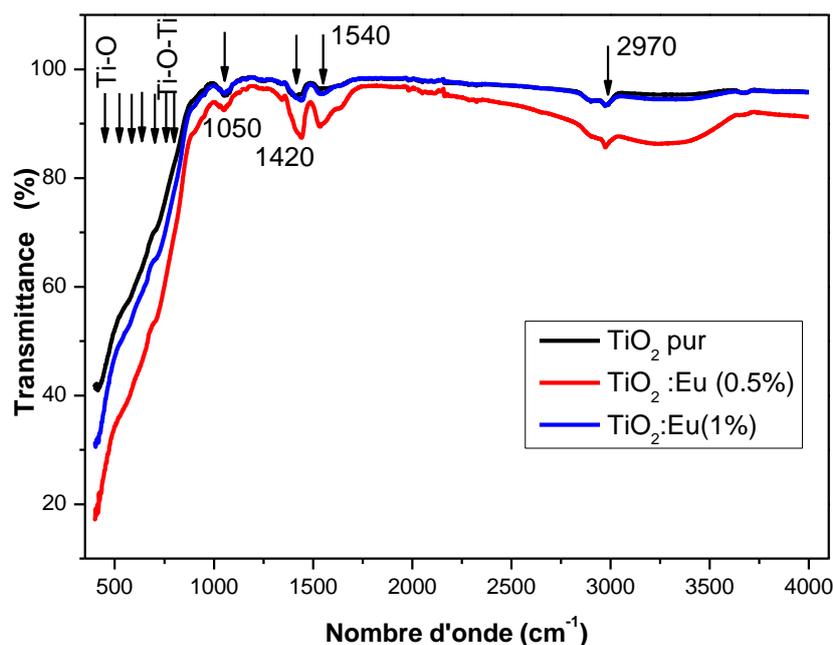


Figure III.4 : Spectres infrarouges (ATR) des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.

On remarque que cette bande se déplace vers le côté des grands nombres d'onde après l'introduction des atomes d'euporium dans les cristallites de TiO_2 . En plus, cette bande devient plus intense suite au remplacement des sites vacants de Ti^{4+} par les ions Eu^{3+} , augmentant ainsi le nombre de liaisons Ti-O et Ti-O-Ti [96-98].

III.3. Propriétés optiques (UV-Visible)

Les propriétés optiques des produits sont étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Thermo-Scientific Evolution 201. Les spectres de l'absorbance (absorption optique) des aérogels de TiO_2 pur et dopé (avec 0.5 et 1% d'atomes Eu) élaborés dans l'isopropanol supercritique sont présentés sur la figure III.5. Les spectres des 3 échantillons présentent une forte absorption dans le domaine UV (inférieur à 342 nm). Ce bord d'absorption (342 nm ou 3.62 eV) correspond à l'absorption fondamentale (transition bande à bande) du semi-conducteur. Après l'introduction des ions Eu^{3+} dans la matrice du TiO_2 , la pente d'absorbance des cristallites est légèrement décalée vers le côté des petites longueurs d'ondes, indiquant ainsi une légère augmentation du gap optique après le dopage. D'autre part, on observe une baisse de l'absorbance après le dopage dans la région 400-500 nm comme indiqué sur la figure III.5.

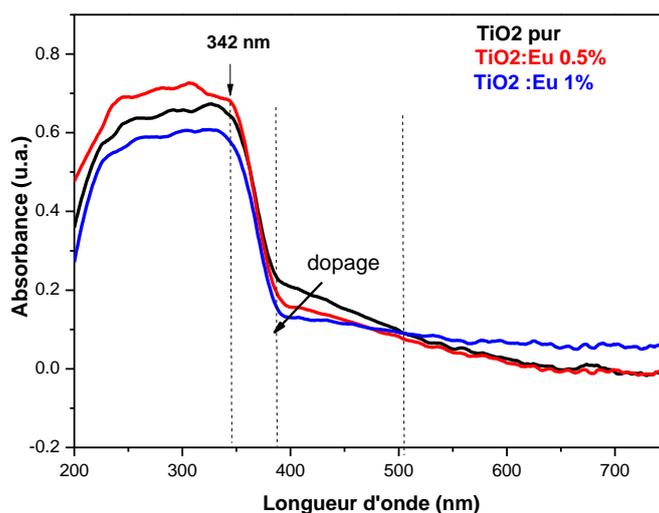


Figure III.5 : Spectres d'absorption (UV-Visible) des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.

Le gap optique E_g peut être déterminé par la relation :

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_0 \text{ (nm)} \quad (\text{III.6})$$

Où λ_0 est défini comme étant la longueur d'onde à partir de laquelle les cristallites de TiO_2 commencent à absorber. Cette valeur λ_0 est géométriquement définie comme étant l'intersection de l'absorption dans le visible (ligne horizontale) et la partie linéaire (pente) de l'absorption dans l'UV (ligne oblique) comme montré sur la figure III.6. Les valeurs de la

longueur d'onde λ_0 , estimées par cette méthode, représente la longueur d'onde à partir de laquelle les cristallites de TiO_2 commencent à absorber (c'est-à-dire les énergies avec lesquelles les électrons de la bande de valence commencent à transiter vers la bande de conduction). Les valeurs de λ_0 estimées sont 386.5 nm pour le pur, 385.5 nm pour le 0.5% Eu et 385 nm pour l'aérogel dopé à 1% Eu. Les valeurs du gap optique, sont alors 3.20 eV pour TiO_2 pur, et 3.21 eV pour 0.5% et 3.22 eV pour l'aérogel dopé 1% Eu. Cette augmentation insignifiante du gap optique montre que le dopage des cristallites de TiO_2 avec des atomes Eu, dont la teneur est inférieure à 1% atomique n'a pas d'influence significative sur le gap optique des nanostructures d'aérogels élaborés dans l'isopropanol supercritique [99].

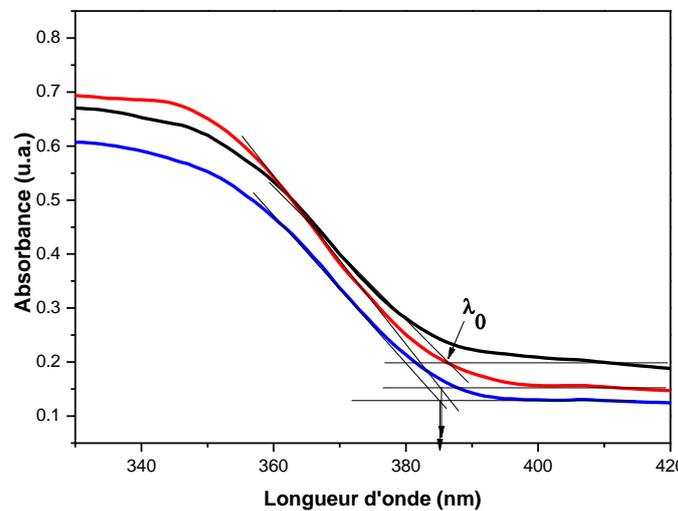


Figure III.6 : Détermination du gap optique à partir des spectres d'absorption.

III.4. Propriétés de luminescence (PL)

Les propriétés de photoluminescence ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu RF-6000. La figure III.7 montre les spectres d'émission de photoluminescence (PL) des échantillons de TiO_2 pur et dopé Eu enregistrés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Tous les spectres présentent une forte émission ultraviolette avec 2 importantes bandes aux voisinages de 388 nm et 377 nm. La bande d'émission à 377 nm (3.28 eV) est due à la transition des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence (émission bande à bande), par contre celle autour de 388 nm (3.19 eV) 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 [100,101].

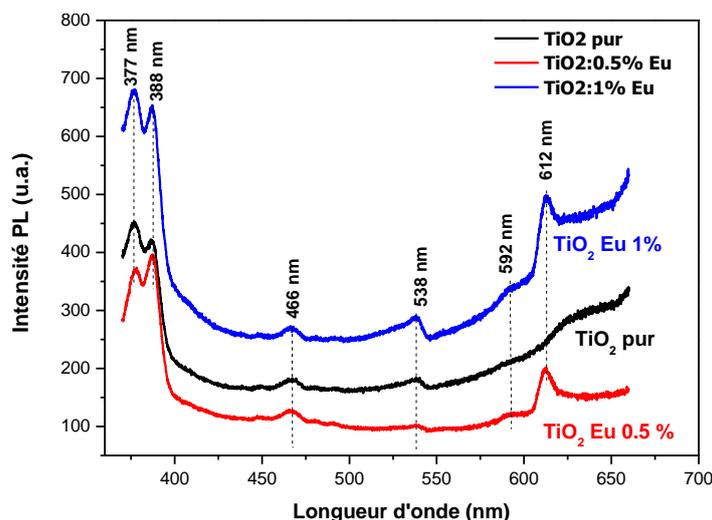


Figure III.7 : Spectres de photoluminescence (PL) des aérogels de TiO_2 pur et dopés Eu.

On constate l'absence de décalage significatif des positions des bandes après le dopage, par contre une importante augmentation en intensité est observée après le dopage 1%. En plus de cette importante émission UV, on peut constater, dans la partie visible du spectre la présence de petites raies d'émission à 466 nm (émission bleue) et 538 nm (émission verte) et un épaulement aux alentours de 592 nm (émission rouge). Ces émissions sont dues aux défauts de structures (lacune d'oxygène, lacune de titane, anti-site, position interstitielle, ...etc.). La nouveauté est la présence d'une bande d'émission aux voisinages de 612 nm dans les spectres des aérogels dopés Eu. Cette émission est certainement due aux atomes Eu puisqu'elle est

présente uniquement dans les spectres des aérogels dopés. Elle montre aussi que les ions Eu^{3+} sont bien incorporés dans le réseau du TiO_2 . Il y a 2 possibilités d'incorporation de Eu^{3+} dans les cristaux de TiO_2 : substitution ou/et interstitiel [88]. Dans les 2 cas il se produit des niveaux localisés dans le gap qui contribuent à la caractéristique de la réponse PL [94]. Les nanoparticules de TiO_2 : Eu montrent des bandes d'émission fines et bien définies qui sont associées aux ions Eu^{3+} correspondant aux relaxations radiatives des niveaux $^5\text{D}_0$ vers les niveaux $^7\text{F}_2$ [95].

III.5. Conclusion

Des nanostructures d'aérogels de dioxyde de titane (TiO_2) pur et dopées Eu (0.5 % Et 1%) sont élaborées avec succès par le procédé sol-gel dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Les poudres obtenues sont caractérisées sans traitement thermique par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopies infrarouge (ATR), UV-Visible et de photoluminescence (PL). Les mesures DRX ont révélé que les nanostructures obtenues de TiO_2 sont de l'anatase polycristalline avec une structure tétragonale quadratique. Les paramètres de maille et les tailles des cristallites ont été trouvés presque indépendants de la teneur en europium. La taille moyenne augmente de 6.12 nm à 6.86 nm. Les spectres ATR ont montré une grande pureté des nanostructures élaborées et que la position de la bande d'absorption liée aux différentes liaisons de vibration Ti-O et Ti-O-Ti du TiO_2 est décalée vers le côté des grands nombres d'onde avec le dopage. Les spectres UV-Visible ont montré que le gap optique augmente légèrement avec le dopage. Les mesures PL ont démontré l'incorporation des ions Eu^{3+} dans le réseau TiO_2 par la présence d'une bande d'émission à 612 nm liée aux transitions radiatives du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux $^7\text{F}_2$ de l'europium.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail des poudres d'aérogels de TiO_2 pur et dopé à l'euporium ont été élaborées dans les conditions supercritiques de l'isopropanol en mélangeant 4 ml de tétra-isopropoxide de titane (TIPT) comme précurseur, 10 ml de méthanol comme solvant et 10 ml d'acide acétique comme catalyseur. Les teneurs en euporium ($[\text{Eu}]/[\text{Ti}]$) dans les solutions de départ pour les aérogels dopés sont fixées à 0.005.

Les 3 produits élaborés ont été caractérisés sans traitement thermique par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (ATR), les spectroscopies UV-Visible et de luminescence (PL).

Les résultats DRX ont montré que les aérogels obtenus de TiO_2 sont de l'anatase polycristalline avec une structure tétragonale quadratique. Les paramètres de maille et les tailles des cristallites ont été trouvés presque indépendants de la teneur en euporium. La taille moyenne augmente de 6.12 nm à 6.86 nm après le dopage Eu.

Les spectres ATR ont montré une grande pureté des nanostructures élaborées. Aussi la position de la bande d'absorption liée aux différentes liaisons de vibration Ti-O (400 cm^{-1} - 700 cm^{-1}) et Ti-O-Ti (560 cm^{-1} - 860 cm^{-1}) de TiO_2 est décalée vers le côté des grands nombres d'onde avec le dopage. En plus, cette bande devient plus intense suite au remplacement des sites vacants de Ti^{4+} par les ions Eu^{3+} , augmentant ainsi le nombre de liaisons Ti-O et Ti-O-Ti.

Les spectres UV-Visible ont montré que le gap optique augmente légèrement avec le dopage. Après l'introduction des ions Eu^{3+} dans la matrice du TiO_2 , la pente d'absorbance des cristallites est légèrement décalée vers le côté des petites longueurs d'ondes, justifient ainsi une légère augmentation du gap optique. D'autre part, on observe une baisse de l'absorbance après le dopage dans la région 400-500 nm.

Les mesures PL ont démontré l'incorporation des ions Eu^{3+} dans le réseau TiO_2 par la présence d'une bande d'émission à 612 nm liée aux transitions radiatives du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux $^7\text{F}_2$ de l'euporium.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Bedard, P. (2017). Clef d'identification des minéraux communs (ilménite n. f. FeTiO_3). Pierrebedard. consulté le 20 juin 2021 sur <https://cours.polymtl.ca/PBedard/glq1100/mineraux/ilmenite/ilmenite.html>
- [2] Daragnes, L. (2018). Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers [Thèse de doctorat, université de bordeaux U.F.R des sciences pharmaceutiques]. Hall archive ouvert. <https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01906388>
- [3] Bouhadoun, S. (2015). Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse [Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, préparée à "Université Paris-Sud"]. Hall archive ouvert. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01275433>
- [4] Fujishima, A and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (5358), 37–38.
- [5] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53-229.
- [6] Karmakar, A and Zhang, Q and Zhang, Y. (2014). Neurotoxicity of nanoscale materials. *J. Food Drug Anal*, 22(1), 147–160.
- [7] Kumar, S, G and Devi, L, G. (2011). Review on Modified TiO_2 Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem.A*, 115(46), 13211–13241.
- [8] Carp, O and Huisman, C, L and Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177.

- [9] Youssef, Z. (2017). Nanoparticules de TiO₂ Couplées à Des Photosensibilisateurs Pour Des Applications En Photocatalyse Et En Thérapie Photodynamique [Thèse de doctorat, Université de Lorraine et Université Libanaise].
- [10] Cottineau, T; Pronkin, S, N; Acosta, M; Meny, C; Spitzer, D and Keller, V. (2013). Synthesis of vertically aligned titanium dioxide nanotubes on microcantilevers for new nanostructured micromechanical sensors for explosive detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 489–497. doi:10.1016/j.snb.2013.03.049
- [11] Wang, Q; Zhang, C; Miao, J; Zhang, Y; Zhao, C; Zhang, Z; Wen, T and Shen, N. (2019). Graphene-encapsulated Cu/TiO₂ nanotubes anode materials for lithium/sodium ion batteries. *Materials Letters*, 240, 267–270. doi: 10.1016/j.matlet.2019.01.030
- [12] Yuliza, E; Saehana, S; Rahman, D, Y; Rosi, M; Khairurrijal and Mikrajuddin, A. (2013). Enhancement Performance of Dye-Sensitized Solar Cells from Black Rice as Dye and Black Ink as Counter Electrode with Inserting Copper on the Space between TiO₂ Particle's by Using Electroplating Method. *Materials Science Forum*. consulted on May 16, 2019 on: <https://www.scientific.net/MSF.737.85>.
- [13] Grandcolas, M; Cottineau, T; Louvet, A; Keller, N and Keller, V. (2013). Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO₃-modified TiO₂ nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139, 128–140. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.02.041
- [14] Marien, C, B, D; Cottineau, T; Robert, D and Drogui, P. (2016). TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 1–6. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.040
- [15] Huang, C; Guo, R; Pan, W; Tang, J; Zhou, W; Liu, X; Qin, H and Jia, P. (2019). One-dimension TiO₂ nanostructures with enhanced activity for CO₂ photocatalytic reduction. *Applied Surface Science*, 464, 534–543. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.114

- [16] Zhang, M; E, L; Zhang, R and Liu, Z. (2018). The effect of SiO₂ on TiO₂-SiO₂ composite film for selfcleaning application. *Surfaces and Interfaces*, 16, 194-198. doi: 10.1016/j.surfin.2018.10.005
- [17] Duan, Z; Zhu, Y; Ren, P; Jia, J; Yang, S; Zhao, G; Xie, Y and Zhang, J. (2018). Non-UV activated superhydrophilicity of patterned Fe-doped TiO₂ film for antifogging and photocatalysis. *Applied Surface Science*, 452, 165–173. doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.029
- [18] Marchal, C; Piquet, A; Behr, M; Cottineau, T; Papaefthimiou, V; Keller, V; Caps, V. (2017). Activation of solid grinding-derived Au/TiO₂ photocatalysts for solar H₂ production from watermethanol mixtures with low alcohol content. *Journal of Catalysis*, 352, 22-34. doi: 10.1016/j.jcat.2017.04.035
- [19] Rambabu, Y; Jaiswal, M and Roy, S, C. (2015). Enhanced photoelectrochemical performance of multi-leg TiO₂ nanotubes through efficient light harvesting. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(29), 295302. doi: 10.1088/0022-3727/48/29/295302
- [20] Leng, Y, X; Huang, N; Yang, P; Chen, J, Y; Sun, H; Wang, J; Wan, G, J; Tian, X, B; Fu, R, K, Y; Wang L, P and Chu, P, K. (2002). Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition. *Surface and Coatings Technology*, 156(1-3), 295-300. doi: 10.1016/S0257-8972(02)00092-0
- [21] Aurbach, D; Zaban, A. (1995). The application of EQCM to the study of the electrochemical behavior of propylene carbonate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 393(1-2), 43-53. doi: 10.1016/j.prosolidstchem.2004.08.001
- [22] Xu, K; Zhuang, G, V; Allen, J, L; Lee, U; Zhang, S, S; Ross, P, N; Jow, T. R. (2006). Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarbonates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(15), 7708-7719. doi:10.1021/jp0601522
- [23] Berkani, O. (2013). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel [Thèse de doctorat, Université Constantine 1].

- [24] Crisbasan, A. (2017). Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂ [Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté].
- [25] Gazal, Y. (2015). Étude de la croissance de couches minces de TiO₂ et TiO₂/SiO₂ par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique [Thèse de doctorat, Université de Limoges]. Hall archive-ouvert.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01251861>
- [26] Atyaoui, A. (2013). Elaboration De TiO₂ Sous Forme De Couche Mince Dopée Et Nanotubulaire : Caractérisation Électrochimique Et Performance Photocatalytique [Thèse de doctorat, Université de Tunis el Manar ; Université Pierre et Marie curie]. Hall archive-ouvert.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00864900/document>
- [27] Kyeremateng, N, A. (2012). Matériaux Avancés à Base des nanotubes de TiO₂ pour la Fabrication de Microbatteries 3D Li-ion [Thèse de doctorat, Université Aix Marseille]. these.fr. <https://www.theses.fr/2012AIXM4772.pdf>
- [28] Landmann, M; Rauls, E and Schmidt, W, G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics Condensed Matter*, 24 (19), 195503. doi : 10.1088/0953-8984/24/19/195503
- [29] Scarpelli, F; Mastropietro, T, F; Poerio, T and Godbert, N. (2018). Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. Intechopen, 10(5772), 57-80. doi:10.5772/intechopen.74244
- [30] Liu, Z; Andreev, Y, G; Robert Armstrong, A; Brutti, S; Ren, Y and Bruce, P, G. (2013). Nanostructured TiO₂ (B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 235-244. doi:10.1016/j.pnsc.2013.05.001
- [31] Jouenne, V. (2013). Nanocristaux de dioxyde de titane à morphologie contrôlée : synthèse, suspensions colloïdales et dépôt par électrophorèse [Thèse de doctorat, Université de Nantes]. These.fr. <http://archive.bu.univ-nantes.fr/pollux/show.action?id=c3b26761-dabc-43ff-ab7b-2fe3f95f0dd4>

- [32] http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/06-Etat_solide/deug/tio20.html
- [33] Mo, S, D; Ching, W. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19), 13023–13032. doi:10.1103/physrevb.51.13023
- [34] Pardis, S. (2011). synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse laser-étude des propriétés optiques et de la structure électronique [Thèse de Doctorat, université paris sud XI]. Hal archives-ouvertes.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00677864/document>
- [35] Azouani, R. (2009). Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible [Thèse de Doctorat, Paris XIII]. Hal archives-ouvertes.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00464422/document>
- [36] Hanini, F. (2014). Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques [Thèse de doctorat, Université Constantine1]. bu.umc.edu.dz. <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/HAN6612.pdf>
- [37] Favet, T. (2019). Conversion de l'énergie solaire en carburant H₂ par photoélectrolyse de l'eau sur des nanomatériaux hybrides à base de TiO₂/nanoparticules [Thèse de doctorat, Université de Strasbourg]. Hal archives-ouvertes.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03186944/document>
- [38] Braun, J, H; Baidins, A; Marganski, R, E. (1992). TiO₂ pigment technology: a review. *Progress in Organic Coatings*, 20(2), 105–138. doi: 10.1016/0033-0655(92)80001-d
- [39] <https://www.drugbank.ca/drugs/DB09536>
- [40] Melouki, M. (2012). Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel [Mémoire de magister, Université d'Oran].
- [41] Peters, R; Bommel, G, v; Helsper, H; Weigel, S; Marvin, H; Bouwmeester, H; Rietveld, A and Oomen, A. (2008). Characterisation Of Titanium Dioxide In Food And Food Additives. *International Journal of Food Microbiology*, 123, 288-92.

- [42] Bianchi, C, L; Pirola, C; Stucchi, M; Sacchi, B; Cerrato, G; Morandi, S; Michele, A ,D; Carletti, A and Capucci, V. (2016). A New Frontier of Photocatalysis Employing Micro-Sized TiO₂: Air/Water Pollution Abatement and Self-Cleaning/ Antibacterial Applications; Semiconductor Photocatalysis-Materials. Mechanisms and Applications, chapter 23.
- [43] Chawengkijwanich, C; Hayata, Y. (2008). Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests. International Journal of Food Microbiology, 123(3), 288–292. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2007.12.017
- [44] Jacobs, J, F; van de Poel, I; Osseweijer, P. (2010). Sunscreens with Titanium Dioxide (TiO₂) Nano-Particles: A Societal Experiment. Nanoethics, 4(2), 103–113. doi:10.1007/s11569-010-0090-y
- [45] Weir, A; Westerhoff, P; Fabricius, L; Hristovski, K; von Goetz, N. (2012). Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products. Environmental Science and Technology, 46(4), 2242–2250. doi:10.1021/es204168d
- [46] Li, S; Fu, J. (2013). Improvement in corrosion protection properties of TiO₂ coatings by chromium doping. Corrosion Science, 68, 101–110. doi:10.1016/j.corsci.2012.10.040
- [47] Ebelmen. (1846). Untersuchungen uber die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. Justus Liebig's Ann. Chem, 57 (3), 319-355.
- [48] Geffcken D, W; Berger D, E. (1943). Verfahren zur Aenderung des Reflexionsvermoegens optischer Glaeser. Brevet NDE736411 (C).
- [49] Brinker C, J. Scherer G, W. (1990). A Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press.
- [50] Schroeder, H. (1962). Properties and Applications of Oxide Layers Deposited on Glass from Organic Solutions. Opt. Acta Int. J. Opt, 9 (3), 249-254.

- [51] Hermange, K. (2016). Revêtements sol-gel composites sur acier pour applications tribologiques [Thèse de doctorat, université de valenciennes et du Hainaut-cambresis]. theses.fr. <http://www.theses.fr/2016VALE0006/document>
- [52] Guglielmi, M. (1997). Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1-3), 443–449. doi:10.1007/bf02436880
- [53] Wang, D; Bierwagen, G, P. (2009). sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat*, 64 (4), 327-338.
- [54] Partlow, D, P; Yoldas, B, E. (1981). Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 46(2), 153–161. doi:10.1016/0022-3093(81)90156-3
- [55] Göpel, W; Anderson, J, A; Franckel, D; Aehnig, M, J; Phillips, K; Schäffer, J, A and Rucker, G. (1984). *Surface science*, 139, 333.
- [56] Weast, R, C and Astle, M, J. (1982-1983). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (63ème édition). CRC Press, Boca-Raton, Florida.
- [57] Sallard, S. (2004). Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels [Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan]. Hal archives-ouvertes.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00133730>
- [58] Flory, P, J. (1941). Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation. *Journal of the American Chemical Society*, 63(11), 3083–3090. doi:10.1021/ja01856a061
- [59] Stockmayer, W, H. (1943). Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *Journal of Chemical Physics*, 11, 45-55.
- [60] Winter, H, H; Chambon, F. (1986). Analysis of linear Viscoelasticity of a crosslinking polymer at the Gel point. *Journal of rheology*, 30(2), 367-382.

- [61] Brinker, C, J; Scherer, G, W. (1990). Drying, Sol-gel science: The Physics and chemistry of sol-gel processing (453-513). Academic Press. http://depts.washington.edu/solgel/documents/class_docs/MSE502/Sol-Gel_Science_The_physics_and_chemistry_of_sol-gel_processing_-_Brinker_1990.pdf
- [62] Duffours, L; Woignier, T; Phalippou, J. (1996). Irreversible volume shrinkage of silica aerogels under isostatic pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194(3), 283–290. doi:10.1016/0022-3093(95)00499-8
- [63] Kistler, S, S. (1932). Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1), 52–64. doi:10.1021/j150331a003
- [64] Brunner, G. (1994). Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes (illustrée, Volume 4). Springer Science & Business Media.
- [65] Kistler, S, S. (1931). Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature*, 127(3211), 741. doi: 10.1038/127741a0
- [66] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-physique-chimie-tiafp/archive-1/aerogels-af3609/>
- [67] Franc, J. (2007). Elaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique [Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne]. Hal archives-ouvertes.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00366957/document>
- [68] Bazine, A. (2017). Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) aux propriétés photocatalytiques [Mémoire de Magister, Université Constantine1]. bu.umc.edu.dz. <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/BAZ7156.pdf>
- [69] Bru, K; Christmann, P; Labbé, J, F; Lefebvre, G. (2015). Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public. BRGM/RP-65330-FR. 194, 58 fig, 32 tab.

- [70] https://terreetavenir.com/wp-content/uploads/2021/02/1024px-Tableau_periodique_des_elements-terre-rare.png
- [71] <https://www.pse-mendelejew.de/en/europium/>
- [72] <https://www.alfa.com/fr/catalog/077115/>
- [73] <https://www.biochemopharma.fr/reagents/methanol-hplc-213012500.aspx>
- [74] <https://www.humeau.com/acide-acetique-99-100-recta-pur-prolabo-20103330-2-51-18002010367.html>
- [75] <https://www.alfa.com/fr/catalog/015290/>
- [76] <http://www.dogalimited.com/en/product/parr-series-4570-4580-ht-hp-reactors>
- [77] Eberhart, J, P. (1997). *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*. Dunod paris.
- [78] <https://www.rigaku.com/products/xrd/miniflex>
- [79] Griffiths, P ; de Haseth, J, A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd edition). Wiley-Blackwell.
- [80] ThermoNicolet. (2002). *Theory of Infrared Spectroscopy Instrumentation*. 1–2.
- [81] Bonneau, A. (2017). *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*. Association des Archéologues du Québec.
- [82] Vial, B. (2013). *Étude de résonateurs électromagnétiques ouverts par approche modale. Application au filtrage multispectral dans l'infrarouge* [thèse de doctorat, école Centrale Marseille]. Hall archives-ouvert.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00918651>
- [83] Milosevic, M. (2004). Internal Reflection and ATR Spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3), 365–384. doi: 10.1081/ASR-200030195
- [84] <https://eag.com/fr/resources/appnotes/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir-services/>

- [85] <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/ir-raman/theorie-illustree/6>
- [86] Chi, B; Victorio, E, S and Jin, T. (2006). Synthesis of Eu-doped photoluminescent titania nanotubes via a two-step hydrothermal treatment *Nanotechnology*. 17, 2234–2241.
- [87] Joni, M; Nulhakim, L and Panatarani, C. (2018). Characteristics of TiO₂ particles prepared by simple solution method using TiCl₃ precursor. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 1080, 012042. doi:10.1088/1742-6596/1080/1/012042
- [88] Leostean, C; Stefan, M; Pana, O; Cadis, A, I; Suciu, R, C; Silicas, T, D; Gautron, E. (2013). Properties of Eu doped TiO₂ nanoparticles prepared by using organic additives. *Journal of Alloys and Compounds*, 575, 29-39.
- [89] Chen, D; Zhu, Q; Lv, Z; Deng, X; Zhou, F; Deng, Y. (2012). Microstructural and photocatalytic properties of Eu-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles by sol–gel method. *Materials Research Bulletin*, 47(11), 3129–3134. Doi: doi:10.1016/j.materresbull.2012.08.021
- [90] Patnaik, P. (2003). *Handbook of inorganic chemicals* (529, 769-771). New York: McGraw-Hill.
- [91] Fuqiang, D; Guangshuai, T. (2017). Analysis of clinical efficacy of amlodipine combined with telmisartan capsules in the treatment of hypertension. *Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutic*, 5, 254 – 256.
- [92] Yina, J; Xiang, L; Zhao, X. (2007). Monodisperse spherical mesoporous Eu-doped TiO₂ phosphor particles and the luminescence properties. *Applied Physics Letters*, 90(11), 113112. doi:10.1063/1.2712495
- [93] Li, W; Liang, R; Hu, A; Huang, Z and Zhou, Y, N. (2014). Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO₂ photocatalysts. *RSC Advances*, 4(70), 36959. doi:10.1039/C4RA04768K

- [94] Steiawati, E; Kawano, K; Tsuboi, T and Seo, H, J. (2008). Studies on Thermal Migration of Eu Ion Doped into TiO₂ Nanoparticles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 4651–4657.
- [95] Ningthoujam, R, S; Sudarsan, V; Vatsa, R, K; Kadam, R, M; Jagannath; Gupta, A. (2009). Photoluminescence studies on Eu doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1-2), 864–870. doi:10.1016/j.jallcom.2009.07.090
- [96] Pavia, D, L; Lampman, G, M; Kriz, G, S; Vyvyan, J, A. (2014). *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning.
- [97] Chang, J, A; Vithal, M; Baek, I, C; Seok, S, I. (2009). Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic aci. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(4), 749-756. doi:10.1016/j.jssc.2008.12.024
- [98] Jiang, X; Wang, Y; Herricks, T; Xia, Y. (2004). Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. *Journal of materials chemistry*, 14(4), 695–703. Doi: 10.1039/B313938G
- [99] Huang, C; Guo, R; Pan, W; Tang, J; Zhou, W; Qina, H; Liu, X; Jia, P. (2018). Eu-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced activity for CO₂ phphotcatalytic Reduction. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 487–495. doi:10.1016/j.jcou.2018.06.004
- [100] Yao, S; Sui, C; Shi, Z. (2011). Preparation and characterization of visible-light-driven europium doped mesoporous titania photocatalyst. *Journal of rare earths*, 29, 10, 929.
- [101] Zhang, H; Zhang, J; Sun, R and Zhou, Y. (2015). Preparation of magnetic and photocatalytic cenosphere deposited with Fe₃O₄/SiO₂/Eu-doped TiO₂ core/shell nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 30(23), 3700–3709. doi:10.1557/jmr.2015.352

Résumé

Des poudres d'aérogels du semiconducteur TiO_2 pur et dopé avec des atomes d'euporium (Eu) ont été synthétisées par voie chimique associée à un séchage dans les conditions de l'isopropanol supercritique à partir du Tétrahydroxyde de titane comme source des ions métalliques. La teneur en Eu dans les solutions est fixée à 0.5 et 1 % atomique. Les produits obtenus ont été caractérisés, sans traitement thermique, par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopies infrarouge (ATR), UV-Visible et de photoluminescence (PL). Les mesures DRX ont montré que les aérogels obtenus sont de l'anatase (TiO_2) polycristalline avec une structure tétragonale quadratique. Les paramètres de maille et les tailles des cristallites ont été trouvés presque indépendants de la teneur en euporium. La taille moyenne augmente de 6.12 nm à 6.86 nm. Les spectres ATR ont montré une grande pureté des nanostructures élaborées et que la position de la bande d'absorption liée aux différentes liaisons de vibration Ti-O et Ti-O-Ti du TiO_2 est décalée vers le côté des petits nombres d'onde avec le dopage. Cette bande augmente aussi en intensité après le dopage suite à l'augmentation du nombre de liaisons. Les spectres UV-Visible ont montré que le gap optique augmente légèrement avec le dopage. Les mesures PL ont démontré l'incorporation des ions Eu^{3+} dans le réseau TiO_2 par la présence d'une bande d'émission à 612 nm liée aux transitions radiatives du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux $^7\text{F}_2$ de l'euporium.

Abstract

Aerogel powders of the pure and doped with europium (Eu) atoms TiO_2 semiconductor were synthesized chemically associated with drying under supercritical isopropanol conditions from titanium tetra-isopropoxide as source of metal ions. The Eu concentration in prepared solutions is fixed at 0.5 and 1 atomic percent. The obtained products were characterized, without heat treatment, by X-ray diffraction (XRD), infrared (ATR), UV-Visible and photoluminescence (PL) spectroscopies. XRD measurements showed that the obtained aerogels are polycrystalline anatase (TiO_2) with tetragonal quadratic structure. The lattice parameters and crystallite sizes were found to be almost independent of europium content. The average crystallites size increases from 6.12 nm to 6.86 nm. The ATR spectra showed a high purity of the elaborated nanostructures and the shift towards small wavenumber side of the absorption band related to the different Ti-O and Ti-O-Ti vibration bonds of the TiO_2 . This band also increases in intensity after doping due to the increase in the number of these bonds. UV-Visible spectra have shown that the optical gap increases slightly with Eu doping. PL measurements demonstrated the incorporation of Eu^{3+} ions into the TiO_2 lattice by the presence of an emission band at 612 nm linked to radiative transitions from the $^5\text{D}_0$ level to the $^7\text{F}_2$ levels of europium.