



## Mémoire de Master

Présenté par :

- MENACER Cylia

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

*Effet de recuit sur les propriétés structurales et optiques des aérogels d'alumine élaborés dans les conditions supercritiques de l'isopropanol*

Soutenu le : 29/06/2025

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme TOUATI	Chimie	Présidente
Mme REDJEDAL	Chimie	Examinatrice
MEDDOURI Melaaz	Chimie	Encadrant

2024-2025

## *Remerciement*

*Je rends grâce à Dieu, qui est guidé mes pas vers la connaissance et l'éducation, permettant ainsi la réalisation de ce modeste travail.*

*Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire. Je remercie tout particulièrement ma promotrice Mme MEDDOURI, pour son accompagnement précieux, sa disponibilité et ses conseils avisés tout au long de ce parcours. Sa rigueur scientifique et son soutien constant ont été pour moi une source de motivation et d'inspiration.*

*J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail et pour leurs remarques constructives qui ont permis d'enrichir cette étude.*

*Je n'oublie pas mes enseignants et collègues qui, par leurs enseignements, leurs encouragements et leur soutien, ont contribué à ma formation et à l'aboutissement de ce projet.*

*Enfin, je remercie chaleureusement ma famille et mes amis pour leur patience, leur compréhension et leur soutien moral tout au long de cette aventure.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes précieux parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience et leurs sacrifices, qui ont été ma source d'inspiration et de soutien constant. Je ne les remercierai jamais assez pour tout ce qu'ils font.*

*A mon frère unique, Massinissa, et à mes sœurs Lina, Thinhinane et Farah, pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ce parcours.*

*A tous les amis, pour leurs mots réconfortant et leur présence sincère tout au long de ce travail.*

*Enfin à toute personne qui m'est cher au cœur, qui m'a encouragé et soutenu de loin*

## Liste des abréviations

$\lambda$ (nm)	Longueur d'onde
$\theta$ (°)	Angle de diffraction
$d$ (Å)	Distance inter-réticulaire
$n$	Ordre de diffraction
$\beta$ (°)	Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction
$D$ (nm)	Taille moyenne des cristallites
$a, b, c$ (Å)	Paramètres de maille cristalline
$V$ (Å <sup>3</sup> )	Volume de la maille unitaire
$P$ (bar)	Pression
$T$ (°C)	Température
$T_c$ (°C)	Température critique
$P_c$ (bar)	Pression critique
$t$	Temps
$eV$	Electron-volt (unité d'énergie, souvent utilisée pour le gap optique)
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>FTIR</b>	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>UV-Visible</b>	Spectrophotométrie dans l'ultraviolet et le visible
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>HCP</b>	Hexagonal compact
<b>CFC</b>	Cubique à faces Centrées
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum (largeur à mi-hauteur)

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> la bauxite .....	3
<b>Figure I.2 :</b> Séquences de transformations des hydroxydes d'alumine vers la phase $\alpha$ .....	4
<b>Figure I.3 :</b> Empilement des atomes d'aluminium et d'oxygène .....	5
<b>Figure I.4 :</b> La maille élémentaire de la phase $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	6
<b>Figure I.5 :</b> La maille élémentaire de la phase $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	7
<b>Figure I.6 :</b> Maille élémentaire de l'alumine- $\gamma$ .....	8
<b>Figure I.7 :</b> Structure cristallographique de la Boehmite .....	8
<b>Figure I.8 :</b> Structure de la bande directe l'alumine.....	10
<b>Figure I.9 :</b> Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte .....	13
<b>Figure I.10 :</b> Schéma général de la synthèse sol-gel .....	14
<b>Figure I.11 :</b> Mécanisme d'alcoxolation .....	16
<b>Figure I.12 :</b> Mécanisme d'oxolation.....	16
<b>Figure I.13 :</b> Principaux types de séchages .....	17
<b>Figure I.14 :</b> Diagramme de phase P, T d'un composé pur .....	18
<b>Figure I.15 :</b> Structure d'un aérogel.....	19
<b>Figure II.1:</b> Agitateur thermique utilisé. ....	22
<b>Figure II.2:</b> Image d'autoclave utilisé. ....	23
<b>Figure II.3:</b> Broyeur utilisé.....	23
<b>Figure II.4:</b> Processus de préparation des aérogels de ZnO par le procédé sol-gel. ....	24
<b>Figure II.5:</b> Courbe $P=f(t)$ .....	25
<b>Figure II.6:</b> Courbe $T=f(t)$ .....	25
<b>Figure II.7:</b> Courbe $P=f(T)$ .....	25
<b>Figure II.8:</b> Four utilisé. (Nabertherm) .....	26
<b>Figure II.9:</b> Poudre récupérée sans recuit.....	26
<b>Figure II.10:</b> Poudre récupérée après le recuit. ....	26
<b>Figure II.11:</b> Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	28
<b>Figure II.12:</b> Image de diffractomètre utilisé. ....	28
<b>Figure II.13:</b> Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).....	29
<b>Figure II.14:</b> Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre .....	32

<b>Figure II.15:</b> spectrophotomètre utilisé.....	33
<b>Figure II.16:</b> spectromètre IR utilisé.....	33
<b>Figure II.17:</b> pastilles préparées pour l'analyse.....	33
<b>Figure II.18:</b> Le montage expérimental de la photoluminescence.....	34
<b>Figure III.1:</b> Diffractogrammes des aérogels d'alumine.....	35
<b>Figure III.2:</b> Spectres FTIR des aérogels d'alumine.....	38
<b>Figure III.3:</b> Spectres d'absorption optique des aérogels d'alumine.....	39
<b>Figure III.4:</b> Spectres de photoluminescence des aérogels d'alumine ( $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ ).....	41

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1:</b> principales propriétés structurales de l'oxyde d'alumine .....	9
<b>Tableau I.2:</b> Valeurs critiques (Tc, Pc) du solvant utilisé.....	18
<b>Tableau II.1:</b> Propriétés physico-chimiques de nitrate d'aluminium. ....	21
<b>Tableau II.2:</b> Propriétés physico-chimiques de l'isopropanol .....	22
<b>Tableau III.1:</b> Paramètres de maille (a , b et c), volume de la maille unitaire(V) et la taille moyenne des cristallites (D) et des aérogels d'alumine.....	37
<b>Tableau III.2 :</b> Les valeurs des gaps optiques des aérogels.....	40

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur l'oxyde d'aluminium</b>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Propriétés d'oxyde d'aluminium .....	4
I.2.1. Propriétés structurales .....	4
I.2.1.1. Phase alpha ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	5
I.2.1.2. Phase thêta ( $\theta$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	5
I.2.1.3. La phase delta ( $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	6
I.2.1.4. Phase gamma $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
I.2.1.5. Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) .....	8
I.2.1.6 Phases êta ( $\eta$ ) et kappa ( $\kappa$ ).....	9
I.2.2. Propriétés électroniques .....	10
I.2.3. Propriétés optiques .....	11
I.3. Domaines d'application de l'alumine.....	11
I.4. Méthode d'élaboration de l'oxyde d'aluminium .....	12
I.4.1. Mécano synthèse .....	12
I.4.2. Synthèse solvo- et hydrothermale .....	12
I.4.3. Synthèse par sol-gel .....	12
I.5. La méthode sol-gel.....	12
I.5.1. Historique .....	12
I.5.2. Synthèse sol-gel.....	13
I.5.3. Transition sol-gel.....	13
I.5.4. Les étapes du sol-gel .....	13

I.5.5. Mécanismes réactionnels du procédé sol-gel .....	15
I.5.6. Vieillissement (maturation) du gel .....	17
I.5.7. Séchage.....	17
I.5.8. Matériau final .....	19
I.6. Avantages et inconvénients du sol-gel.....	19
I.6.1. Avantages du sol-gel .....	19
I.6.2. Inconvénients du sol-gel.....	20

## **Chapitre II : synthèse et caractérisation des aérogels**

II.1 Procédure expérimentale .....	21
II.1.1 Les produits chimiques utilisés .....	21
II.1.2 Matérielles utilisés .....	22
II.2. Élaboration d'aérogel Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
II.2.1 Préparations de l'aérogel Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur.....	24
II.3. Variation des paramètre P, T dans l'autoclave : .....	25
II.4. Traitement thermique .....	25
II.5. Technique de caractérisation .....	27
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) : .....	27
II.5.2. Spectrophotomètre UV-VISIBLE.....	32
II.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR) .....	33
II.5.4. Spectroscopie de photoluminescence (PL) .....	334

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

III.1. Propriétés structurales .....	35
III.1.1. Diffraction des rayon X .....	35
III.2. Propriétés vibrationnelles (ATR ou FTIR).....	37
III. 3. Propriétés optiques .....	39
III. 3. 1. Spectrophotomètre UV-Visible .....	39

III. 3. 2. La photoluminescence (PL).....	40
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>42</b>

Au cours des dernières décennies, les nanomatériaux ont suscité un intérêt scientifique croissant en raison de leurs propriétés physico-chimiques singulières et de leurs applications potentielles dans des domaines variés tels que la catalyse, l'électronique, l'optique ou encore la protection des matériaux [1]. Cette fascination s'explique par le fait que la réduction des matériaux à l'échelle nanométrique induit l'apparition de nouvelles propriétés, souvent absentes à l'état massif, ouvrant ainsi la voie à des innovations technologiques majeures [2].

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), communément appelé alumine, occupe une place de choix grâce à ses remarquables propriétés mécaniques, thermiques, électroniques et optiques [3]. L'alumine est largement utilisée comme catalyseur ou support en catalyse hétérogène, en microélectronique grâce à ses excellentes propriétés diélectriques, comme couche de protection contre la corrosion, ainsi que dans la fabrication de dispositifs optiques et de capteurs [1]. Ces propriétés dépendent étroitement de la morphologie, de la microstructure et de la phase cristalline adoptée par l'alumine, qui peuvent être modulées par les conditions de synthèse et les traitements thermiques appliqués [4].

Le développement de méthodes de synthèse innovantes, telles que le procédé sol-gel, a permis l'élaboration de matériaux nanostructurés à haute pureté et homogénéité, à des températures relativement basses [5]. Parmi les formes obtenues, les aérogels d'alumine se distinguent par leur densité très faible, leur grande porosité et leur surface spécifique élevée, des caractéristiques particulièrement recherchées pour des applications avancées en catalyse, en adsorption ou en optique [6]. L'étape de séchage supercritique, notamment dans des solvants comme l'isopropanol, permet de préserver la structure poreuse des gels et d'obtenir des aérogels de haute qualité [7].

Cependant, les propriétés structurales et optiques finales de ces aérogels dépendent fortement des conditions de recuit post-synthèse [8]. En effet le recuit influence la cristallinité, la taille des grains, la densité des défauts, ainsi que la phase cristalline et, par conséquent, les propriétés optiques telles que la transparence, la bande interdite ou la luminescence. Comprendre et maîtriser l'effet du recuit sur ces propriétés est donc essentiel pour optimiser les performances des aérogels d'alumine dans leurs différentes applications [9].

Dans ce contexte, le présent manuscrit s'intéresse à l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés structurales et optiques des aérogels d'alumine élaborés par la méthode sol-gel, suivie d'un séchage supercritique dans l'isopropanol. La structure de ce mémoire est composée d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale.

L'introduction générale aborde l'objectif de ce travail et le plan suivi pour sa réalisation.

On expose dans le premier chapitre quelques définitions sur l'alumine et ses propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que les différentes méthodes de synthèse et les domaines d'applications de ce matériau.

Le deuxième chapitre traite tout d'abord, les procédures expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les aérogels élaborés. Puis Les techniques de diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (ATR ou FTIR), la spectrophotométrie UV -Visible et enfin la spectroscopie de luminescence (PL).

Dans le troisième, on présente les résultats obtenus et les interprétations possibles de l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des aérogels d'alumine élaborés.

Enfin, une conclusion générale vient récapituler les principaux résultats, suivie d'une bibliographie regroupant les références utilisées tout au long de ce travail.



## I.1. Introduction

L'oxyde d'aluminium, également appelé alumine, est un composé chimique de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il s'agit d'un solide blanc inodore, insoluble dans l'eau, qui constitue l'un des oxydes métalliques les plus abondants sur terre. Largement étudié en science des matériaux en raison de ses propriétés physico-chimiques remarquables, c'est un composé inorganique [10].

L'alumine, ou oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), est notamment présent dans la bauxite (**figure I.1**) sous forme hydratée (gibbsite, bohémite, diaspore) mélangée à d'autres oxydes comme celui de fer. C'est l'une des céramiques les plus employées dans l'industrie moderne [11]. Il en existe plusieurs formes cristallines, mais la plus stable et la plus répandue est l'alumine-(corindon) [12].



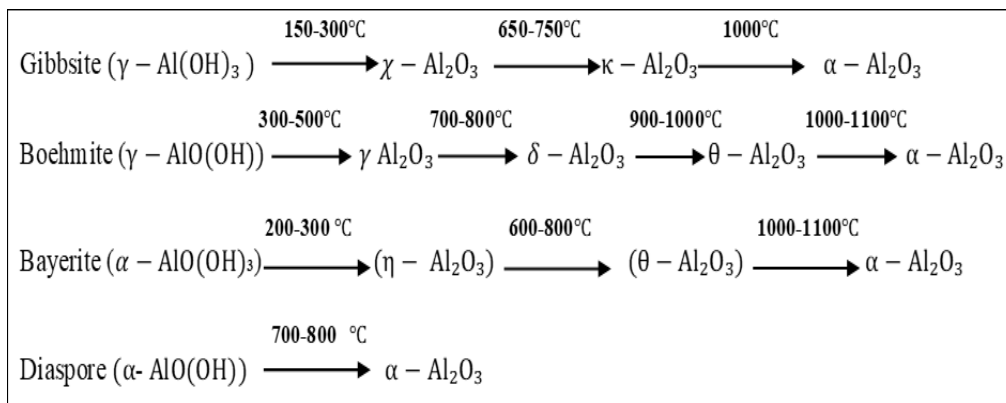
**Figure I.1:** la bauxite [13].

L'oxyde d'aluminium est amphotère, ce qui signifie qu'il peut réagir comme un acide ou comme une base selon le milieu chimique dans lequel il se trouve. Il forme des composés appelés aluminates avec d'autres oxydes métalliques. En chimie des matériaux, l'alumine est un matériau clé, notamment pour la production d'aluminium métallique, les abrasifs et les matériaux réfractaires, grâce à son point de fusion élevé (environ 2050 °C) et à sa grande dureté. Le procédé chimique majeur et historique d'extraction de l'alumine a été mis en œuvre par le scientifique Karl Josef Bayer en 1888 et s'intitule le procédé Bayer [HABASHI 1995] [14]. Il s'agit d'un oxyde métallique réfractaire, caractérisé par une grande stabilité thermique, chimique et mécanique, ce qui en fait un matériau de choix dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans la catalyse, la céramique, les revêtements protecteurs [15].

## I.2. Propriétés d'oxyde d'aluminium

### I.2.1. Propriétés structurales

L'alumine, ou oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), est un matériau polymorphe qui cristallise sous plusieurs formes, dont une phase stable ( $\alpha$ ) et plusieurs phases métastables ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ), ainsi qu'un état amorphe [16]. Les phases de l'alumine varient selon la température et les conditions de synthèse. Ces polymorphes diffèrent par leur structure atomique, leur stabilité thermodynamique et leurs propriétés physiques [12]. La phase  $\alpha$  est trigonal-rhomboédrique et constitue la forme la plus stable à température ambiante. Les phases métastables ont des structures variées : la  $\gamma$  et la  $\eta$  sont cubiques, la  $\theta$  est monoclinique, la  $\kappa$  est orthorhombique, la  $\delta$  peut être tétragonale ou orthorhombique, et la  $\chi$  est hexagonale. L'alumine possède une structure basée sur un empilement d'ions oxygène, qui peut être soit hexagonal compact (HCP), soit cubique à faces centrées (CFC) [10]. La disposition des ions aluminium ( $\text{Al}^3$ ) dans les sites octaédriques et tétraédriques de ces réseaux détermine les différents polymorphes. Ces phases présentent des densités, des tailles de cristallites et des propriétés mécaniques variées [14]. Les transformations entre phases métastables sont souvent topotactiques, impliquant une réorganisation partielle des cations, tandis que la transformation vers la phase stable  $\alpha$  est reconstructive, avec un réarrangement plus important du réseau cristallin [17], comme illustre sur la **figure I.2**.

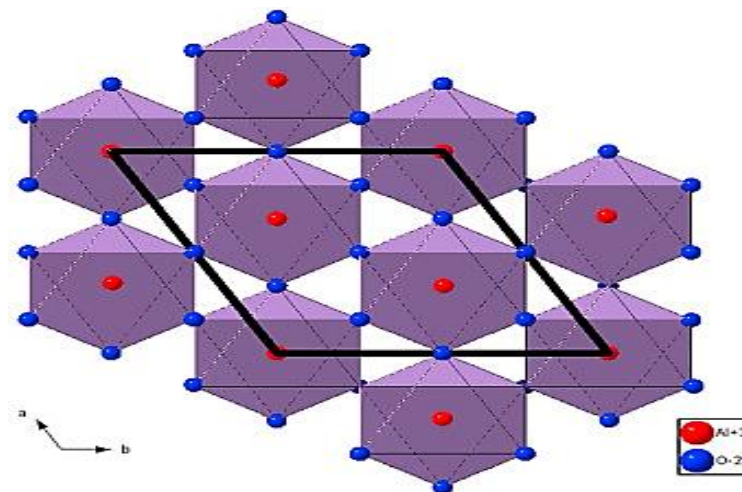


**Figure I.2:** Séquences de transformations des hydroxydes d'alumine vers la phase  $\alpha$  [18].

### I.2.1.1. Phase alpha ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La phase alpha de l'oxyde d'aluminium, notée  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est la forme cristalline la plus stable thermodynamiquement de l'alumine. Elle adopte une structure trigonale-rhomboédrique, également appelée structure corindon, dans laquelle les ions aluminium sont disposés dans des sites octaédriques au sein d'un empilement hexagonal compact d'ions oxygène[19].

Cette organisation confère à la phase  $\alpha$  une densité élevée (3,98 g/cm<sup>3</sup>), une dureté remarquable (9 sur l'échelle de Mohs) et une grande inertie chimique, la rendant pratiquement insoluble dans les acides et les bases à température ambiante. La phase  $\alpha$  se forme généralement à haute température, lors de la transformation reconstructive des phases métastables ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ) de l'alumine, typiquement au-delà de 1050°C [20]. Grâce à sa stabilité structurale et à son point de fusion élevé (environ 2050 °C), l'alumine  $\alpha$  est largement utilisée dans la fabrication de céramiques techniques, d'abrasifs, de revêtements réfractaires et d'isolants électriques. Ces propriétés exceptionnelles expliquent pourquoi la phase  $\alpha$  est la plus recherchée pour les applications industrielles nécessitant robustesse, résistance thermique et stabilité chimique [21]. Les paramètres de maille de cette structure sont ( $a = 4,7587 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,7587 \text{ \AA}$  et  $c = 12,9929 \text{ \AA}$ ) [22], et une représentation schématique de celle-ci est présentée dans la **figure I.3**.



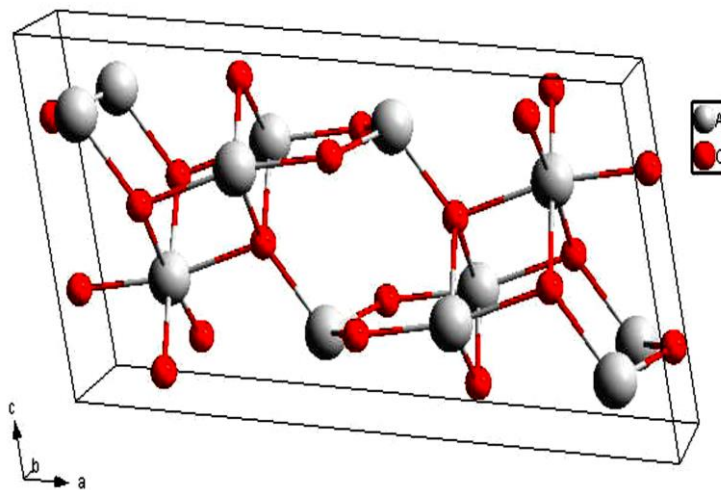
**Figure I.3:** Empilement des atomes d'aluminium et d'oxygène[23].

### I.2.1.2. Phase thêta ( $\theta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La phase thêta ( $\theta$ ) de l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est une forme métastable caractérisée par une structure cristalline monoclinique, appartenant au groupe d'espace C2/m.

Cette phase dérive de la structure spinelle idéale par un réarrangement des cations dans une sous-structure anionique quasi inchangée. La structure de l'alumine  $\theta$  contient un nombre équivalent de cations en coordination octaédrique (6) et tétraédrique (4)[16]. Elle est stable dans une plage de température intermédiaire, généralement comprise entre environ 930 °C et 1 050 °C, et se forme par transformation progressive des phases  $\gamma$  et  $\delta$  lors du chauffage [10].

La transition de la phase  $\theta$  vers la phase  $\alpha$  (la forme stable) est une transformation reconstructive impliquant un changement significatif dans la disposition des ions d'oxygène, ce qui la rend irréversible. La phase  $\theta$  possède une densité et une cristallinité supérieures aux phases  $\gamma$  et  $\delta$ , tout en conservant une certaine porosité, ce qui la rend intéressante pour des applications catalytiques et comme matériau de transition dans la synthèse d'alumine approximative [24]. La phase  $\theta$  cristallise dans le système monoclinique et repose sur quatre paramètres cristallins :  $a = 11,85 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,904 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,622 \text{ \AA}$  et  $\beta = 103,8^\circ$ [25]. La maille élémentaire de la phase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est illustrée dans la **figure I.4**.

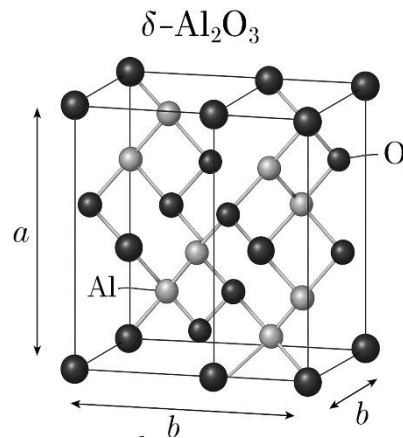


**Figure I.4:** La maille élémentaire de la phase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [25].

### I.2.1.3. La phase delta ( $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Il s'agit d'une forme métastable de l'oxyde d'aluminium appartenant à la famille des alumines de transition, caractérisée par une structure dérivée de celle du spinelle, avec un ordre particulier des lacunes cationiques qui conduit à un triplement de la maille élémentaire. Cette structure présente généralement une symétrie quadratique (tétragonale), avec des paramètres de maille approximatifs :  $a = b = 7,9631 \text{ \AA}$  et  $c = 23,3975 \text{ \AA}$  [21]. Ce triplement de la maille par rapport à la structure spinelle classique est dû à l'arrangement ordonné des lacunes cationiques. La phase  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forme par transformation progressive de la phase  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors du chauffage, typiquement autour de 800-900 °C, avant de se transformer en phase  $\theta$  puis en phase  $\alpha$  à des

températures plus élevées, et une représentation schématique de celle-ci est présentée dans la **figure I.5** [17].



**Figure I.5:** La maille élémentaire de la phase  $\delta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [25].

#### I.2.1.4. Phase gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La phase gamma de l'oxyde d'aluminium ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est une forme métastable caractérisée par une structure cristalline de type spinelle défectueuse. Dans cette phase, les ions aluminium occupent partiellement des sites octaédriques et tétraédriques au sein d'un réseau d'ions oxygène presque entièrement occupé, mais présentant un certain nombre de lacunes structurales qui équilibrent la stœchiométrie (**figure I.6**) [26]. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est généralement obtenue par déshydratation thermique de composés hydroxylés. Ces composés sont par exemple la boehmite, et la température de déshydratation se situe autour de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ [27]. Elle possède une surface spécifique élevée et une porosité importante, ce qui la rend particulièrement utile en tant que support catalytique et dans la fabrication de céramiques techniques. Les paramètres de maille de cette structure sont :  $a = 5,587\text{ \AA}$ ,  $b = 8,413\text{ \AA}$ ,  $c = 8,068\text{ \AA}$  et  $\beta = 90,59^\circ$  [26].

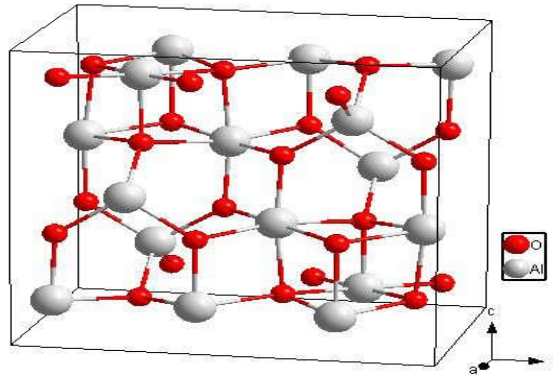


Figure I.6: Maille élémentaire de l'alumine- $\gamma$  [28].

#### I.2.1.5. Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH)

La boehmite, notée  $\gamma$ -AlOOH, est un oxyhydroxyde d'aluminium dont le nom a été attribué par J. de Lapparent en hommage au chimiste allemand Johann Böhm, qui a réalisé ses premières études en laboratoire. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique ( $\gamma$ -AlOOH) dont les paramètres de maille sont  $a=3,69 \text{ \AA}$ ,  $b=12,22 \text{ \AA}$  et  $c=2,87 \text{ \AA}$  [26]. La structure de la boehmite contient des atomes d'aluminium situés dans les sites octaédriques, qui forment des couches très complexes (voir la figure I.7). Les atomes d'hydrogène sont présents sous forme de groupes hydroxyles, liés aux atomes d'oxygène situés au-dessus et en dessous de ces couches. Par ailleurs, les atomes d'oxygène sont arrangés selon une structure cubique centrée [26]. Cette organisation confère à la boehmite des propriétés spécifiques qui en font un précurseur important dans la formation des phases d'alumine, notamment lors des traitements thermiques [15].

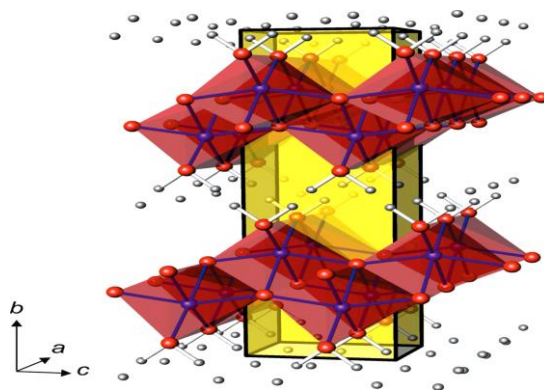


Figure I.7: Structure cristallographique de la Boehmite [29].

I.2.1.6 Phases êta ( $\eta$ ) et kappa ( $\kappa$ )

Les phases êta ( $\eta$ ) et kappa ( $\kappa$ ) sont des formes métastables d'alumine appartenant aux alumines de transition, obtenues à des températures inférieures à 1200°C. La phase êta présente une structure cubique dérivée d'un empilement cubique à faces centrées des ions oxygène, avec une distribution spécifique des ions aluminium entre les sites octaédriques et tétraédriques [30]. La phase kappa, quant à elle, possède une structure orthorhombique caractérisée par un empilement ordonné des plans d'oxygène [10]. Ces deux phases se distinguent par leur organisation cristalline et leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur grande surface spécifique, ce qui les rend utiles comme supports catalytiques et adsorbants. Elles font partie des polymorphes qui évoluent vers la phase stable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à des températures plus élevées, et leur formation dépend des conditions de synthèse et de traitement thermique [30].

Le **tableau I.1** synthétise les principales propriétés structurales de l'oxyde d'alumine.

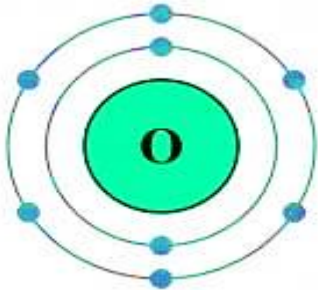
**Le tableau I.1** : principales propriétés structurales de l'oxyde d'alumine [31,16].

Phases	Structure cristalline	Symétrie / Groupe d'espace	Arrangement des ions Al et O	Particularités structurales	Température de formation / stabilité
<b>Alpha (<math>\alpha</math>)</b>	Hexagonale compacte (HCP)	Trigonal (corindon)	Al <sup>3+</sup> en coordination octaédrique, structure stable	Phase stable, densité élevée, non réhydratable	Stable > 1150°C, phase finale la plus stable
<b>Gamma (<math>\gamma</math>)</b>	Cubique à faces centrées (CFC)	Cubique, groupe Fd-3m	Ions Al répartis sur sites tétraédriques et octaédriques, lacunes cationiques désordonnées	Alumine de transition, grande surface spécifique, désordre partiel	Formée à 300-600°C, métastable
<b>Delta (<math>\delta</math>)</b>	Quadratique (dérivée spinelle)	Quadratique (a=b=0,790 nm, c=3a)	Arrangement ordonné des lacunes cationiques	Structure dérivée du spinelle avec triplement de maille	Formée vers 850°C, métastable
<b>Theta (<math>\theta</math>)</b>	Monoclinique	C2/m	Mix de coordinence 6 et 4 des cations	Structure dérivée du spinelle, réarrangement cationique	Formée vers 1000°C, métastable
<b>Boehmite</b>	Orthorhombique hydratée	Orthorhombique	Hydroxyde d'aluminium, AlO(OH), structure hydratée	Précurseur des alumines, se déshydrate pour former $\gamma$ ou $\alpha$	Forme hydratée, transformée en alumine par calcination

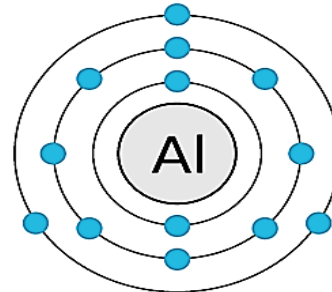
I.2.2. Propriétés électroniques

L'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) est un oxyde métallique isolant caractérisé par une large bande interdite (gap) dont la valeur varie selon la forme cristalline, généralement comprise entre environ 6 et 9 eV, dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  (**Figure I.8**) [32]. Cette variation du gap est principalement liée aux différences dans la structure atomique et à la position du bas de la bande de conduction, qui dépend fortement de la phase cristalline de l'alumine. Les configurations électroniques fondamentales des éléments qui la composent sont les suivantes :

L'oxygène ( $1s^2 2s^2 2p^4$ )



L'aluminium ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ).



La large bande interdite confère à l'alumine ses propriétés isolantes, avec une faible conductivité électrique à température ambiante et une excellente rigidité diélectrique. Ces caractéristiques sont essentielles pour ses nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, de l'optique et des matériaux céramiques [33].

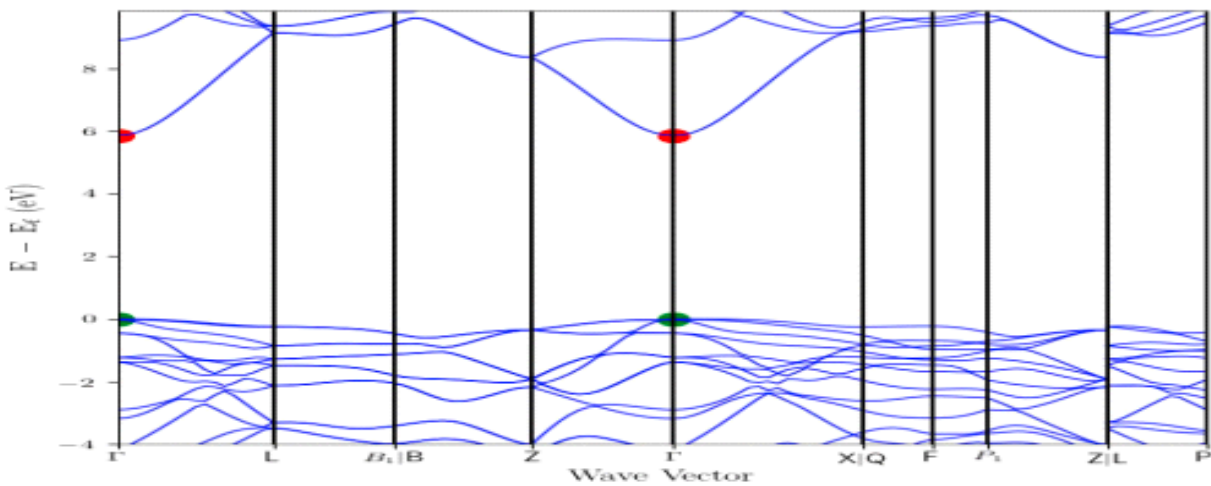


Figure I.8: Structure de la bande directe l'alumine [31].

### **I.2.3. Propriétés optiques**

L'oxyde d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) présente des propriétés optiques remarquables qui varient en fonction de la structure cristalline, de la pureté et de la microstructure [10]. Sa large bande interdite, généralement comprise entre 6 et 9 eV, lui confère une excellente transparence dans le domaine ultraviolet, visible et proche infrarouge, avec une absorption intrinsèque très faible dans ces plages spectrales [34]. Toutefois, cette transparence peut être réduite par la diffusion de la lumière causée par les porosités et les joints de grains dans le matériau. L'indice de réfraction de l'alumine est élevé, typiquement autour de 1,7 à 1,8, et peut varier légèrement selon la phase cristalline et l'orientation, certaines phases présentant une biréfringence liée à leur anisotropie cristalline [35].

Pour optimiser la transparence, il est important de contrôler la taille des grains et la densité des défauts : soit en augmentant la taille des grains pour réduire le nombre de joints de grains, soit en limitant la taille des grains en dessous de 3  $\mu\text{m}$  afin de minimiser la diffusion lumineuse, selon le modèle d'Apetz [36]. Outre sa transparence, l'alumine peut également présenter des propriétés de luminescence lorsqu'elle est dopée ou sous forme nanométrique, ce qui ouvre de nouvelles applications en photonique et en optoélectronique. Sa robustesse chimique, sa résistance thermique et sa stabilité optique font de l'oxyde d'alumine un matériau de choix pour les dispositifs optiques exposés à des conditions sévères, tels que les fenêtres optiques, les lentilles ou les substrats pour lasers et capteurs [25].

### **I.3. Domaines d'application de l'alumine**

- **Chimique** : les films denses d'alumine sont utilisés comme couches anticorrosion (barrière à l'environnement chimique du substrat métallique) et peuvent aussi servir comme capteur d'humidité [37].
- **Mécanique** : un outil de coupe revêtu d'un film d'alumine permet de multiplier par 10 sa durée de fonctionnement [38].
- **Electronique** : l'utilisation de films denses d'alumine comme couche isolante permet la réalisation de dispositifs électronique plus performants [39].
- **Thermique** : les films minces sont utilisés comme isolant thermique [40].

- **Optique** : les films d'alumine permettent la réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et permettent aussi de protéger des capteurs solaires [41].

#### **I.4. Méthode d'élaboration de l'oxyde d'aluminium**

Plusieurs méthodes de synthèse permettent d'élaborer des nanoparticules de l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les plus importantes sont [42]:

##### **I.4.1. Mécano synthèse :**

Cette technique consiste à broyer des matériaux macro métriques avec des balles solides en céramique soumises à une forte agitation. La matière est alors broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique.

##### **I.4.2. Synthèse solvo- et hydrothermale :**

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

##### **I.4.3. Synthèse par sol-gel :**

Le procédé sol-gel est un procédé simple de synthèse de divers matériaux d'oxydes métalliques nanométriques. C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels d'oxyde d'aluminium, procédé qui sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

#### **I.5. La méthode sol-gel**

##### **I.5.1. Historique :**

Le procédé sol-gel, initialement décrit en 1845 par Ebelmen comme la transformation d'acide silicique en verre [42], a été industrialisé par Schott Glass Company dès 1939 pour le dépôt de  $\text{SiO}_2$  par trempage dans la fabrication de rétroviseurs [43]. Dans les années 1960, son application s'est étendue à la synthèse de couches minces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  pour des applications optiques, notamment les revêtements antireflets [44]. Le procédé a également permis la fabrication de revêtements améliorant le contraste des écrans cathodiques [45].

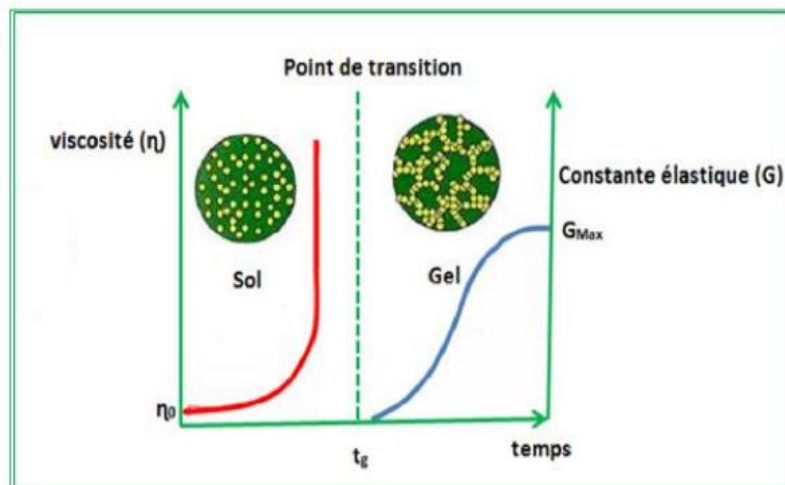
Depuis les années 1990 jusqu'à aujourd'hui, le procédé sol-gel permet la synthèse d'une grande variété de matériaux (poudres, fibres, composites, films, monolithes, nanoparticules), de haute pureté, pour de nombreuses applications : catalyse [46], optique [47], électronique [48] et cosmétique [49].

### I.5.2. Synthèse sol-gel

Le terme « sol-gel » est une contraction des mots « solution » et « gélification », reflétant la transformation d'une suspension colloïdale liquide (le sol) en un réseau solide tridimensionnel (le gel) par polymérisation [50]. Ce procédé, anciennement appelé « chimie douce », repose sur des réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée, permettant de préparer des réseaux d'oxydes à partir de précurseurs tels que les alcoxydes métalliques (silicium, aluminium, zirconium, titane, etc.). Sa capacité à produire des matériaux très purs et homogènes avec un contrôle précis de la microstructure en fait une méthode privilégiée pour la synthèse de verres, de céramiques, de films minces et de poudres, notamment pour l'oxyde d'aluminium (alumine) [3, 28].

### I.5.3. Transition sol-gel

La transition sol-gel, impliquant la formation d'un réseau tridimensionnel M-O-M par condensation [53], se produit par une série de réactions. L'évolution de ce réseau, via la formation de chaînes polymériques, puis d'amas et enfin d'agrégats [53], modifie le comportement de la solution. L'augmentation progressive de la viscosité du sol culmine au temps de gélification (**Figure I.9**), marquant le point de transition sol-gel et la formation du gel.



**Figure I.9:** Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [54].

### I.5.4. Les étapes du sol-gel

Le procédé sol-gel consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois

dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial. Les étapes principales dans un procédé sol-gel sont :

Etape 1 : Préparation de la solution (étape physico-chimique)

Etape 2 : Formation de gel

Etape 3 : Vieillissement du gel

Etape 4 : Séchage (conventionnel -supercritique)

Etape 5 : traitement thermique (densification)

Les étapes du sol-gel sont regroupées sur la figure I.10.

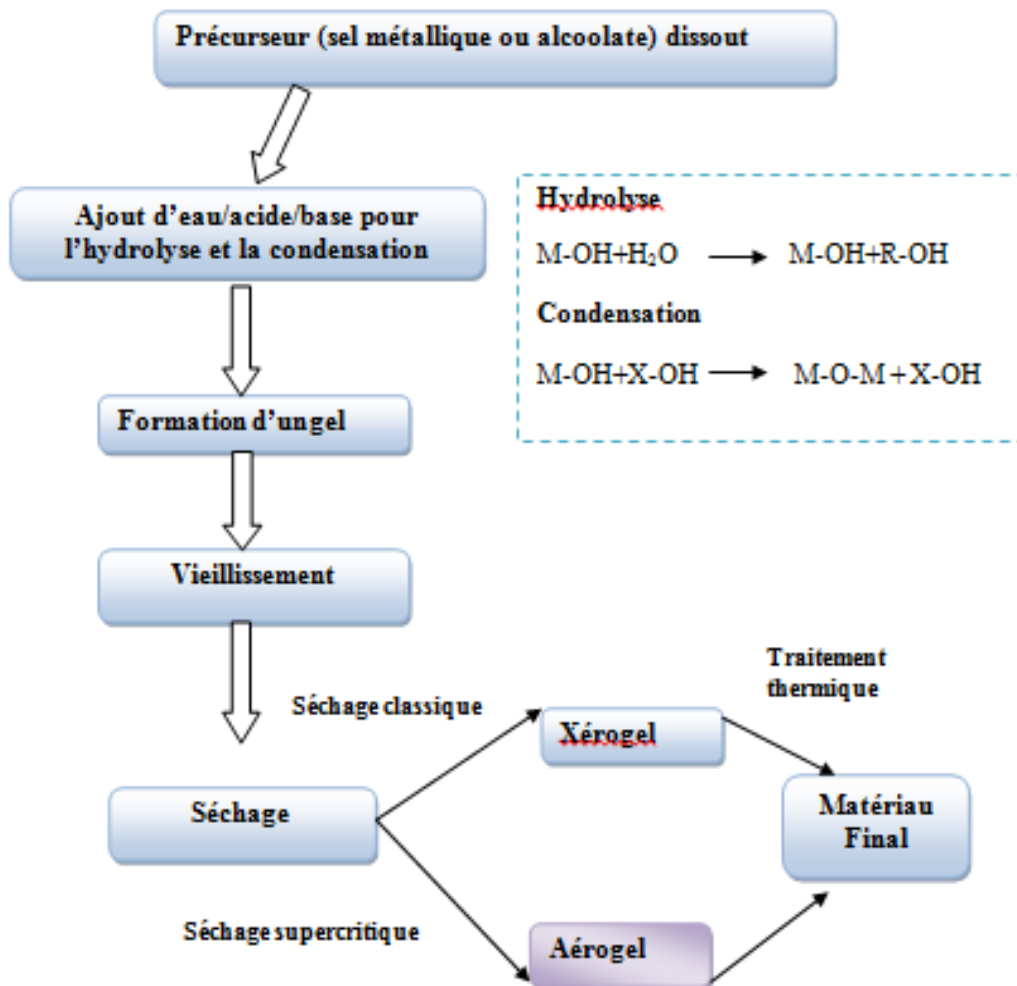


Figure I.10: Schéma général de la synthèse sol-gel [55].

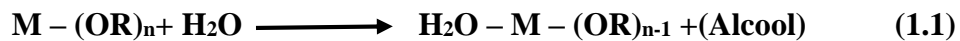
**I.5.5. Mécanismes réactionnels du procédé sol-gel**

Le procédé sol-gel repose sur une série de réactions chimiques fondamentales qui transforment des précurseurs métalliques en un réseau solide tridimensionnel. Ces réactions, principalement d'hydrolyse-condensation, sont à la base de la formation progressive du gel à partir d'une solution liquide. Comprendre ces mécanismes réactionnels est essentiel pour maîtriser la synthèse et contrôler les propriétés finales des matériaux obtenus par sol-gel, notamment en ce qui concerne la structure, la porosité et la pureté.

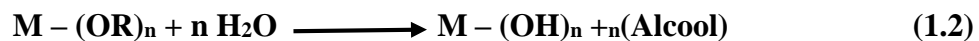
- **Hydrolyse**

L'hydrolyse est la décomposition d'une substance par l'eau, impliquant les ions  $H^+$  et  $OH^-$  issus de la dissociation de l'eau. En d'autres termes, c'est un remplacement nucléophile d'un ligand alkoxy ( $-OR$ ) par un groupe hydroxyle ( $-OH$ ). Cette réaction consomme de l'eau et libère un alcool ( $R-OH$ ), représenté par les groupes hydroxyle. Elle est favorisée par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique, organique ou inorganique. Cette étape permet de créer des sites réactifs sur le précurseur en vue de la polycondensation[56].

Les réactions chimiques générales sont :



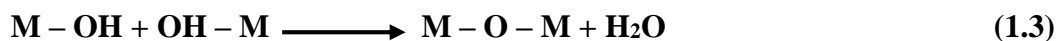
Ou bien :



- **Condensation**

La condensation est la réaction qui suit l'hydrolyse et conduit à la gélification du système. Elle implique la formation de liaisons  $M-O-M$  à partir des groupes hydroxyles ( $M-OH$ ) ou alkoxyles ( $M-OR$ ). Deux types de condensation sont possibles [57] :

La condensation entre deux groupes hydroxyles ( $M-OH$ ) libère une molécule d'eau :

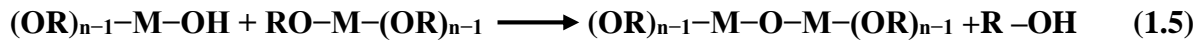


La condensation entre un groupe hydroxyle ( $M-OH$ ) et un groupe alkoxy ( $M-OR$ ) libère un alcool :



• Alcoxolation

L'alcoxolation est une réaction spécifique de condensation qui se produit entre un alcoxydes métalliques partiellement hydrolysé et un autre non hydrolysé. La réaction s'écrit [57] :



Ce mécanisme est illustré dans la **figure I.11** ci-dessous :

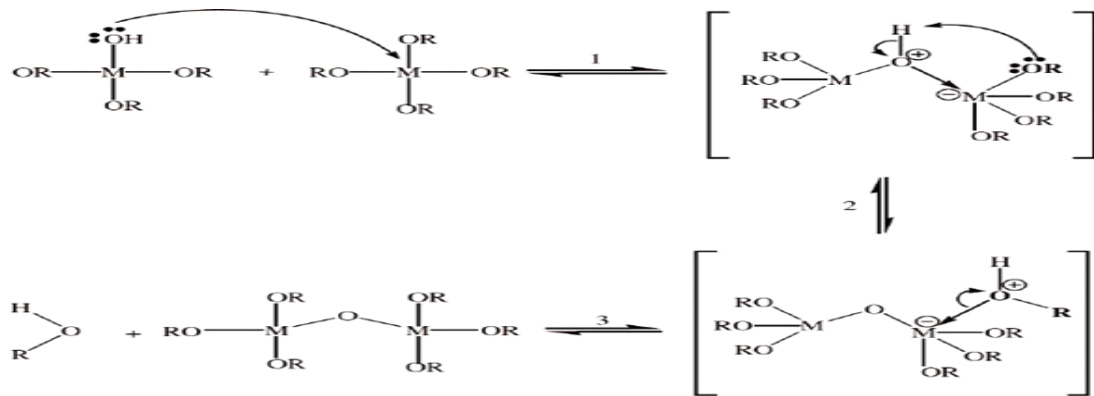
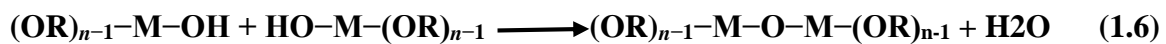


Figure I.11: Mécanisme d'alcoxolation [57].

• Oxolation

L'oxolation, aussi appelée déshydratation, est une réaction similaire à l'alcoxolation, mais elle implique l'élimination d'une molécule d'eau au lieu d'un alcool. Elle se produit entre deux groupes hydroxyles partiellement hydrolysés :



Ce mécanisme est représenté dans la **figure I.12** ci-dessous :

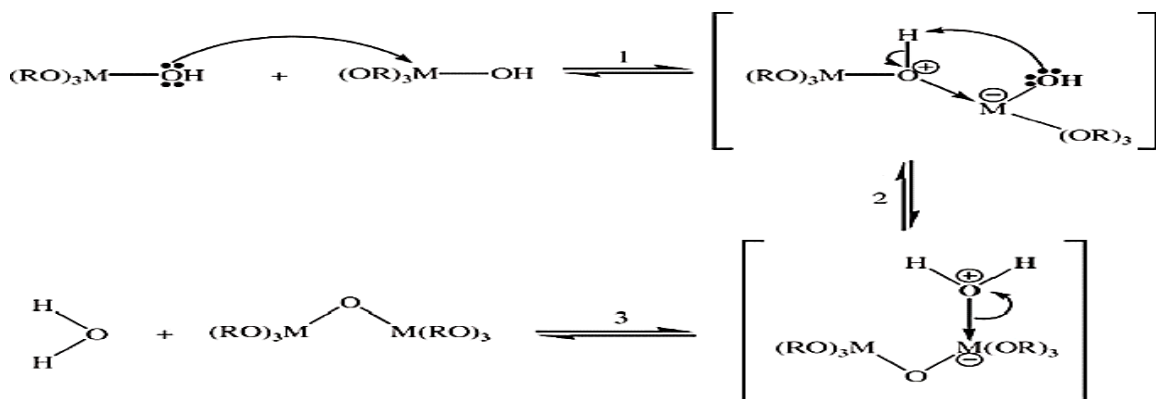


Figure I.12: Mécanisme d'oxolation [57].

### I.5.6. Vieillessement (maturation) du gel

Le gel obtenu subit des réarrangements structuraux et chimiques internes, ce qui améliore sa cohésion et sa stabilité. Cette étape permet d'augmenter la densité du réseau et de réduire la porosité [25,29].

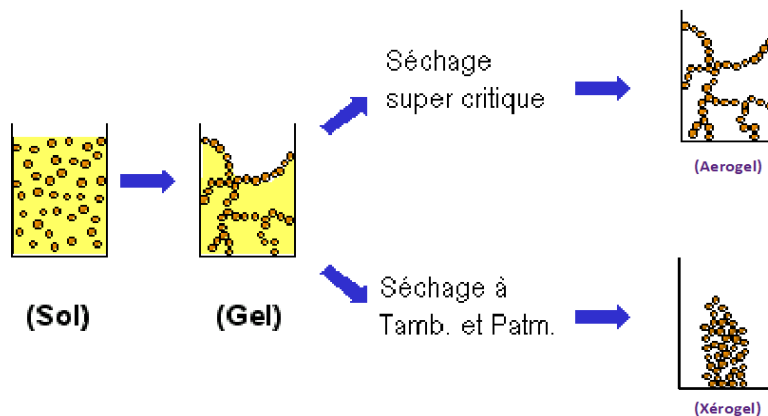
### I.5.7. Séchage

Le séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air tout en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau formé. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate [42] :

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

Les principaux types de séchage sont les suivants (voir la **figure I.13**) :

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



**Figure I.13:** Principaux types de séchages [58].

Dans notre travail, nous avons utilisé le séchage en conditions supercritiques.

- **Séchage supercritique :**

La technique de séchage supercritique, mise au point dans les années 1930 par Kistler, a été conçue pour éliminer les tensions capillaires lors du séchage des gels de silice. À ce jour, cette méthode reste la plus efficace. Elle consiste à dépasser le point critique du solvant, ce qui entraîne la disparition de la différence de densité entre les phases liquide et gazeuse, supprimant ainsi la tension superficielle. Le séchage s'effectue alors dans un milieu monophasique,

permettant d'obtenir un gel sec appelé « aérogel » constant [59]. Ce procédé, réalisé en autoclave, consiste à porter le solvant au-delà de son point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ), le transformant en fluide supercritique monophasique. Ce fluide, caractérisé par une densité élevée, une forte diffusivité, une faible viscosité et une tension superficielle nulle, est ensuite éliminé par dépressurisation rapide, suivie d'un refroidissement progressif jusqu'à température ambiante (Figure I.14).

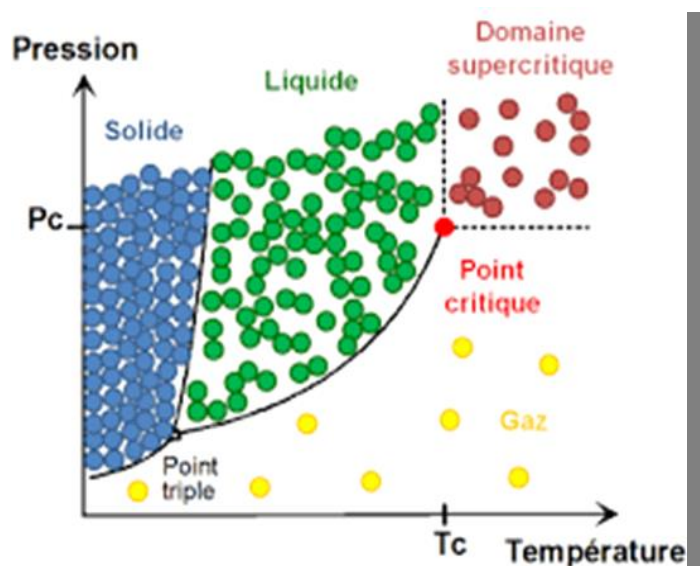


Figure I.14: Diagramme de phase P, T d'un composé pur [60].

- **Domaine supercritique** : État où le fluide possède une densité élevée, une faible viscosité et un coefficient de diffusion élevé, combinant les propriétés des liquides et des gaz.
- **Point triple** : Condition unique de pression et température où coexistent simultanément les trois phases solide, liquide et gaz.
- **Point critique** : Fin de la courbe d'équilibre liquide-gaz, au-delà de laquelle il n'y a plus de distinction entre liquide et gaz et où le fluide devient supercritique.

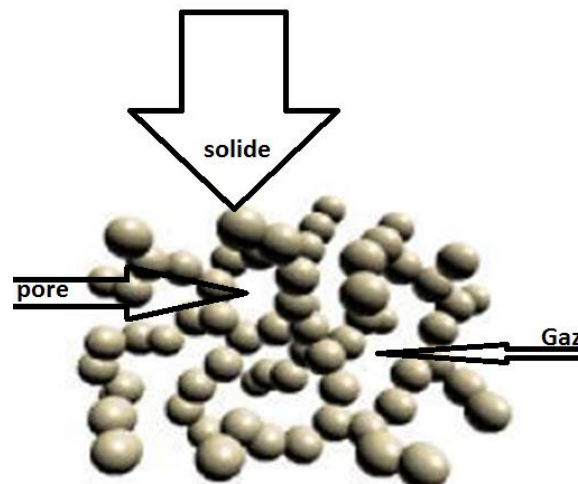
Le solvant utilisé est l'isopropanol présent des conditions critiques élevées (Tableau I.2).

Tableau I. 2 : Valeurs critiques ( $T_c$ ,  $P_c$ ) du solvant utilisé.

solvant	température critique (C°)	Pression (Bar)
isopropanol	240	57

### **I.5.8. Matériau final**

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et sous pression atmosphérique, le solvant est évacué rapidement, ce qui permet d'obtenir un matériau de très faible densité tout en conservant la structure du réseau du gel. Dans ce cas un aérogel est obtenu. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé aérogel [33, 32].



**Figure I.15:** Structure d'un aérogel [42].

## **I.6. Avantages et inconvénients du sol-gel**

Le sol-gel est une méthode unique pour élaborer des gels et des céramiques, qui possède de nombreux avantages et inconvénients [62] :

### **I.6.1. Avantages du sol-gel**

- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
- La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autre voie.

- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couche mince, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré.

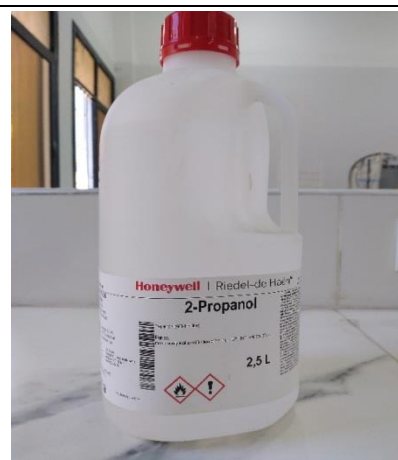
### **I.6.2. Inconvénients du sol-gel**

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



**Tableau II.2** : Propriétés physico-chimiques de l'isopropanol :

Propriétés	Valeurs/ Description
Nom chimique	Isopropanol
Formule chimique	$C_3H_8O$
Masse molaire (g /mol)	60,094
Aspect	Liquide incolore
Solubilité dans l'eau	soluble
Point de fusion (°C)	-89
Point d'ébullition (°C)	82,6
Densité (g /cm <sup>3</sup> )	0,786
Formule semi développée	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{---} \\  / \quad \backslash \\  \text{---} \quad \text{---}  \end{array}  $

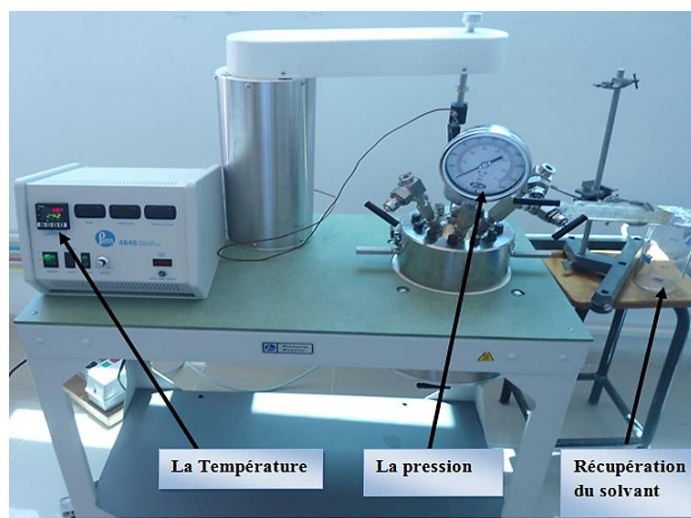


### II.1.2 Matérielles utilisés

- Agitateur thermique** : Est un appareil utilisé en laboratoire pour mélanger et chauffer certaines substances sans les brûler et de manière efficace et contrôlée. En général, il se compose d'une plaque chauffante munie d'une surface plane et chauffante et aussi un petit barreau magnétique dans le liquide[63], et quand on allume l'appareil, il tourne tout seul pour mélanger le contenu et garder le liquide en mouvement pendant qu'il chauffe. En utilise cette appareil pour la dissolution lente de certains solides[64]. L'agitateur utilisé est représenté sur la **figure II.1**

**Figure II. 1**: Agitateur thermique utilisé.

- **Autoclave** : Les aérogels d'alumine purs, élaborés selon le procédé sol-gel, requièrent un séchage supercritique cette étape est réalisée dans un autoclave de type (Parr 4848 Reactor Controller) d'une capacité de 1L, capable de supporter une pression de 140 bars à une température d'environ 300°C, le chauffage est assuré par un four électrique coaxial externe [65], contrôlé par un programmateur de température à deux vitesses de chauffage [66]. La pression interne est surveillée à l'aide d'un manomètre. Une fois le solvant supercritique évacué sous forme gazeuse, le gel sec est récupéré [67]. Le système expérimental est représenté dans la **figure II.2**.



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

- **Broyeur** : dans le cadre de notre étude, nous avons choisi d'utiliser un broyeur de type (Retsch RM200). Il s'agit d'un appareil de laboratoire destiné à la réduction granulométrique (particules fines). Le modèle utilisé est illustré à la **figure II. 3**



**Figure II. 2:** Broyeur utilisé.

## II.2. Élaboration d'aérogel $\text{Al}_2\text{O}_3$

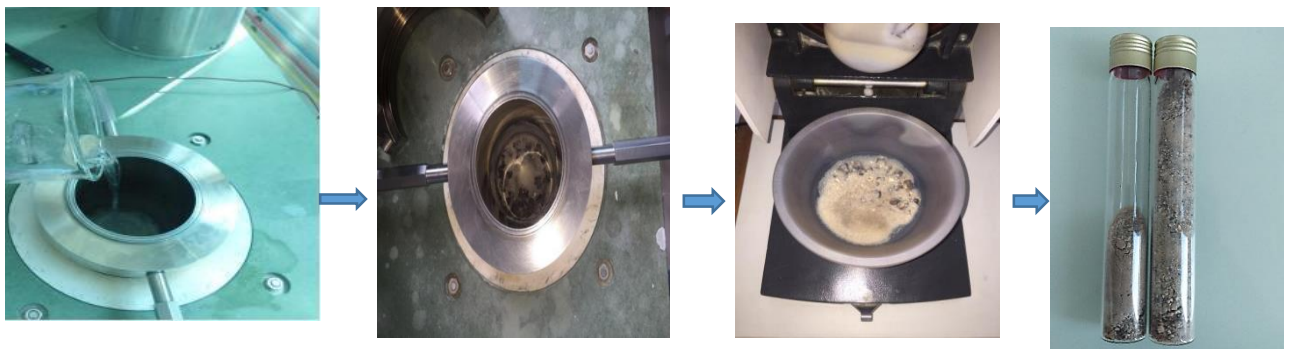
Dans ce travail, nous avons élaboré des poudres d'aérogels en utilisant la méthode sol-gel, suivie d'un séchage supercritique dans l'isopropanol. Cette technique permet d'obtenir des matériaux à structure poreuse, caractéristiques des aérogels, avec des propriétés adaptées aux applications visées.

### II.2.1 Préparations de l'aérogel $\text{Al}_2\text{O}_3$ pur



Pour la synthèse de l'aérogel nanométrique d'alumine pur, nous avons suivi le protocole suivant :

1. 28g de nitrate d'aluminium nonahydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) sont dissous dans 112 ml d'isopropanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ ).
2. La dissolution est réalisée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 à 35 minutes, durée suffisante pour assurer une homogénéisation complète.
3. La solution résultante a ensuite été transférée dans un autoclave contenant 274 mL d'isopropanol.
4. Les conditions supercritiques ont été atteintes en portant le système à une température de  $240^\circ\text{C}$  sous pression de 57 bars.
5. Une fois ces conditions établies, le solvant a été éliminé directement, permettant la formation de la structure poreuse caractéristique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
6. Après refroidissement du système, une poudre marron d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur a été récupérée.
7. L'ensemble du processus, depuis la préparation de la solution initiale jusqu'à l'obtention du produit final, est illustré étape par étape dans la **figure II. 4**.



**Figure II. 4 :** Processus de préparation des aérogels d'alumine par le procédé sol-gel.

### II.3. Variation des paramètre P, T dans l'autoclave :

Pour analyser l'évolution des paramètres pression (P) et température (T) dans l'autoclave en fonction de temps (t), les courbes  $P=f(t)$  et  $T=f(t)$  ont été tracées pour  $Al_2O_3$  et sont présentées dans les figures II.5 et II.6.

La relation entre la pression et la température, soit  $P=f(T)$ , et également représentée dans la figure II.7.

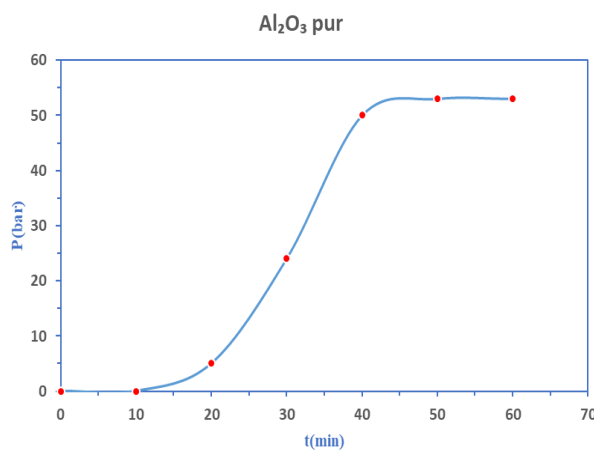


Figure II. 3: Courbe  $P=f(t)$

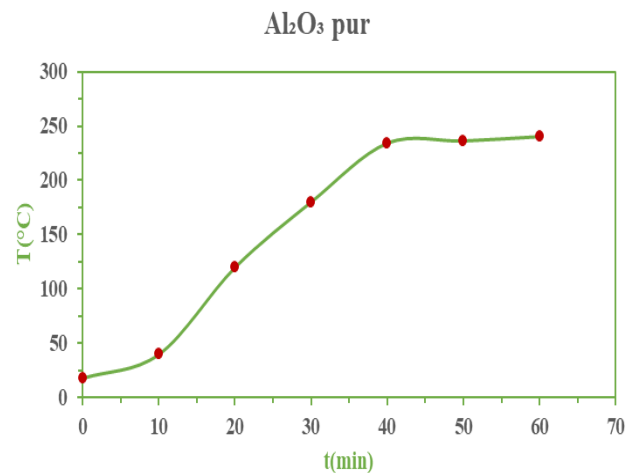


Figure II. 4: Courbe  $T=f(t)$

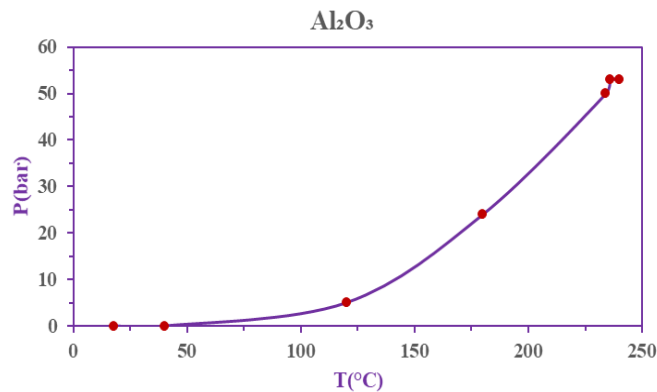


Figure II. 5: Courbe  $P=f(T)$

### II.4. Traitement thermique

Le traitement thermique est une étape cruciale dans l'étude des matériaux, car il permet d'analyser et de modifier leurs propriétés physiques et structurales. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un four de type Nabertherm (figure II.8), reconnu pour la grande

précision de régulation de sa température [68]. Ce type de traitement permet en effet de transformer les phases cristallines [44], d'améliorer les propriétés structurales et optiques du matériau, de décomposer et d'éliminer les résidus organiques présents notamment dans l'alumine [68]. L'aérogels élaboré a fait l'objet d'un recuit thermique à des températures différentes ( 900 °C, 1 000 °C, 1050 °C et 1150 °C) pendant deux heures.



**Figure II. 6:** Four utilisé. (Nabertherm)

Nous avons ensuite laissé le four refroidir naturellement avant de récupérer nos échantillons. Nous avons observé un changement notable de couleur : la poudre, initialement de teinte marron, est devenue blanche après le traitement thermique, comme l'illustrent les **figures II.9** et **II.10**.



**Figure II. 7:** Poudre récupérée sans recuit  
Après le broyage.



**Figure II. 8:** Poudre récupérée après le recuit.

## II.5. Technique de caractérisation

Les diverses nanostructures de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  synthétisées dans ce travail ont été analysées à l'aide de plusieurs techniques : la diffraction des rayons X (DRX), La spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la photoluminescence (PL).

### II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet généralement d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans les échantillons et qui donne les résultats sous forme de spectres d'intensité en fonction de l'angle ( $2\theta$ ) [69]. Cette méthode utilise les interactions entre les éléments de la structure cristalline d'un échantillon et des radiations de courte longueur d'onde [68].

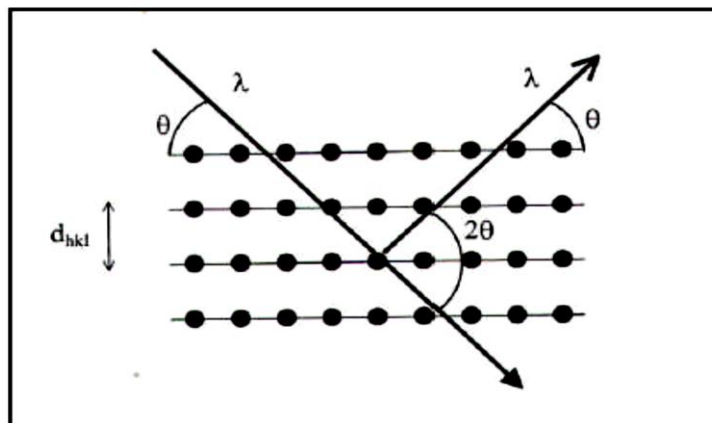
La diffraction se produit uniquement dans les matériaux cristallisés pour lesquels la relation de Bragg est vérifiée (Figure II. 11) [70].

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

$$\boxed{2d \sin \theta = n\lambda} \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

- $n$  : Ordre de diffraction.
- $\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.
- $d$  : Distance entre deux plans atomiques dans le cristal.
- $\theta$  : Angle entre le faisceau incident et le plan cristallin.
- $hkl$  : Indices des plans du réseau cristallin.



**Figure II. 11** : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [71] .

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé le diffractomètre de type Empyrean de la marque PANalytical, comme illustré sur la **figure II.12**.



**Figure II.12:** Image de diffractomètre utilisé.

La taille des cristallites et les paramètres de la maille élémentaire peuvent être déterminés à partir des résultats DRX.

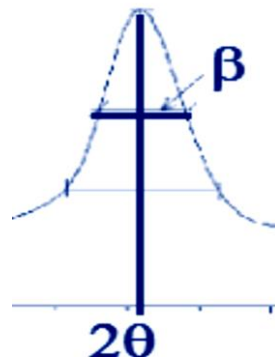
#### ❖ Détermination de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites a été calculé à partir des 03 premiers pics les plus prononcés en utilisant la formule de Scherrer [72,73] en considérant chaque cristallite comme sphérique et isotrope.

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur des pics DRX (en radians).

- D : taille moyenne des cristallites (nm).
- $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X (1,54 Å) .
- $\beta$  : largeur à mi-hauteur en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$ , FWHM (Full Width At Half Maximum) .
- $\theta$  : angle de diffraction au sommet du pic (pic en  $2\theta$ ) figure II.13 .



**Figure II.13** : Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).

#### ❖ Détermination des paramètres de maille

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. En effet[74], à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d définie par la relation de Bragg. Dans notre cas, nous avons trouvé des systèmes différents (orthorhombique, cubique, monoclinique et hexagonal)[71].

- **Boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) (Orthorhombique :  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )**

La distance inter-réticulaire dans le cas d'une structure orthorhombique est donnée par :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.4})$$

Les pics de diffraction principaux observés sont (131), (120), (140), (051), (022), (002)

De pic (120) on a :

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

De pic (051) on a :

$$b = \frac{5}{\sqrt{\left[\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{1}{c^2}\right)\right]}} \quad (\text{II.6})$$

De pic (002) :

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{II.7})$$

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Cubique :  $a=b=c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )

La distance inter-réticulaire dans le cas d'une structure cubique est donnée par :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{II.8})$$

Les pics de diffraction principaux observés sont : (222) ; (400) ; (511) ; (440)

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{II.9})$$

On calcule pour chaque pic la valeur (a) puis on en prend la moyenne.

- $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Tetragonal :  $a=b \neq c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )

La distance inter-réticulaire dans le cas d'une structure tetragonal est donnée par :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.10})$$

Les pics de diffraction principaux observés sont : (022) ; (122) ; (026) ; (220) ; (442)

De pic (220) :

$$a = \frac{4\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{II.11})$$

De pic (022) :

$$c = \frac{2}{\sqrt{\left[\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{4}{a^2}\right)\right]}} \quad (\text{II.12})$$

- $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Monoclinique :  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ )

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[ \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right] \quad (\text{II.13})$$

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

La distance inter-réticulaire dans le cas d'une structure hexagonal est donnée par :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

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

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

A partir du pic (300) :

$$a = b = \frac{3\lambda}{2 \sin \theta}$$

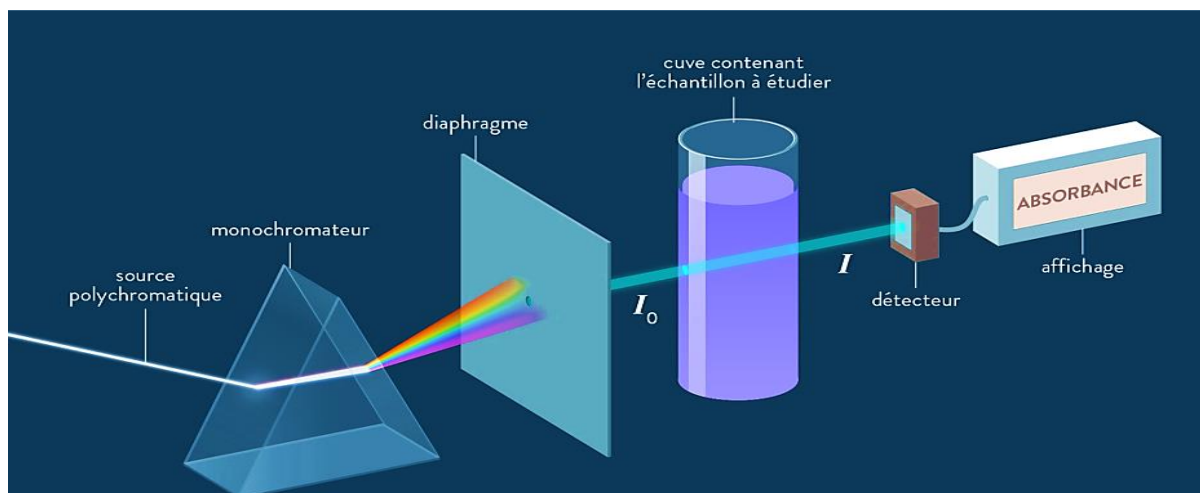
A partir du pic (104) :

$$c = \frac{4}{\sqrt{\left[\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{1}{a^2}\right)\right]}}$$

### II.5.2. Spectrophotomètre UV-VISIBLE

Le spectrophotomètre UV-visible est une méthode d'analyse physico-chimique quantitative, rapide et non destructive. Elle consiste à mesurer le spectre d'absorption ou de transmission de la lumière par un échantillon dans la gamme de l'ultraviolet-visible, afin d'étudier les paramètres optiques de l'oxyde semi-conducteur [75]. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine spectral allant de 200 à 800 nm, avec un pas approprié [76].

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident est absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, des ions ou des molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau d'énergie bas à un niveau d'énergie haute [77]. La **figure II.14** illustre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre :



**La figure II.14** : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

UV-visible [77].

Dans notre travail, on a utilisé le spectromètre UV-visible de type, THERMO SCIENTIFIC EVOLUTION 220, présenté sur la **figure II.15**.



Figure II.15 : spectrophotomètre utilisé.

### II.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse vibrationnelle qui permet d'identifier les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents à la surface d'un matériau [76]. Elle repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau.

En vue de réaliser les analyses infrarouges, des échantillons représentant 2 % de la masse totale ont été soigneusement mélangés avec 80 % de KBr (bromure de potassium), puis comprimés sous vide pour former des pastilles. Ces pastilles ont ensuite été analysées dans la plage de longueurs d'onde allant de 400 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une vitesse de balayage de 40 coups par minute [78]. L'appareil utilisé est le spectromètre IR Affinity-1 Shimadzu, représenté dans la figure II.16, et les pastilles de l'analyse sont présentées dans la figure II.17.



Figure II.16 : spectromètre IR utilisé



Figure II.17: pastilles préparées pour l'analyse.

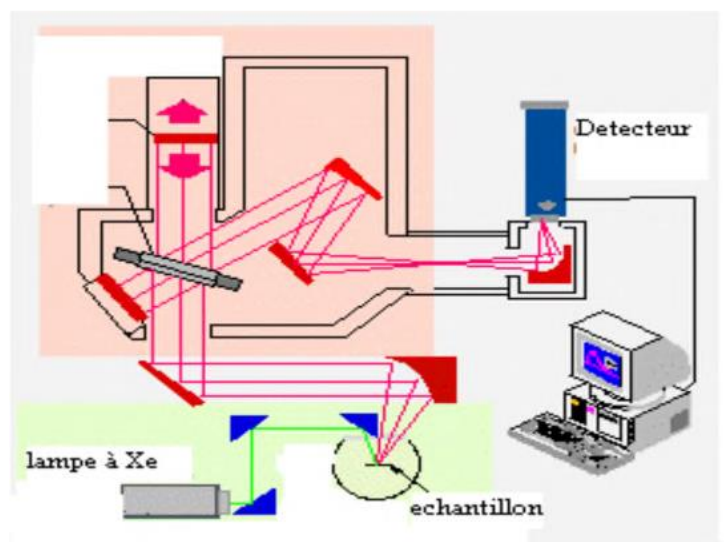
### II.5.4. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une technique qui permet de caractériser les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs étudiés. Des électrons de la bande de valence sont excités avec

une longueur d'onde d'excitation dont l'énergie est largement supérieure à celle du gap et passent ensuite dans la bande de conduction (création de paires électron-trou). Les électrons se recombinent ensuite avec les trous en émettant des photons (lumière ou transition radiative) ou des phonons (vibration du réseau ou transition non radiative). Les spectres obtenus par le spectrophotomètre de luminescence sont la collecte des émissions radiatives en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres peuvent nous renseigner sur la nature des défauts et des transitions qui peuvent se produire dans les aérogels [79].

Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL (**figure II.18**) consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur.

Les spectres de photoluminescence de nos échantillons ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre de luminescence LabSolutions RF 6000, en utilisant une longueur d'onde d'excitation 360nm.



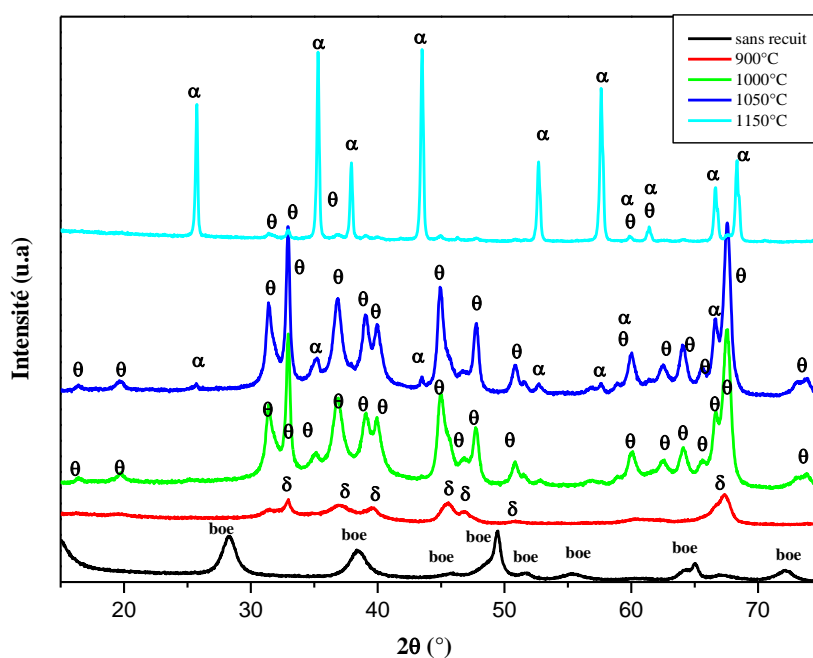
**Figure II.18** : Le montage expérimental de la photoluminescence [79].

Dans ce chapitre, nous allons présenter et interpréter les résultats obtenus après analyse des aérogels d'alumine sans et avec recuit à des températures 900, 1000, 1050 et 1150 C° pendant 2 heures élaborés par un procédé sol-gel associé à un séchage dans des conditions supercritiques.

Les techniques de caractérisation employées comprennent la diffraction des rayons X, utilisée pour analyser la structure cristalline, la taille des grains, le volume et les paramètres de maille des échantillons. L'absorption UV-visible ainsi que la spectroscopie de luminescence ont été mises en œuvre pour étudier les propriétés optiques, tandis que la spectroscopie infrarouge a permis d'examiner la nature des liaisons chimiques présentes dans les échantillons élaborés.

### III.1. Propriétés structurales

#### III.1.1. Diffraction des rayons X



**Figure III.1** : Diffractogrammes des aérogels d'alumine

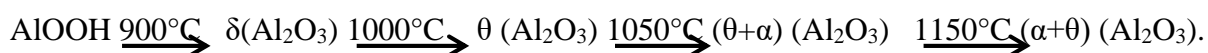
Les diagrammes XRD révèlent la formation de différentes phases d'alumine sous l'effet du traitement thermique. La figure III.1 présente les diffractogrammes des aérogels élaborés dans des conditions supercritiques d'isopropanol, sans et avec recuit, à des températures différentes (900, 1000, 1050 et 1150 °C). Les résultats obtenus montrent clairement une évolution

progressive et significative des phases cristallines des aérogels d'alumine en fonction de la température de recuit. Pour l'aérogel d'alumine sans recuit, huit pics de diffraction sont observés, aux positions  $2\theta = 28.26 ; 38.44 ; 45.60 ; 49.49 ; 51.68 ; 55.5 ; 65 ; 67.17^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans (021), (130), (131), (002), (022), (151), (200) et (220) de la structure orthorhombique de la boehmite polycristalline  $\text{AlOOH}$  (Fiche N°00-021-1307,  $a = 3.70 \text{ \AA}, b = 12.22 \text{ \AA}, c = 2.86 \text{ \AA}$ ). Les pics sont larges et moins intenses. L'élargissement de ces pics implique la taille nanométrique des cristallites élaborées de la boehmite [22]. Pour l'aérogel d'alumine recuit à  $T=900^\circ\text{C}$ , on constate la transformation graduelle de la boehmite en alumine de transition  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , les pics de diffraction sont bien définis et se trouvent aux positions angulaires  $2\theta = 32.17 ; 32.90 ; 37.03 ; 39.57 ; 45.71 ; 46.87 ; 50.90 ; 60.48 ; 67.54^\circ$ , correspondent respectivement aux plans (022), (122), (026), (220), (222), (232) et (042) de la structure tétragonal de l'oxyde d'aluminium (Fiche N°00-046-1131,  $a = b = 5.59 \text{ \AA}, c = 23.65 \text{ \AA}$ ). Après le recuit à  $1000^\circ\text{C}$ , on observe l'apparition progressive de la phase de transition intermédiaire  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , les pics de diffraction sont bien définis et se trouvent aux positions angulaires  $2\theta = 16.45 ; 31.47 ; 32.91 ; 34.99 ; 39.01 ; 39.95 ; 44.93 ; 47.85 ; 60.01 ; 66.61 ; 67.48 \text{ et } 72.88^\circ$ , correspondent respectivement aux plans (001), (401), (202), (T11), (310), (311), (T12), (312), (313), (021) et (221) de la structure monoclinique de l'oxyde d'aluminium (Fiche N°01-086-1410,  $a = 11.79 \text{ \AA}, b = 2.91 \text{ \AA}, c = 5.62 \text{ \AA}$  et  $\beta = 103.79^\circ$ )[21]. Cette phase est souvent considérée comme un stade transitoire entre les alumines de transition ( $\gamma, \delta$ ) et la phase stable  $\alpha$  [80].

Le recuit à  $1050^\circ\text{C}$  marque une étape importante : la coexistence des phases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (hexagonale. PDF#01-086-1410) et  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (monoclinique. PDF#01-071-1123). La phase  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  la plus dominante, tandis que les premiers pics caractéristiques de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindon) apparaissent. La coexistence de ces deux phases traduit une transformation partielle, où la phase stable commence à se former au détriment des phases métastables. Cette étape est critique car elle influence fortement les propriétés de l'aérogels [80].

Le diagramme DRX de l'échantillon recuit à  $1150^\circ\text{C}$  montre des pics à  $25.5^\circ, 35.1^\circ, 37.8^\circ, 41.2^\circ, 43.3^\circ, 52.6^\circ, 57.5^\circ, 66.4^\circ, 68.2^\circ$  dus à la phase  $\alpha$  avec une intensité importante, ce qui confirme la croissance de l'alumine  $\alpha$ - au détriment de l'alumine  $\theta$ . De petits pics à  $32.6^\circ, 36.7^\circ, 38.9^\circ, 54.3^\circ, 64.0^\circ$  et  $67.3^\circ$  correspondant à la phase  $\theta$  résiduelle sont également détectés. L'intensité relativement élevée de ces pics atteste de la nature cristalline des échantillons, tandis que leur largeur importante suggère une taille nanométrique des cristallites.

Les études DRX indiquent la transformation de phase thermodynamique de la boehmite,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha$ -phases de l'alumine sous le traitement thermique de 900°C à 1150°C. L'échantillon recuit à 1150°C présente une phase  $\alpha$  majoritaire et stable, ainsi qu'une phase  $\theta$  résiduelle.



Le **tableau III.1** récapitule les paramètres structuraux des aérogels d'alumine sans et avec recuit à des températures 900, 1000, 1050 et 1150 C°, notamment les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), le volume de la maille élémentaire ( $V$ ) et la taille moyenne des cristallites ( $D$ ).

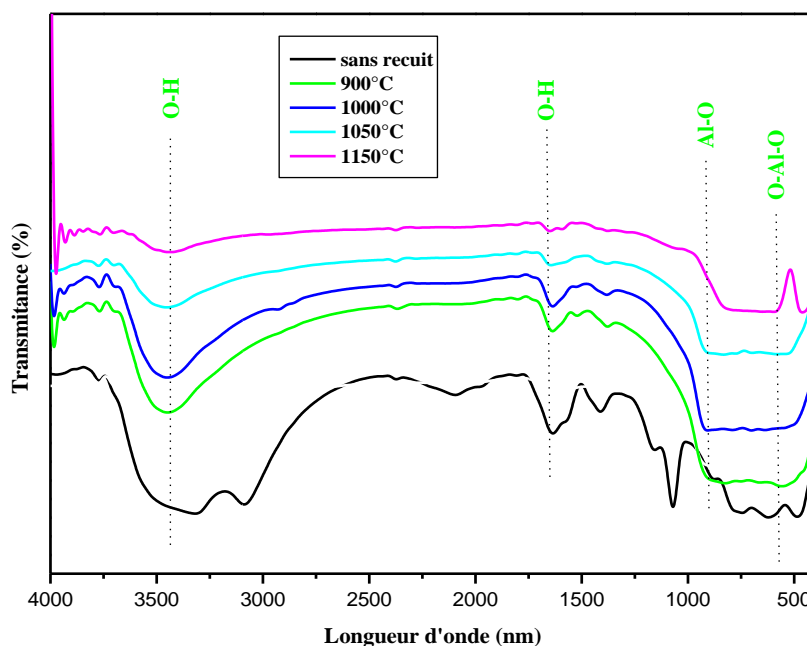
**Tableau III.1.** Paramètres de maille ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), volume de la maille unitaire ( $V$ ) et la taille moyenne des cristallites ( $D$ ) et des aérogels d'alumine.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sans recuit	900°C	1000°C	1050°C		1150°C	
	boehmite	delta ( $\delta$ )	thêta ( $\theta$ )	thêta ( $\theta$ )	alpha ( $\alpha$ )	alpha ( $\alpha$ )	thêta ( $\theta$ )
<b>a</b> (Å)	3,688	5,6229	11,875	11,7573	4,1635	4,7415	11,7306
<b>b</b> (Å)	12,2069	5,6229	2,804	2,906	4,1635	4,7415	2,9153
<b>c</b> (Å)	2,866	23,2906	5,543	5,601	12,9612	12,9522	5,622
<b>Dm</b> (nm)	7	9	14	16	34	41	22
<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )	129,02459	736,379	184,56804	191,36776	224,67893	291,18906	192,26238

La taille des aérogels, calculée à partir des résultats de DRX, montre que les aérogels de boehmite et de  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont des grains ultrafins, dont la taille des cristallites est comprise entre 7 et 9 nm. La taille des cristallites des nanoparticules d'alumine  $\theta$  (formées à 1050) °C passe de 16 nm à 22nm après un recuit à 1150°C. Les nanoparticules d'alumine  $\alpha$  sont comparativement plus grandes et leur taille de cristallite passe de 34nm dans l'aérogel recuit à 1050°C à 41 nm dans l'aérogel recuit à 1150°C. De plus, les valeurs des paramètres de maille des aérogels élaborés diffèrent légèrement de celles de l'alumine standard.

### III.2. Propriétés vibrationnelles (ATR ou FTIR)

La **figure III.2** présente les spectres FTIR de d'alumine élaborée par la méthode sol-gel suivie d'un séchage en conditions supercritiques à l'isopropanol, sans et avec recuit à différentes températures : 900, 1000, 1050 et 1150 °C. Ces spectres sont caractérisés par plusieurs bandes d'absorption dans la gamme de 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>.



**Figure III.2 :** Spectres FTIR des aérogels d'alumine.

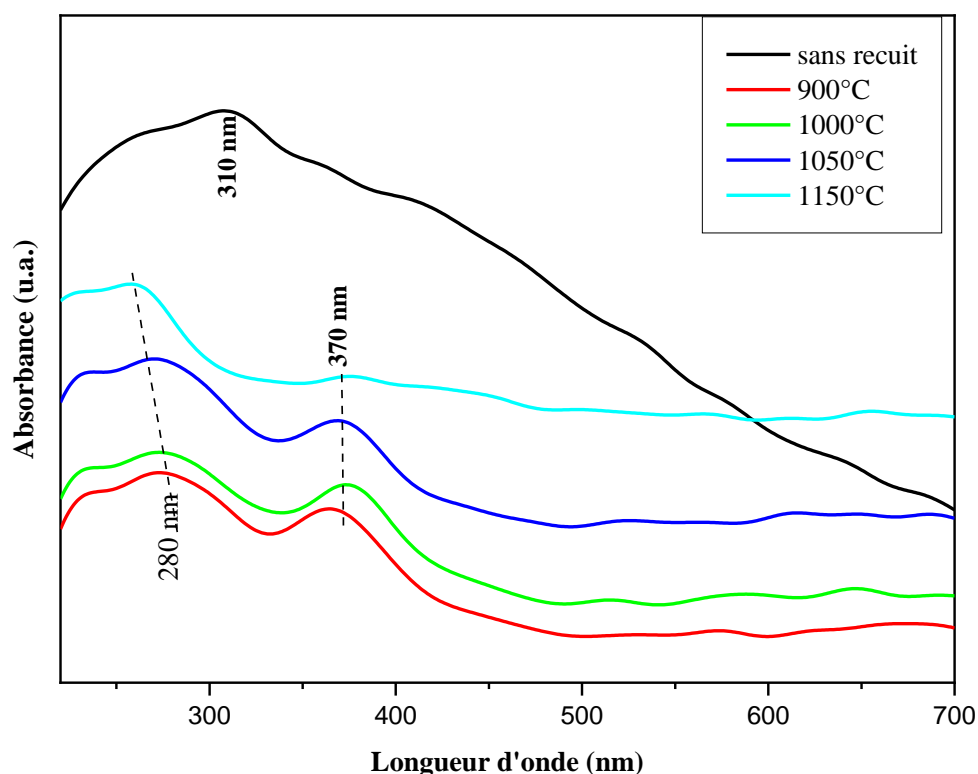
On constate que les spectres IR des aérogels d'alumine obtenus après recuits à différentes températures présentent une allure générale similaire, avec des évolutions notables selon la température de traitement. Pour tous les échantillons, une large bande observée autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation des liaisons O-H, attribuée à la présence de groupes hydroxyles ou de traces d'eau résiduelle dans les échantillons [81]. Cette bande est particulièrement intense pour l'échantillon non recuit et diminue progressivement après recuit, ce qui indique la déshydratation du matériau et la disparition des groupes hydroxyles. Dans la région des basses fréquences, on observe une bande marquée autour de  $580\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons Al-O, qui est la signature de la structure alumineuse. Cette bande est particulièrement intense pour l'échantillon sans recuit et diminue progressivement après recuit, ce qui indique la déshydratation du matériau et la disparition des groupes hydroxyles. La bande devient plus nette et plus intense à mesure que la température de recuit augmente. Cela traduit la formation progressive et la cristallisation du réseau d'alumine. De même, la bande située à  $443\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration Al-O-Al, indiquant la structuration du réseau cristallin [82].

Comparativement, l'échantillon pur présente des bandes larges et peu définies, témoignant d'une structure amorphe et d'une forte présence de résidus organiques et d'eau. À partir de

900°C, les bandes O-H s'atténuent fortement, tandis que les bandes Al-O et Al-O-Al deviennent plus prononcées, indiquant le début de la cristallisation[82]. Pour les recuits à 1000°C et 1050°C, la disparition quasi complète des bandes O-H et l'intensification des bandes Al-O confirment une cristallisation avancée et une purification du matériau. Enfin, après recuit à 1150°C, le spectre montre des bandes Al-O très nettes et une transmittance élevée, traduisant une alumine pleinement cristallisée, dense et exempte d'impuretés [83].

### III. 3. Propriétés optiques

#### III. 3. 1. Spectrophotomètre UV-Visible



**Figure III.3** : Spectres d'absorption optique des aérogels d'alumine.

Les spectres UV-visible des aérogels d'alumine, qu'ils soient sans ou avec recuit, sont présentés dans la **Figure III.3**. Les spectres des aérogels avec recuit présentent la même allure. L'intensité du spectre de l'échantillon sans recuit est plus importante que celle des aérogels avec recuit. Le spectre couvre presque toute la gamme visible, jusqu'à 700 nm, Cela montre la présence de niveaux d'énergie créés par les défauts intrinsèques dans les aérogels. La bande d'absorption la

plus intense est située autour de 310 nm, correspondant aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction (bande à bande). Ceci indique que le gap optique des aérogels élaborés est de l'ordre de 4 eV. Pour les échantillons avec recuit, la bande d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes (280nm) lorsque la température de recuit augmente. Ce décalage est attribué à une augmentation de la bande interdite (gap optique), Cette augmentation est due à l'élimination des défauts cristallins pendant le processus de recuit. L'augmentation de la taille des cristallites avec le recuit (selon les résultats de la DRX) et donc la diminution de la densité des défauts a entraîné une amélioration de la cristallinité des aérogels à mesure que le recuit a été précédé, ce qui a eu un impact sur les valeurs des écarts d'énergie [84,85, 86 et 87].

Pour déterminer les valeurs du gap optique des aérogels, nous avons appliqué la loi de Tauc à partir des spectres d'absorption UV-visible, selon la formule suivante :

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{III.1}$$

Les valeurs de l'énergie de gap optique obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

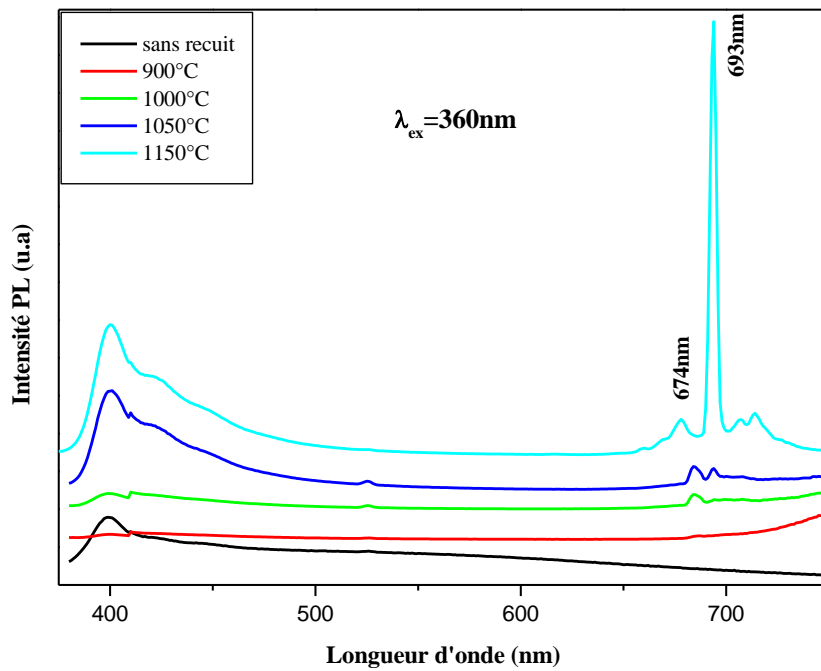
**Tableau III.2.** Les valeurs des gaps optiques des aérogels.

Température (°C)	Sans recuit	900	1000	1050	1150
$\lambda$ (nm)	310	280	272	270	258
$E_g$ (eV)	4	4,43	4,55	4,59	4,80

### III. 3. 2. La photoluminescence (PL)

Les spectres de photoluminescence (PL) des aérogels d'alumine sans et avec recuit, enregistrés à une excitation de  $\lambda \geq 360$  nm, sont présentés dans la Figure III.4. Ces spectres présentent trois zones caractéristiques d'émission. Tout d'abord, une émission vers 390–400 nm, observée à toutes les températures, correspond à la transition à travers le gap de l'alumine, avec une intensité légèrement accrue lors de l'augmentation de la température, ce qui indique une amélioration progressive de la cristallinité du matériau. De plus, deux pics distincts apparaissent à des longueurs d'onde plus élevées : celui à 674 nm, attribué à la phase  $\theta$ -alumine, qui commence à se former dès 1000 °C et atteint un maximum autour de 1050 °C, et celui à 693 nm, caractéristique de la phase  $\alpha$ -alumine, qui devient prédominant à 1150 °C. Ces émissions témoignent de la transformation de phases amorphe vers  $\theta$ , puis vers  $\alpha$ , avec l'augmentation de la température de traitement thermique. La présence de ces pics, associée à leur évolution,

confirme le passage progressif de la phase intermédiaire  $\theta$  vers la phase stable  $\alpha$ , ce qui est également en accord avec l'évolution structurale décrite par analyses DRX et la formation progressive de cristallites plus grandes et plus ordonnées. En somme, la PL révèle non seulement la nature des défauts et de la cristallinité du matériau, mais sert également de traceur pour la transition de phases cristallines lors du traitement thermique [88].



**Figure III.4 :** Spectres de photoluminescence des aérogels d'alumine ( $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ )

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de l'élaboration des aérogels d'alumine sans et avec recuit à différentes températures (900, 1000, 1050 et 1150 °C) par le procédé sol-gel suivi par un séchage supercritique dans l'isopropanol (240 °C, 53 bars), ainsi que leurs caractérisations structurales et optiques.

Les analyses réalisées par diffraction des rayons X (DRX) ont mis en évidence une évolution progressive des phases cristallines de l'alumine sous l'effet du traitement thermique, passant de la boehmite (AlOOH) à des phases de transition ( $\delta$ ,  $\theta$ ) puis à la phase stable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute température. La taille des cristallites augmente avec la température de recuit, traduisant une croissance cristalline et une amélioration de l'ordre structural.

Les spectres FTIR ont confirmé la transformation structurale en révélant la diminution progressive des bandes O–H, signe de la déshydratation et de la cristallisation du matériau, ainsi que l'intensification des bandes caractéristiques des liaisons Al–O et Al–O–Al, témoignant de la structuration du réseau alumineux. Un décalage vers des longueurs d'onde plus courtes observé dans les spectres UV-Visible, indiquant une dépendance de l'énergie de la bande interdite par rapport à la température de recuit. Les mesures de photoluminescence révèlent la présence d'émissions caractéristiques liées au gap optique et à la structure des phases obtenues, notamment pour la phase  $\alpha$ -alumine à 1150 °C.

En résumé, l'ensemble des résultats met en évidence l'influence déterminante du traitement thermique sur la structure, la pureté et les propriétés optiques des aérogels d'alumine. L'obtention de la phase  $\alpha$  majoritaire et stable à 1150 °C, accompagnée d'une cristallinité élevée et d'une taille de cristallites accrue, ouvre la voie à des applications avancées pour ces matériaux dans divers domaines technologiques.

# **Références Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

- [1] Gaffet, Eric. "Nanomatériaux : Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr." *Comptes Rendus Physique* 12.7 (2011) : 648-658.
- [2] Rousset, Abel. "Sur quelques aspects des nanomatériaux." *actualite chimique* 288 (2005) : 15.
- [3] Ksila, Wafa. Préparation, caractérisation et réactivité de catalyseurs xerogels et aerogels à base de zirconium, d'aluminium et de porosité contrôlée pour les réactions d'estérification et d'hydrogénation. Université de Lille ; Université de Tunis El Manar, 2021.
- [4] Gudkov, Sergey V, et al. "A mini review of antibacterial properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles." *Nanomaterials* 12.15 (2022) : 2635.
- [5] Elaloui, E., and G. M. Pajonk. "Synthèse sol-gel : application à la silice." *Journal de la Société Chimique de Tunisie* 4 (2000) : 607.
- [6] Bokov, Dmitry, et al. "Nanomaterial by sol-gel method :synthesis and application." *Advances in materials science and engineering* (2021) : 5102014.
- [7] Amiri, Sahar, and Azam Rahimi. "Hybrid nanocomposite coating by sol–gel method : A review." *Iranian Polymer Journal* 25.6 (2016) : 559-577.
- [8] Jeurgens, L. P. H, et al. "Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium." *Thin solid films* 418.2 (2002) : 89-101.
- [9] Sitja, Georges, and Claude R. Henry. "A molecular beam study of CO oxidation on Pd clusters supported on alumina : the effect of cluster size." *Physical Chemistry Chemical Physics* 26.21 (2024) : 15338-15343.
- [10] Bourbia, Amel. Etude du Durcissement Mécanique des Matériaux Métalliques : Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [11] Georgitzikis, Konstantinos, et al. Sustainability aspects of Bauxite and Aluminium. 2021.

- [12] Proust, Vanessa. *Élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrides à partir de polymères*. Université Montpellier, 2016.
- [13] Njoya, D, et al. "Caractérisation chimique et minéralogique de quelques indices de bauxite de Foumban (Ouest-Cameroun)." *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 11.1 (2017) : 444-452.
- [14] Kiennemann, Jérôme. *Comportement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer*. Limoges, 2004.
- [15] Belhouchet, Hocine. *Elaboration et caractérisation d'un composite a dispersoïdes a base d'alumine et de zircon*. 2018.
- [16] Salles, Nicolas. *Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium : simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes*. Université de Bourgogne, 2014.
- [17] Fekrache, Abdelhak. *Etude microstructurale des alliages aluminium-fer*. 2008.
- [18] Bonner, Stephen. "A microstructural and kinetic study of molten aluminium oxidation in relation to dross formation." (2015).
- [19] Halter, Éric. *Spéciation des ions phosphate et uranyle à l'interface corindon colloïdal/solution : étude expérimentale et analyses spectroscopiques in-situ*. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010
- [20] Teixeira, Julien. *Approche globale matériau-procédé des traitements thermomécaniques des alliages métalliques : influence des transformations de phases à l'état solide*. Université de Lorraine (Nancy), 2021.
- [21] Tsybulya, Sergey V., and Galina N. Kryukova. "New X-ray powder diffraction data on  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ." *Powder Diffraction* 18.4 (2003) : 309-311.
- [22] Benamara, Omar. *Croissance physique d'îlots de Pt et Co sur oxydes pour l'auto-organisation de nano-bâtonnets de Co élaborés par synthèse chimique*. Toulouse, INSA, 2010.
- [23] Prashanth, P. A., et al. "Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

- nanoparticles." *Journal of Asian Ceramic Societies* 3.3 (2015) : 345-351.
- [24] Castellani, Pablo. Synthèse, caractérisation et mise en forme de matériaux céramiques à conduction protonique pour électrolyseurs à haute température. Nantes Université, 2023.
- [25] Saoula, Belgacem, and Bouziane Adila. Étude des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés en dosimétrie par thermoluminescence (Application :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé Zr). Université ibn khaldoun-tiaret, 2016.
- [26] Christoph, Gary G, et al. "The crystal structure of boehmite." *clays and clay minerals* 27.2 (1979) : 81-86.
- [27] Tibermacine, Warda. Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle  $\text{Ni}_{1-x}\text{F}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ . Diss. Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [28] Shannon, RD T, and C. Tfc Prewitt. "Effective ionic radii in oxides and fluorides." *Structural Science* 25.5 (1969) : 925-946.
- [29] Lock, Nina, et al. "Continuous flow supercritical water synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles." *Applied Crystallography* 43.4 (2010) : 858-866.
- [30] Santos, P. Souza, H. Souza Santos, and Simone Perche de Toledo. "Standard transition aluminas. Electron microscopy studies." *Materials Research* 3 (2000) : 104-114.
- [31] Potdevin-Caumond, Audrey. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. Clermont-Ferrand 2, 2007.
- [32] Perevalov, T. V, V. A. Gritsenko, and V. V. Kaichev. "Electronic structure of aluminum oxide: ab initio simulations of  $\alpha$  and  $\gamma$  phases and comparison with experiment for amorphous films." *The European physical journal applied physics* 52.3 (2010) : 30501.
- [33] Khechba, Mourad, and Rachid Halimi. "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier." (2008).
- [34] Boulegroun, Abdelmalik. Comportement mécanique, élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel. Université Mohamed Khider–Biskra, 2019.
- [35] Şovar, Maria Magdalena. Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus.

- Toulouse, INPT, 2006
- [36] Zegadi, Akram. Elaboration de spinelle  $MgAl_2O_4$  à partir de nanopoudres synthétisées. 2019.
- [37] Boudilmi, Aissa. Contribution à la caractérisation des revêtements et des matériaux stratifiés par micro dureté et tenue à l'usure. Université Ferhat Abbas, 2017.
- [38] Medina, Elise. Synthèse de revêtements anticorrosion par voie sol-gel pour la protection de l'alliage 2024 T<sub>3</sub>. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et ellipsométrie in situ. Sorbonne Université, 2019.
- [39] Ma, Yanlong, et al. "Enhancing anti-corrosion performance of anodic film on aluminum-lithium alloy AA2099-T83 by post-treatment in lithium oxalate solutions near room temperature." *Corrosion Communications* (2025).
- [40] Hidalgo, Hervé. Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde. Limoges, 2003.
- [41] Avice, Jérémy. Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser. Le Mans Université, 2018.
- [42] Technique, Dossier. "Le Procédé Sol-Gel." Rescoll centre technologique (2004).
- [43] Sakka, Sumio. *Handbook of Advanced Ceramics : Chapter 11.1. 2. Sol-Gel Process and Applications*. Elsevier Inc. Chapters, 2013.
- [44] Brinker, C. Jeffrey. "Hydrolysis and condensation of silicates : effects on structure." *Journal of non-crystalline solids* 100.1-3 (1988) : 31-50.
- [45] LIVAGE, Jacques. "Les procédés sol-gel–The sol-gel process." (2015).
- [46] Carraro, Mauro, and Silvia Gross. "Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metal oxoclusters or polyoxometalates into polymers for functional applications : A review." *Materials* 7.5 (2014) : 3956-3989.
- [47] Artemyev, Mikhail V., et al. "Light trapped in a photonic dot : Microspheres act as a cavity for quantum dot emission." *Nano letters* 1.6 (2001) : 309-314.
- [48] Vajner, Daniel A., et al. "Quantum communication using semiconductor quantum dots." *Advanced Quantum Technologies* 5.7 (2022) : 2100116.

- [49] LEROY, Dominique. "Les crèmes solaires." *Annales de dermatologie et de vénéréologie*. Vol. 126. No. 4. 1999.
- [50] Roussel, Nicolas. *Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS : application aux céramiques transparentes*. Toulouse 3, 2013.
- [51] Şovar, Maria Magdalena. *Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus*. Toulouse, INPT, 2006.
- [52] Kaur, Puneet, et al. "Synthesis and structural characterization of alumina nanoparticles." *Phase Transitions* 93.6 (2020) : 596-605.
- [53] Gunasekaran, Vignesh. *Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO: Ga et de cobaltites spinelles ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ;  $1 \leq x \leq 3$ ) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol*. Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2021.
- [54] BRAHMI, Roumaïssa, and Nadia BELAÏDE. *Synthèse et caractérisation des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé Fe obtenues par voie Sol-gel*. Université laarbi tebessi tebessa, 2017.
- [55] DJILALI, Amine, Asma HAMMOU, and Bahia TAYBI. *Evaluation de la consommation du tabac et son effet sur le Comportement nutritionnel chez les étudiants de la faculté SNV, Université Ibn KHALDOUN de Tiaret*. Université ibn khaldoun-tiaret, 2019.
- [56] BENYAHIA, Sabrina, and AOUMEUR AOUMEUR. *Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  dopé fluor (F) par procédé Sol-Gel*. Université ibn khaldoun-tiaret, 2015.
- [57] Sallard, Sébastien. *Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels*. École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2004.
- [58] Singh, Lok P., et al. "Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications." *Advances in colloid and interface science* 214 (2014) : 17-37.
- [59] Jbara, Ahmed S., et al. "Electronic and Optical Properties of  $\gamma$ -and  $\theta$ -Alumina by First Principle Calculations." *Advanced Science, Engineering and Medicine* 9.4 (2017) : 287-293.
- [60] Biotteau, Katia Deheuvels. *Elaboration et caractérisation de composites*

- Alumine/Zircone à vocation orthopédique. INSA de Lyon, 2012.
- [61] Hüsing, Nicola, and Ulrich Schubert. "Aerogels—airy materials : chemistry, structure, and properties." *Angewandte Chemie International Edition* 37.1-2 (1998) : 22-45.
- [62] Piallat, Fabien. Plasma assisted chemical deposition (CVD/ALD) and integration of Ti (Al) N and Ta (Al) N for sub-20 nm metal gate. Université de Grenoble, 2014.
- [63] Tran, Clarisse. Synthèse et étude de matériaux nanoporeux fonctionnalisés pour l'émission contrôlée de composés organiques dans l'air. Université Paris Saclay (COmUE), 2019.
- [64] Ferber, Nicolas Lopez. Validation expérimentale d'un système de stockage thermocline air/céramique à échelle pilote-développement d'un matériau céramique issu de sous-produits industriels. Université de Perpignan, 2018.
- [65] Fischer, Florent. Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [66] Beauger, Christian. Matériaux pour la conversion et la production d'hydrogène. Université de Nice Sophia Antipolis, 2017.
- [67] Calvignac, Cédric. "Le design des dispositifs d'automesure du sommeil. Une redistribution sociotechnique des responsabilités individuelles et collectives." *tic&société* 15.2-3 | 2ème semestre 2021-1er semestre 2022 (2022) : 37-67.
- [68] Pierre, Alain C., and Gerard M. Pajonk. "Chemistry of aerogels and their applications." *Chemical reviews* 102.11 (2002) : 4243-4266.
- [69] Harrington, George F., and José Santiso. "Back-to-Basics tutorial : X-ray diffraction of thin films." *Journal of Electroceramics* 47.4 (2021) : 141-163.
- [70] Bedoud, Khoulood, et al. "L'effet Thermique sur les Couches Minces du TiO<sub>2</sub> Déposé par la Méthode de Pulvérisation Cathodique." *Proceeding of Engineering and Technology–PET* 30 (2017) : 43-46.
- [71] Aronica, Christophe, and Erwann Jeanneau. "Diffraction des rayons X-Techniques et études des structures cristallines." *Agrégé Préparateur, Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure de Lyon* (2009).

- [72] Martin, G. A. "Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène." *Revue de Physique Appliquée* 16.5 (1981) : 181-191.
- [73] Ramesh, Anahita, and Alireza Nezamzadeh-Ejhi. "Photocatalytic activity of ZnO-PbS nanoscale toward Allura Red AC in an aqueous solution : Characterization and mechanism study." *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 434 (2023) : 114254.
- [74] Derraz, Younes. *Etude par diffraction des rayons X des contraintes dans des matériaux à gros grains et des bicristaux*. Toulouse, INPT, 1996.
- [75] Arshad, Tehreem, et al. "Irradiation of Ionic Wind extracted from Dielectric Barrier Discharge Plasma to abate Aerosols trapped in Surgical Mask and KN95 Respirator." (2023).
- [76] Diouf, Alioune Aidara. *Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'Ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques*. Cheikh Anta Diop University, 2017.
- [77] Mechiakh, R., et al. "TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications : Correlation between the structural and optical properties." *Optical Materials* 30.4 (2007) : 645-651.
- [78] Smith, Brian C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [79] Gilliland, D. "Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors." *Materials Science and Engineering : R : Reports* 18.3-6 (1997) : 99-399.
- [80] Belhouchet, Hocine. *Elaboration et caractérisation d'un composite à dispersoïdes à base d'alumine et de zircon*. 2018.
- [81] Farcas, Fabienne, and Philippe Touzé. "La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)." *Bull. Lab. Ponts Chaussées* 230 (2001) : 77-88.
- [82] Hild, François. *De la rupture des matériaux à comportement fragile*. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 1992.

- [83] Meddouri, Malaaz, et al. "Effect of co-solvent on structural and morphological properties of ZnO aerogel prepared by a modified sol-gel process." *The European Physical Journal-Applied Physics* 66.1 (2014) : 10402.
- [84] S. Bhatia, N. Verma, and R. Bedi, "Optical application of Er-doped ZnO nanoparticles for photodegradation of direct red-31 dye," *Optical Materials*. 392-398, 2016.
- [85] Camacho-López, MIGUEL ANGEL, et al. "Characterization of nanostructured SnO<sub>2</sub> films deposited by reactive DC-magnetron sputtering." *Superficies y vacío* 26.3 (2013): 95-99.
- [86] Khan, Abdul Faheem, et al. "Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films annealed in air." *Applied Surface Science* 256.7 (2010): 2252-2258.
- [87] Khan, Abdul Faheem, et al. "Optical characterization of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO<sub>2</sub> thin films." *Chinese Physics Letters* 26.7 (2009): 077803.
- [88] Abdelkader, Djelloul, and Boumaza Abdecharif. "Peculiarity of the cathodoluminescence of lpha-alumina prepared by calcination of gibbsite powder or generated by oxidation of a metallic FeCrAl alloy." *Cathodoluminescence*. IntechOpen, 2012.

## Annexes

### Name and formula

Reference code: 00-021-1307

Mineral name: Bohmite, syn  
Compound name: Aluminum Oxide Hydroxide  
PDF index name: Aluminum Oxide Hydroxide

Empirical formula:  $\text{AlHO}_2$   
Chemical formula:  $\text{AlO}(\text{OH})$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic  
Space group: Amam  
Space group number: 63

a (Å): 3,7000  
b (Å): 12,2270  
c (Å): 2,8680  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,07  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 129,75  
Z: 4,00

RIR: -

### Subfiles and quality

Subfiles: Common Phase  
Corrosion  
Forensic  
Inorganic  
Mineral  
NBS pattern

Quality: Indexed (I)

### Comments

Creation Date : 01/01/1970  
Modification Date : 01/01/1970  
Optical Data :  $A=1.638$ ,  $B=1.645$ ,  $Q=1.651$ ,  $\text{Sign}=-$ ,  $2V=85^\circ(\text{calc.})$ . This data was originally on 5-190 with the a and c reversed and called " $\alpha$ ".  
Intensities verified by calculated pattern

Sample Source or Locality: Sample from Aluminum Company of America

Analysis:

Spectroscopic analysis (wt.%): Ca, Mg, Si <0.1, Fe, Mn, Ni, Ti, <0.01, Cr, Cu <0.001. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 26 C. Structures: Lepidocrocite is the Fe analogue. Additional Patterns: See ICSD 200599 (PDF 01-083-2384); 15696 (PDF 01-072-0359); 100390 (PDF 01-083-1505); 100391 (PDF 01-083-1506) and ICSD 200599 (PDF 01-083-2384).

## **References**

Primary reference:

*Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 38, (1954)*

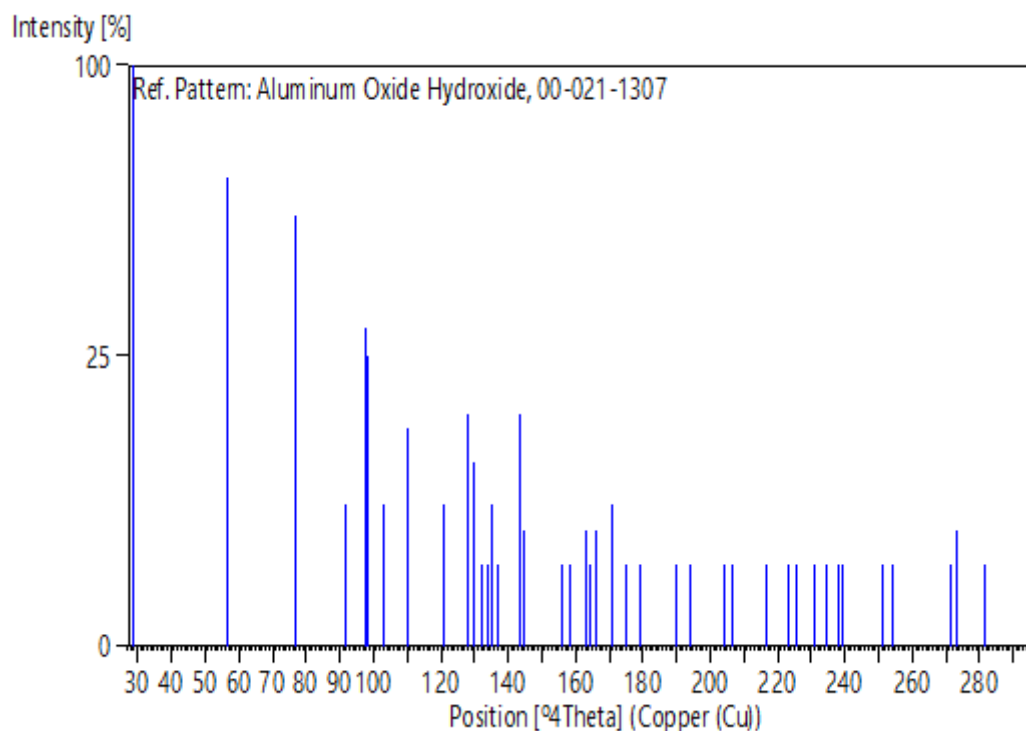
Optical data:

*Winchell, A., Elements of Optical Mineralogy, 2, 76, (1951)*

## **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	2	0	6,11000	14,485	100,0
2	1	2	0	3,16400	28,181	65,0
3	0	3	1	2,34600	38,337	55,0
4	1	3	1	1,98000	45,790	6,0
5	0	5	1	1,86000	48,930	30,0
6	2	0	0	1,85000	49,212	25,0
7	2	2	0	1,77000	51,596	6,0
8	1	5	1	1,66200	55,223	14,0
9	0	8	0	1,52700	60,590	6,0
10	2	3	1	1,45300	64,030	16,0
11	0	0	2	1,43400	64,982	10,0
12	1	8	0	1,41200	66,123	2,0
13	0	2	2	1,39600	66,980	2,0
14	1	7	1	1,38300	67,694	6,0
15	2	6	0	1,36900	68,482	2,0
16	2	5	1	1,31200	71,906	16,0
17	1	2	2	1,30300	72,481	4,0
18	1	4	2	1,22400	78,001	2,0
19	3	2	0	1,20900	79,157	2,0
20	2	8	0	1,17800	81,673	4,0
21	0	6	2	1,17110	82,258	2,0
22	1	10	0	1,16090	83,140	4,0
23	2	0	2	1,13370	85,602	6,0
24	2	2	2	1,11520	87,376	2,0
25	3	3	1	1,09170	89,756	2,0
26	0	8	2	1,04590	94,867	2,0
27	3	5	1	1,02810	97,050	2,0
28	2	6	2	0,99030	102,127	2,0
29	1	12	0	0,98180	103,364	2,0
30	3	7	1	0,95060	108,256	2,0
31	0	3	3	0,93100	111,663	2,0
32	4	0	0	0,92470	112,822	2,0
33	2	8	2	0,91050	115,562	2,0
34	1	10	2	0,90230	117,234	2,0
35	0	13	1	0,89370	119,066	2,0
36	0	5	3	0,89070	119,726	2,0
37	1	5	3	0,86600	125,619	2,0
38	4	3	1	0,86070	127,009	2,0
39	2	3	3	0,83160	135,726	2,0
40	4	5	1	0,82860	136,758	4,0
41	1	7	3	0,81800	140,674	2,0
42	2	5	3	0,80260	147,380	2,0

## Stick Pattern



## Name and formula

Reference code:	00-046-1131
Compound name:	Aluminum Oxide
Empirical formula:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chemical formula:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P-4m2
Space group number:	115

a (Å):	5,5990
b (Å):	5,5990
c (Å):	23,6570
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	741,62
Z:	12,00

RIR: -

## **Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Cement and Hydration Product  
Corrosion  
Forensic  
Inorganic  
Superconducting Material

Quality: Blank (B)

## **Comments**

Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Sample Preparation: Prepared by calcining d-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . Reference reports reflection 1.9294  
out of order between 1.9132 and 1.8178  
Additional Patterns: To replace 16-394.

## **References**

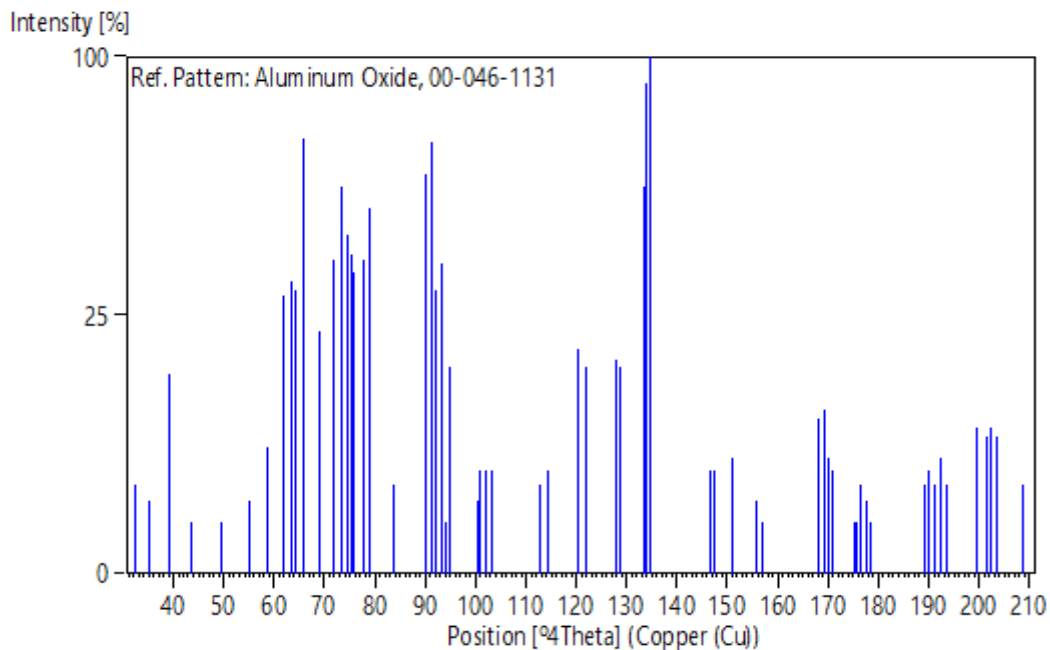
Primary reference: Repelin, Y., Husson, E., *Mater. Res. Bull.*, **25**, 611, (1990)

## **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	5,46660	16,201	3,0
2	0	1	2	5,06330	17,501	2,0
3	0	1	3	4,54830	19,501	15,0
4	0	1	4	4,07330	21,802	1,0
5	0	1	5	3,60990	24,642	1,0
6	0	1	6	3,22910	27,602	2,0
7	1	1	5	3,04950	29,263	6,0
8	0	1	7	2,88040	31,023	29,0
9	0	2	0	2,81150	31,803	32,0
10	0	2	1	2,78590	32,103	30,0
11	0	2	2	2,72800	32,803	71,0
12	1	1	7	2,59010	34,603	22,0
13	1	2	1	2,49250	36,004	37,0
14	1	2	2	2,44270	36,764	56,0
15	0	2	5	2,40860	37,303	43,0
16	1	2	3	2,38760	37,644	38,0
17	1	0	9	2,37300	37,884	34,0
18	1	2	4	2,31540	38,864	37,0
19	0	2	6	2,27940	39,503	50,0
20	0	2	7	2,16010	41,784	3,0
21	1	2	7	2,01360	44,983	45,0
22	0	1	11	2,00600	45,163	60,0
23	2	2	0	1,98600	45,643	70,0
24	2	2	1	1,96880	46,065	30,0
25	2	2	2	1,94730	46,603	36,0
26	2	2	3	1,92940	47,062	1,0
27	2	0	9	1,91320	47,485	16,0
28	0	3	3	1,81780	50,144	2,0
29	2	0	10	1,80600	50,494	4,0
30	0	3	4	1,78580	51,106	4,0

31	1	3	0	1,77100	51,564	4,0
32	1	2	11	1,62840	56,464	3,0
33	2	0	12	1,61010	57,164	4,0
34	2	3	2	1,53810	60,108	19,0
35	1	3	8	1,51710	61,027	16,0
36	2	2	11	1,45590	63,888	17,0
37	0	2	14	1,44540	64,408	16,0
38	0	4	0	1,39960	66,785	56,0
39	0	4	1	1,39590	66,985	90,0
40	0	4	2	1,39110	67,247	100,0
41	0	4	7	1,29180	73,211	4,0
42	2	2	14	1,28370	73,749	4,0
43	1	4	7	1,25890	75,452	5,0
44	3	3	7	1,22650	77,812	2,0
45	2	3	12	1,21710	78,528	1,0
46	2	4	8	1,15060	84,053	9,0
47	2	3	14	1,14440	84,614	10,0
48	0	4	12	1,14010	85,008	5,0
49	1	3	16	1,13580	85,406	4,0
50	0	5	2	1,11280	87,612	1,0
51	0	4	13	1,11080	87,810	1,0
52	2	4	10	1,10720	88,169	3,0
53	0	5	4	1,10080	88,816	2,0
54	1	5	0	1,09690	89,216	1,0
55	0	5	8	1,04770	94,653	3,0
56	1	5	7	1,04420	95,071	4,0
57	3	3	14	1,03980	95,602	3,0
58	2	5	2	1,03560	96,116	5,0
59	3	4	9	1,03000	96,811	3,0
60	2	4	14	1,00660	99,858	8,0
61	1	4	16	0,99960	100,817	7,0
62	1	5	10	0,99650	101,249	8,0
63	0	5	11	0,99280	101,771	7,0
64	3	4	12	0,97450	104,456	3,0

## **Stick Pattern**



## **Name and formula**

Reference code: 01-071-1123  
Mineral name: Corundum  
Compound name: Aluminum Oxide  
Empirical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Chemical formula: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## **Crystallographic parameters**

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

a (Å): 4,7617  
b (Å): 4,7617  
c (Å): 12,9947  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,98  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 255,16  
Z: 6,00

RIR: 1,00

## **Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at non ambient pressure  
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
Inorganic  
Mineral  
Modelled additional pattern  
Quality: Calculated (C)

## **Comments**

ICSD collection code: 009770  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
ICSD Collection Code: 009770  
Calculated Pattern Original Remarks: REM PRE .001 kbar  
Calculated Pattern Original Remarks: PICT  
Test from ICSD: At least one TF implausible  
Temperature Factor: ITF.

## References

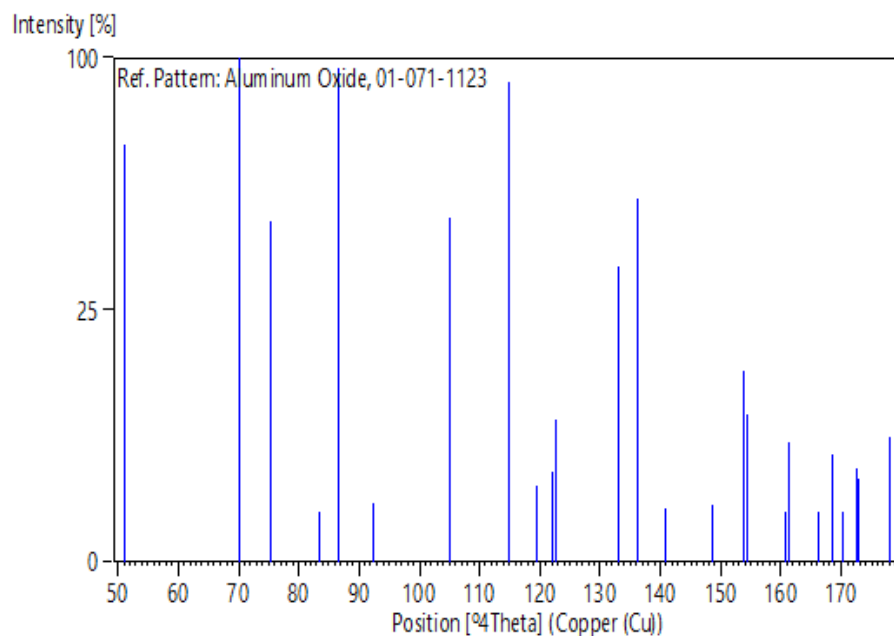
Primary reference:  
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)  
Finger, L.W., Hazen, R.M., *J. Appl. Phys.*, **49**, 5823, (1978)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,48170	25,564	68,4
2	1	0	4	2,55191	35,138	100,0
3	1	1	0	2,38085	37,754	45,8
4	0	0	6	2,16578	41,669	0,5
5	1	1	3	2,08645	43,332	96,1
6	2	0	2	1,96529	46,152	1,4
7	0	2	4	1,74085	52,525	46,5
8	1	1	6	1,60209	57,477	90,7
9	2	1	1	1,54754	59,704	2,3
10	1	2	2	1,51563	61,093	3,2
11	0	1	8	1,51132	61,286	8,0
12	2	1	4	1,40527	66,480	34,5
13	3	0	0	1,37458	68,165	51,9
14	1	2	5	1,33668	70,378	1,1
15	2	0	8	1,27595	74,272	1,3
16	1	0	10	1,23939	76,854	14,5
17	1	1	9	1,23457	77,209	8,5
18	2	1	7	1,19368	80,379	0,8
19	2	2	0	1,19042	80,644	5,7
20	0	3	6	1,16057	83,169	0,6
21	2	2	3	1,14787	84,299	4,5
22	1	3	1	1,13932	85,080	0,3
23	3	1	2	1,12641	86,291	3,4
24	1	2	8	1,12463	86,461	2,7
25	0	2	10	1,09935	88,964	6,1

## Stick Pattern



## Résumé

La présente étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des aérogels d'alumine préparés par la méthode sol-gel, suivie d'un séchage supercritique à l'isopropanol. Les échantillons ont été soumis à un recuit thermique à différentes températures (900 °C, 1000 °C, 1050 °C et 1150 °C) pendant deux heures afin d'étudier l'effet du recuit sur leurs propriétés structurales et optiques. Les analyses ont été effectuées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), spectrophotométrie UV-Visible et photoluminescence (PL). Les résultats DRX ont révélé une transition progressive des phases de boehmite vers les phases  $\delta$ ,  $\theta$  puis  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec l'augmentation de la température. Les spectres FT-IR ont confirmé la présence des liaisons caractéristiques Al-O et Al-O-Al. L'absorption UV-Visible a mis en évidence une variation de la bande interdite, tandis que la photoluminescence a montré une intensité croissante des pics d'émission avec le recuit.

**Mots clés :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sol-gel, recuit thermique, DRX, FT-IR, UV-Visible, photoluminescence, aérogels.

## Abstracts

This study focuses on the development and characterization of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aerogels prepared by the sol-gel method, followed by supercritical drying in isopropanol. The samples were subjected to thermal annealing at different temperatures (900 °C, 1000 °C, 1050 °C, and 1150 °C) for two hours to investigate the effect of annealing on their structural and optical properties. Analyses were performed using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Visible spectrophotometry, and photoluminescence (PL). The XRD results revealed a progressive transition from boehmite phases to  $\delta$ ,  $\theta$ , and then  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases with increasing temperature. The FT-IR spectra confirmed the presence of characteristic Al-O and Al-O-Al bonds. UV-Visible absorption highlighted a variation in the band gap, while photoluminescence showed an increasing intensity of emission peaks with annealing.

**Keywords :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sol-gel, thermal annealing, XRD, FT-IR, UV-Visible, photoluminescence, aerogels, isopropanol.