



Université 08 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

## Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2<sup>ème</sup> Année Master

---

---

# Synthèse et caractérisation des gels de titane à base de TTIP et TMAOH par voie humide

---

---

Filière : Génie des procédés

Option : Matériaux et Génie des Procédés : Matériaux et traitements de surfaces

Présenté par :

*Bouregda houcem*

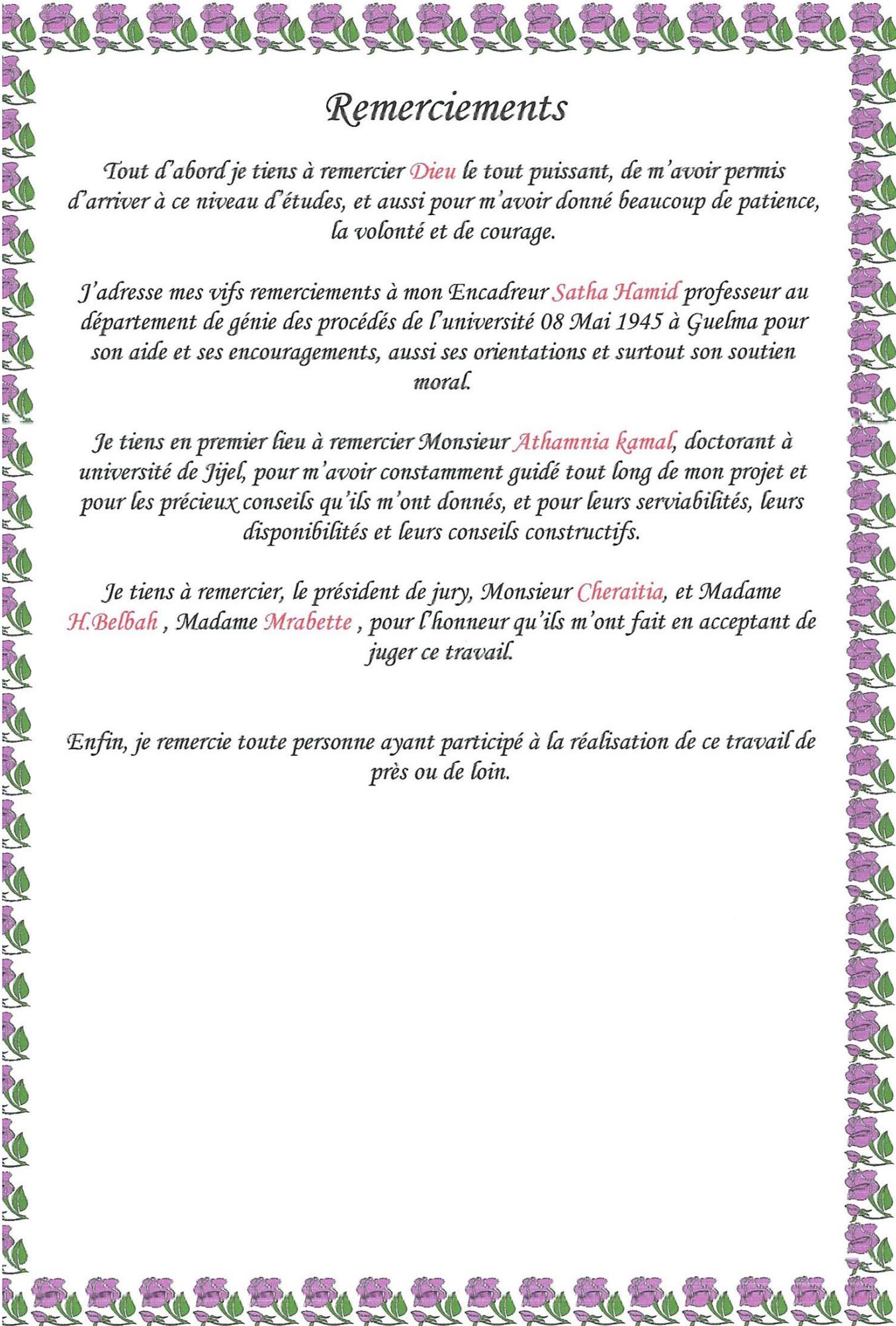
Sous la direction de :

*Pr. Satha Hamid*

Juin 2015



15/3174



## Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier *Dieu* le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience, la volonté et de courage.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur *Satha Hamid* professeur au département de génie des procédés de l'université 08 Mai 1945 à Guelma pour son aide et ses encouragements, aussi ses orientations et surtout son soutien moral.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur *Athamnia Kamal*, doctorant à université de Jijel, pour m'avoir constamment guidé tout long de mon projet et pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés, et pour leurs serviabilités, leurs disponibilités et leurs conseils constructifs.

Je tiens à remercier, le président de jury, Monsieur *Cheraitia*, et Madame *H. Belbah*, Madame *Mrabette*, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Enfin, je remercie toute personne ayant participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

## DEDICACES

*Avec l'aide de Dieu, j'ai achevé ce travail  
Ce mémoire je le dédie :*

- ❖ *A ma très chère mère « Mme Boureghda hadda » qui ma en tout temps procuré amour et tendresse et dont je lui serais toujours redevable, pour tout ses sacrifices, soins et affection, qu'elle a pris pour mon éducation, pour faire de moi ce que je suis a présents.*
- ❖ *à mes chers parents, « Mr Boureghda menidjel », qui a toujours été près de moi, pour son soutien moral et ses encouragements durant toutes mes années d'étude.*
- ❖ *à mes frères (Fares) et sœurs (Marwa),*
- ❖ *à mes deux grands parents : « Boureghda omar » et « Boureghda saleh ».*
- ❖ *à la mémoire de mes deux grands-mères : « Boureghda rahmana » et « sallami el alia ».*
- ❖ *à mes amies, et collègue, surtout Raouf (Haroun), Hassina et Billa , Katia ; Samira et Rabeih . et à tous ceux qui sont dans mon cœur ....*
- ❖ *A toute la famille Boureghda*
- ❖ *A tous mes professeurs de l'Université 08 Mai 1945 du département Génie des procédés matériaux et traitement des surfaces ;*
- ❖ *Et enfin a tout les étudiant de ma promotion 2015.*

*Boureghda Houssem*

# Sommaire

# Sommaire

---

Dédicace  
Remerciements  
Liste des abréviations  
Liste des figures  
Liste des tableaux

## Introduction Générale

### *Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de titane*

I.1. Introduction.....	03
I.2. Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	03
I.2.1. Historique.....	03
I.2.2. Présentation du TiO <sub>2</sub> .....	03
I.3. Les structures cristallographiques de dioxyde de titane .....	04
I.3.1. La structure rutile.....	05
I.3.2. La structure anatase .....	06
I.3.3. La structure brookite.....	08
I.4. Les propriétés structurales de dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	09
I.4.1. Propriétés photocatalytique du TiO <sub>2</sub> .....	10
I.4.2. Propriétés structurales et thermodynamiques.....	11
I.4.3. Propriétés électroniques.....	11
I.4.4. Propriétés pigmentaires.....	12
I.4.5. Propriétés morphologiques .....	12
I.4.5.1 Stabilité des phases cristallines.....	12
I.4.5.2. Influence de la taille des cristallites.....	14
I.5. Les applications du TiO <sub>2</sub> .....	14
I.5.1. Systèmes photocatalyseurs .....	15
I.5.2. Les phénomènes "super-hydrophilie".....	17
I.5.3. Les guides d'ondes.....	17
I.5.4. Les cellules électrochromes.....	18
I.5.5. Les cellules solaires à colorant .....	20
I.6. Conclusion .....	21

# Sommaire

---

## *Chapitre II : Les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation du dioxyde de titane*

II.1 Les méthodes de synthèse du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	22
II.1.1. Procédés mis en œuvre dans l'industrie .....	22
II.1.1.1. Procédé sulfurique .....	22
II.1.1.2. Procédé au chlore .....	22
II.1.2. Procédés utilisés au laboratoire .....	23
II.1.2.1. Méthodes d'élaboration par voie sèche .....	23
II.1.2.1.1. Synthèse par déposition physique en phase vapeur .....	24
II.1.2.1.2. Synthèse par déposition chimique en phase vapeur .....	24
II.1.2.2. Méthodes d'élaboration par voie humide .....	24
II.1.2.2.1. La pyrolyse .....	24
II.1.2.2.2. La technique sol-gel .....	25
II.1.2.2.2.1. Principe de la méthode sol gel .....	25
II.1.2.2.2.2. Le précurseur .....	27
II.1.2.2.2.3. Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel .....	28
A. Hydrolyse .....	28
B. Polymérisation .....	29
B.1. Polycondensation .....	30
B.1. 1. Alcoxolation .....	30
B.1. 2. Oxolation .....	30
B.2. Polymérisation par coordination .....	31
B.2. 1. Alcoolation .....	31
B.2. 2. Ololation .....	32
II.1.2.2.2.4. Stabilisation du sol .....	32
II.1.2.2.2.5. la transition sol-gel .....	33
II.1.2.2.2.6. Paramètres qui influent sur le procédé sol-gel .....	33
A. Effet de l'atome métallique .....	33
B. Effet du catalyseur .....	33
C. Effet de solvant .....	34
D. Effet de la température de procédé .....	34
E. Effet de séchage .....	35
F. Effet de la température de calcination .....	35
II.1.2.2.2.7. Séchages des gels .....	35
II.1.2.2.2.7.1. Séchage conventionnel .....	36
II.1.2.2.2.7.2. Séchage supercritique .....	36
II.1.2.2.2.8. Les avantages les inconvénients du procédé sol-gel .....	37
II.1.2.2.2.9. Les applications de la technique .....	38
II.1.2.2.2.10. Traitement thermique .....	38
II.2. Méthodes de caractérisation de dioxyde de titane .....	39
II.2.1. Spectroscopie Raman .....	39
II.2.2. Microscopie Electronique a Balayage (MEB) .....	40

# Sommaire

---

II.2.3. Spectroscopie UV Visible .....	41
II.2.4. Spectroscopie infrarouge .....	41
II.2.5. Diffraction des rayons X (DRX) .....	42
II.2.5.1.Principe de fonctionnement.....	42
II.2.5.2. Evaluation de la taille des cristallites .....	44
II.3.Conclusion.....	44

## *Chapitre III : Partie expérimentale*

III.1. Introduction .....	45
III.2. Définition du matériau utilisé .....	45
III.2.1. tétra isopropanole de titane TTIP ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ).....	45
III.2.2. hydroxyde de tétra méthyl ammonium TMAOH( $C_4H_{13}NO$ ).....	46
III.2.3. 2-isopropanol.....	47
III.3. protocoles expérimentaux .....	47
III.3.1. Préparation de solution colloïdale.....	49
III.3.2.Traitement thermique des échantillons .....	52
III.4.Conclusion .....	55

## *Chapitre IV : Résultats et discussion*

IV.1. Introduction.....	56
IV.2. Technique de caractérisation de diffraction des rayons X.....	56
IV.2.1. Propriétés des diffractomètres.....	56
IV.2.Analyse DRX.....	56
IV.3.Conclusion .....	60

## Conclusion générale

Références bibliographiques  
Résumé

# Liste des abréviations

## Liste des abréviations

---

### **Abréviations :**

**APCVD** : Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique

**ASTM** : American Society for Testing and Materials

**CI** : Conducteur ionique

**C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>** : groupe organique alkyle

**CVD** : dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**DSCs** : Domaine des cellules solaires à colorant

**EC** : Couche électrochrome

**LPCVD** : Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

**M(OR)<sub>4</sub>** : alcoxydes

**M** : l'atome métallique (Métal)

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MOCVD** : Organo-Metallic Chemical Vapor Deposition

**N** : nombre de coordination

**NL** : le nombre total des ligands

**NV** : le nombre d'oxydation de métal

**OPr** : propoxy

**OR** : groupements alcoxy

**PECVD** : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

**PVD** : dépôt physique en phase vapeur

## Liste des abréviations

---

**R** : un groupe organique

**SN2** : substitution nucléophile d'ordre deux

**SPD** : spray pyrolyse déposition

**TCE** : conductrice électronique transparente.

**TTIP** : Tétraisopropoxyde de Titane ou Le tétra-isopropyl- orthotitanate

**TMAOH** : l'hydroxyde de tétraméthylammonium

**TiO<sub>2</sub>** : dioxyde de titane

**UV** : ultra-violet

**Z** : l'instauration de coordination

**sl** : solide-liquide

**lv** : liquide-vapeur

**sv** : solide-vapeur

**h** : constante de Planck =  $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}\cdot\text{photon}^{-1}$

**c** : vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

**ΔE** : énergie (en  $\text{J}\cdot\text{photon}^{-1}$ )

**D<sub>a</sub>** : la taille des grains d'anatase.

**D<sub>b</sub>** : la taille de grain de la brookite

**n** : l'indice de réfraction des films

**n<sub>a</sub>** : l'indice de réfraction de l'anatase massif

**n<sub>c</sub>** : la fibre d'indice

**n<sub>g</sub>** : la gaine d'indice

## Liste des abréviations

---

$t_{\text{gel}}$  : temps de gélification

$A$  : constante d'Arrhénius

$E^*$  : énergie d'activation apparente.

$p$  : pression exercée sur les parois

$a$  : diamètre de cylindre.

$nm$  : nanomètre

$A^\circ$  : angstrome

### *Symboles grecs :*

$\rho$  : la masse volumique

$\gamma$  : les tensions superficielles

$\Phi$  : l'angle de raccordement liquide-paroi

$\lambda$  : longueur d'onde (en m)

$\gamma$ : tension superficielle de solvant

$\theta$ : angle de contact,

# *Liste des figures*

## Liste des figures

<i>N° des Figures</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
-----------------------	---------------	--------------

### *Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de titane*

<b>Figure I.1</b>	(a)Maille élémentaire de TiO <sub>2</sub> rutile (Ti en bleu, O en rouge). (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [21].	<b>6</b>
<b>Figure I.2</b>	(a)Maille élémentaire de TiO <sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge). (b)Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [21].	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b>	Maille élémentaire de TiO <sub>2</sub> brookite (Ti en verre, O en rouge).	<b>9</b>
<b>Figure I.4</b>	Réflectance du dioxyde de titane.	<b>12</b>
<b>Figure I.5</b>	Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [46].	<b>13</b>
<b>Figure I.6</b>	Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.	<b>16</b>
<b>Figure I.7</b>	Schéma d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).	<b>18</b>
<b>Figure I.8</b>	Schéma d'un dispositif électrochrome.	<b>19</b>
<b>Figure I.9</b>	Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.	<b>21</b>

### *Chapitre II : Les différentes méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation du dioxyde de titane*

<b>Figure II.1</b>	Procédés de fabrication du TiO <sub>2</sub> : (a) procédé au sulfate et (b) procédé au chlorure [75].	<b>23</b>
<b>Figure II.2</b>	Schéma du dispositif spray.	<b>24</b>
<b>Figure II.3</b>	Schéma général du procédé sol –gel	<b>27</b>
<b>Figure II.4</b>	Mécanisme de la réaction d'hydrolyse	<b>29</b>
<b>Figure II.5</b>	Mécanisme réactionnel d'alcoxolation	<b>30</b>
<b>Figure II.6</b>	Mécanisme réactionnelle d'oxolation	<b>31</b>
<b>Figure II.7</b>	Le principe de séchage conventionnel [96].	<b>36</b>

## Liste des figures

<b>Figure II.8</b>	Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibrationnelle	<b>40</b>
<b>Figure II.9</b>	Poire de diffusion.	<b>40</b>
<b>Figure. II.10</b>	le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) [101].	<b>43</b>
<b>Figure II.11</b>	principe de fonctionnement d'un diffractomètre.	<b>44</b>

### *Chapitre III : Partie expérimentale*

<b>Figure III.1</b>	Schéma de la structure moléculaire du TTIP.	<b>45</b>
<b>Figure III.2</b>	Schéma de la structure moléculaire du TMAOH.	<b>46</b>
<b>Figure III.3</b>	Synthèse de TiO <sub>2</sub> par la méthode sol gel.	<b>48</b>
<b>Figure III.4</b>	formation d'une solution colloïdale.	<b>49</b>
<b>Figure III.5</b>	Montage pour élimination d'alcool	<b>50</b>
<b>Figure III.6</b>	Protocole et montage expérimental.	<b>51</b>
<b>Figure III.7</b>	Four utilisé dans notre laboratoire pour le traitement thermique.	<b>52</b>
<b>Figure III.8</b>	Ti/TMAOH=2/1 et Ti/TMAOH=1/1 avant traitement thermique	<b>53</b>
<b>Figure III.9</b>	Ti/TMAOH=2/1 et Ti/TMAOH=1/1 après traitement thermique	<b>55</b>

### *Chapitre IV : Résultats et discussions*

<b>Figure IV.1</b>	Diffraction des Rayons X de Ti/TMAOH=2/1 à 300, 320, 350, 400, 500 et 550 °C	<b>57</b>
<b>Figure IV.2</b>	Diffraction des Rayons X de Ti/TMAOH=1/1 à 300, 320, 350, 400, 500 et 550 °C	<b>57</b>
<b>Figure IV.3</b>	Diffraction des rayons X de Ti/TMAOH=2/1 et Ti/TMAOH=1/1 à 350 °C	<b>58</b>

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

---

<i>N° des Tableaux</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
------------------------	---------------	--------------

### *Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de titane*

<b>Tableau I.1</b>	caractéristique de dioxyde de titane	<b>4</b>
<b>Tableau I.2</b>	Quelques propriétés de rutile	<b>5</b>
<b>Tableau I.3</b>	Quelques propriétés de la phase d'anatase.	<b>7</b>
<b>Tableau I.4</b>	Quelques propriétés de brookite.	<b>9</b>
<b>Tableau I.5</b>	Données cristallographiques des phases Anatase, Rutile et Brookite du TiO <sub>2</sub> [39].	<b>10</b>

### *Chapitre III : Partie expérimentale*

<b>Tableau III.1</b>	Propriétés physiques du précurseur TTIP	<b>45</b>
<b>Tableau III.2</b>	Propriétés physiques et chimiques du précurseur TMAOH	<b>46</b>
<b>Tableau III.3</b>	Propriétés physiques du précurseur 2-isopropanol	<b>47</b>

### *Chapitre IV : Résultats et discussions*

<b>Tableau IV.1</b>	Cristallinité des échantillons préparés par voie sol gel à 6 heures.	<b>59</b>
<b>Tableau IV.2</b>	La taille des grains des d'oxyde de titane.	<b>60</b>

# *Introduction générale*

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été découvert en 1791 par **William Gregor** dans du sable noir. Il a été séparé du sable à l'aide d'aimants. Dans l'industrie, le  $\text{TiO}_2$  est préparé par deux procédés: Le procédé au sulfate [1] et le procédé au chlore (élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique) [2]. En 1795, la présence de  $\text{TiO}_2$ , a été confirmée dans le rutile par **M. H. Klaproth**.

Plus de cent ans après, **A. J. Rossi** établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde titane. L'exploitation commerciale du  $\text{TiO}_2$  débuta en 1919. À la fin des années 30, 60000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde. Actuellement, la production mondiale est estimée près de 4 millions de tonnes.

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est considérable, il montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) existe sous trois formes cristallographiques: anatase d'indice de réfraction 2,5 ; rutile d'indice 2,75 et brookite d'indice 2,586. Parmi ces phases, l'anatase est la plus active en photocatalyse [3,4]. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultraviolets [5]. C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) a été découverte.

Le dioxyde de titane est un matériau unique en raison de ses propriétés souples qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.2 eV), et des résistances chimiques et mécaniques importantes. De plus, il possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un intérêt particulier de la part des scientifiques pour des applications diverses : la photocatalyse, les revêtements antireflets [6], les guides d'ondes optiques [7], les cristaux photoniques [8], les dispositifs à base de structures métal / ferroélectrique / semi-conducteur [9], cellules solaires [10], systèmes photocatalytiques [11] et Systèmes électrochromes [12]. Les utilisations de  $\text{TiO}_2$  sont très variés, allant de l'industrie des peintures, des encres d'imprimerie, céramiques, réfractaires, caoutchoucs, papiers, textiles et matières plastiques. De nouvelles applications se développent constamment.

L'oxyde de titane et ses dérivés sont actuellement utilisés dans des secteurs tels que la catalyse, les poudres céramiques et la haute technologie.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer le  $\text{TiO}_2$ , parmi les quelles: méthodes d'élaboration par voie sèche (déposition chimique en phase vapeur CVD et déposition physique en phase vapeur PVD), méthodes d'élaboration par voie humide : la pyrolyse et la méthode sol gel que nous avons utilisée dans ce travail.

Le procédé Sol-Gel est une méthode relativement récente permettant de produire différents types de matériaux (monolithes, couche mince et oxydes). Les avantages de ce procédé le rend très populaire. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire.

Ces différentes propriétés font du procédé Sol-Gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés.

Ce mémoire est organisé comme suit :

Après une introduction générale, le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres.

**Le premier chapitre** détaillera brièvement les différentes structures cristallines, les propriétés, les caractéristiques, ainsi que applications industrielles de  $\text{TiO}_2$ .

Dans **le second chapitre** nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons élaborés. Nous développons en détail la technique de diffraction des rayons X pour l'étude structurale (DRX).

**Le troisième chapitre** sera consacré à la Partie pratique: précurseurs utilisés, obtention de gel, traitement thermique des matériaux élaboré.

**Le quatrième chapitre** sera réservé à la présentation et la discussion des résultats obtenus et en terminerons enfin par une conclusion générale.

***Chapitre I :***  
***Généralités***  
***sur le***  
***dioxyde de titane***

## **I.1.Introduction :**

Ce chapitre est réservé pour la définition de l'oxyde de titane ainsi que leurs propriétés structurale et physique avec quelques caractéristiques atomiques, optiques et électriques. Le chapitre donne aussi une idée sur les domaines d'applications de l'oxyde de titane.

## **I.2. L'oxyde de titane :**

### ***I.2.1. Historique :***

Le titane a été découvert en 1791 par *William Gregor* (1761-1817). Après, il a pu le séparer d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur [13,14]. En 1795 Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutil et lui donna le nom latin Titane. La première grande quantité de métal titanique pur a été produite en 1910 [15].

### ***I.2.2. Présentation du $TiO_2$ :***

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes [16]. Ses propriétés optiques ainsi que son non toxicité permettent au  $TiO_2$  d'être employé par exemple comme écran anti UV dans les crèmes solaires [17,13].

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le  $TiO_2$  se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur [19].

Il est envisagé d'utiliser le  $TiO_2$  dans le domaine de l'électronique transparente, en tant qu'oxyde transparent conducteur pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium. Il est transparent vis-à-vis de la lumière du visible et du proche infrarouge, cela ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet [20,21], en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV.

# Chapitre I: Généralités sur le dioxyde de titane

Tableau I.1 : caractéristique de dioxyde de titane

<i>Général</i>			
Nom	Dioxyde de titane		
Apparence	Solide (Poudre) blanc, très lumineux		
Odeur	Inodore		
Propriétés Physico – Chimiques			
Formule brute	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire	79,890 g /mol		
Masse volumique	3,9 à 4,3 g /cm <sup>3</sup>		
Solubilité	Insoluble dans l'eau / Solvants organiques		
T° de fusion	1855,00 °C		
T° d'ébullition	2755,00 °C		
Stabilité	Très stable		
Combustible	Non combustibilité		
Flammable	Inflammabilité		
Cristallographies			
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Densité ( g.cm <sup>-3</sup> )	4,27	3,89	4,12

### I.3. Les structures cristallographiques de dioxyde de titane

Il existe différentes phases de dioxyde de titane: le rutile, l'anatase et la brookite sont dites les trimorphes du dioxyde de titane. Selon la nature de la phase, les propriétés physico-chimiques de dioxyde de titane sont différentes car leurs structures cristallines sont aussi. Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes ont été observées [22]. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus célèbres, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux, ont été menés.

Pour déterminer les paramètres de maille d'un composé cristallisé, on peut utiliser la technique de diffraction des rayons-X sur poudre ou la microscopie électronique par transmission. Les systèmes cristallins anatase et rutile sont dits tétraogonaux ou quadratiques.

# Chapitre I: Généralités sur le dioxyde de titane

Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui même entouré de trois atomes de titane. L'échelle des modèles des systèmes cristallins est la suivante : rayon : ( $\text{Ti}^{4+}$ ) = 74 pm et rayon : ( $\text{O}^{2-}$ ) = 126 pm.

## I.3.1. La structure rutile

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène. L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (*figure I.1*) [23].

C'est la forme la plus dense de dioxyde de titane. Il est stable à hautes températures et à hautes pressions [24]. Lorsqu'il est stœchiométrique, le  $\text{TiO}_2$  rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Dans certaines conditions : des défauts ponctuels se présentent soit sous la forme d'ions de titane interstitiels, soit sous la forme de lacunes d'oxygène, ce qui le rend l'oxyde semi-conducteur de type n [26]. *Le tableau I.2* résume les caractéristiques de rutile [23, 24, 26, 27] :

**Tableau I.2:** Quelques propriétés de rutile

Les paramètres de maille ( $\text{Å}^\circ$ )	$a=b= 4,587$ et $c= 2,954$
La densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,20 à 5,60
La masse moléculaire ( $\text{g/mol}$ )	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	6 à 6,5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique $C_p$ ( $\text{J/Kg.K}$ )	18225
Conductivité thermique ( $\text{W/mK}$ )	2,5 à 5
Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	1830 à 1850

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [28]:

- **La couleur** : est noire ou brun rougeâtre dans de grands cristaux épais ou jaune d'or ou jaune rouillé comme inclusions dans les cristaux minces.
- **Transparence** : transparent quand les cristaux sont minces.
- **L'indice de réfraction** : 2.75 lui donne une étincelle plus grande que le diamant (2.42).

## La maille de TiO<sub>2</sub> rutile :

Vérifions que la répartition des atomes donnés par *la figure I.1 (a)* correspond bien à la formule TiO<sub>2</sub>.

### -Pour Ti<sup>4+</sup>

Nous avons **8** cations de Ti<sup>4+</sup> pour **8** sommets partagés par **8** mailles. Chaque cation compte donc pour **1/8**; soit **8 x 1/8 = 1**.

Le cation central n'est pas partagé, il compte pour **1** ; soit **1 x 1 = 1**.

En sommant, nous obtenons **2**, d'où la présence de **2 Ti<sup>4+</sup>** par maille.

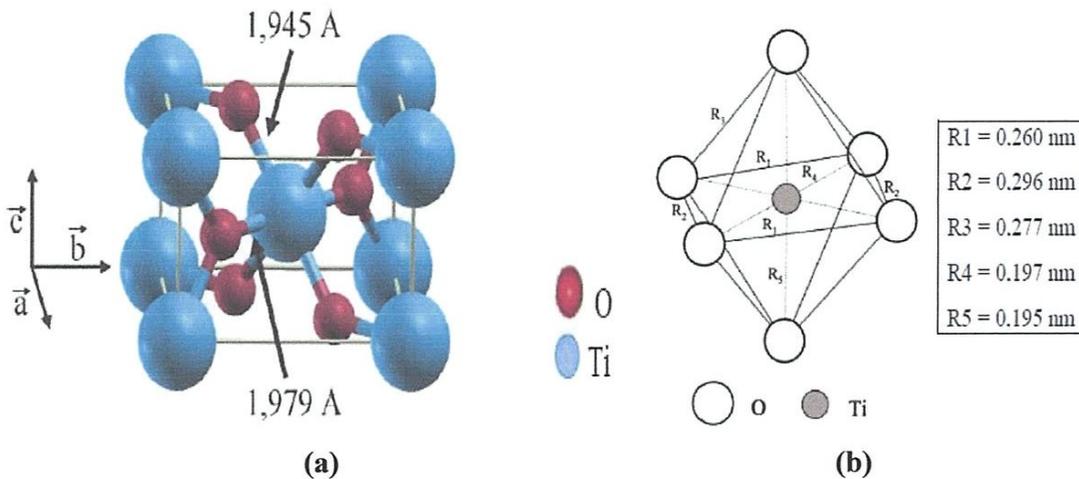
### -Pour O<sup>2-</sup>

Les quatre anions (O<sup>2-</sup>) situés sur les faces appartiennent à **2** mailles, ils comptent pour **1/2** ; soit **4 x 1/2 = 2**.

Les deux anions restant n'appartiennent qu'à une seule maille, ils comptent pour **1**; soit **2 x 1 = 2**

-La somme est **4**, il y a **4 (O<sup>2-</sup>)** par maille, soit deux fois plus que le (Ti<sup>4+</sup>).

La répartition des atomes est donc cohérente avec la formule TiO<sub>2</sub>, il y a électro neutralité.



**Figure I.1 :** (a)Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> rutile (Ti en bleu, O en rouge). (b) Structure de l'octaèdre constitutif du rutile [29].

## **I.3.2. La structure anatase :**

La maille élémentaire est également tétragonale, mais sa structure est plus complexe que celle de rutile (*figure I.1*) [23]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport au rutile. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [26, 30].

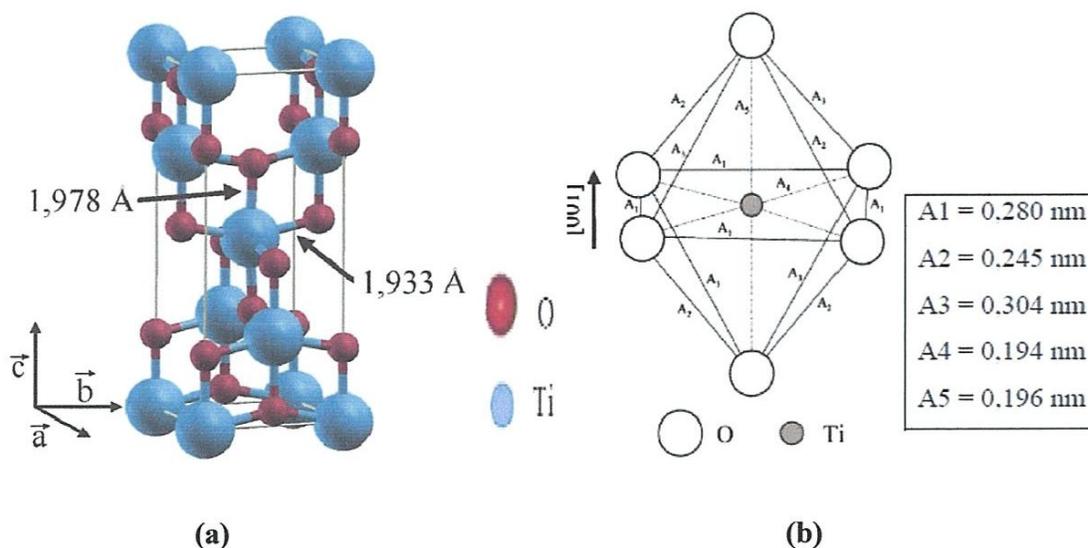
## Chapitre I: Généralités sur le dioxyde de titane

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820 °C [31]. Par contre, dans les films mince la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse, les conditions de l'expérience et des réactifs de départ. Par exemple pour la méthode Sol-Gel, généralement la transformation se produit à partir de 700 °C jusqu'à 1000 °C [32,33].

L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité. De plus on peut aussi le considérer comme un semi conducteur de type 'n' [34]. **Le tableau I.3** regroupe quelques propriétés de l'anatase [23, 24, 26, 27] :

**Tableau I.3 :** Quelques propriétés de la phase d'anatase.

Les paramètres de maille (Å°)	a=b= 3,782 et c= 9,502
La densité (g.cm <sup>-3</sup> )	3,20 à 5,60
La masse moléculaire (g/mol)	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6
Coordinance : Z	4
La liaison Ti-O (en Å°)	1,933 à 1,978



**Figure I.2 :** (a) Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge). (b) Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [29].

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [28] :

- **La couleur** : brune au noir, également jaune et bleu.
- **Transparence** : sombre.
- **L'indice de réfraction** : 2.57 lui donne une étincelle plus grande que le diamant (2.42).

### La maille de $TiO_2$ anatase:

#### -Pour $Ti^{4+}$

On compte 8 cations sur les sommets, partagés par 8 mailles; soit  $8 \times 1/8 = 1$

1 cation au centre appartient à une seule maille.  $1 \times 1 = 1$

4 cations sur les faces sont partagés avec 2 mailles.  $4 \times 1/2 = 2$

La somme est 4, soit 4  $Ti^{4+}$  par maille.

#### -Pour $O^{2-}$

On compte 8 anions sur les arêtes sont partagés par 4 mailles.  $8 \times 1/4 = 2$

On compte 8 anions sur les faces, répartis sur 2 mailles.  $8 \times 1/2 = 4$

On compte 2 anions au centre comptent pour 1.  $2 \times 1 = 2$

-La somme étant de 8, il y a 8  $O^{2-}$  par maille, ce qui correspond au double du nombre de  $Ti^{4+}$ .

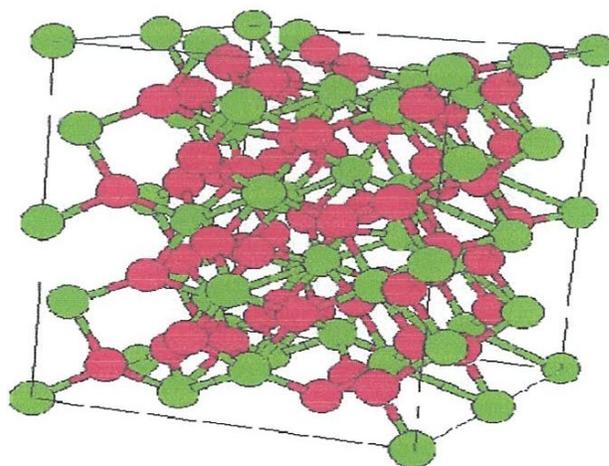
### **I.3.3. la structure brookite :**

Le brookite est orthorhombique (*figure I.3*) [24]. Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle de rutil. Dans la nature le rutil est le plus connu, tandis que le brookite est peu abondant.

Contrairement aux deux phases précédentes, les travaux concernant la préparation de brookite pur et l'étude de ses propriétés sont limités [35,36]. Le brookite est une phase métastable. Il est difficile de l'obtenir pur dans les conditions de laboratoire ; mais il est possible de le trouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutil [37]. On peut trouver quelques propriétés de cette structure dans *le tableau I.4* [23, 24, 26, 27] :

**Tableau I.4 :** Quelques propriétés de brookite.

Les paramètres de maille (Å°)	a=5,4558; b= 9,1819 et c= 5,1429
La densité (g.cm <sup>-3</sup> )	4,17
La masse moléculaire (g/mol)	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6
Coordinance : Z	4
La liaison Ti-O (en Å°)	1,9
L'indice de réfraction	2,586
Température de fusion (°C)	1825



**Figure I.3 :** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> brookite (Ti en vert, O en rouge).

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [28]:

- **La couleur :** brun foncé ou noir verdâtre.
- **Transparence :** sombre.

#### **I.4. Les Propriétés structurales du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) :**

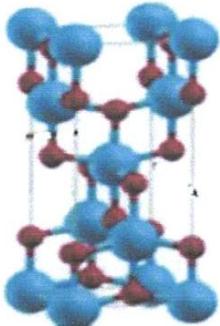
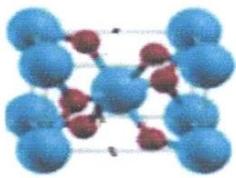
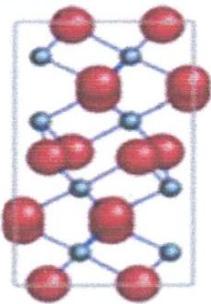
Le dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) est un semi conducteur qui existe dans la nature sous plusieurs formes cristallographiques (11 variétés) ; les plus étudiées sont le rutile (R-TiO<sub>2</sub>), l'anatase (A-TiO<sub>2</sub>) et la brookite (B-TiO<sub>2</sub>) [20,38].

# Chapitre I: Généralités sur le dioxyde de titane

Pour chaque structure le titane est en coordinance octaédrique. Dans le rutile : les ions  $O^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact déformé.

Dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures les cations  $Ti^{+4}$  occupent les moitiés des sites octaédriques. Les octaèdres  $TiO_6$  s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La Brookite a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes [16, 19]

**Tableau I.5 :** Données cristallographiques des phases Anatase, Rutile et Brookite du  $TiO_2$  [39].

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraogonale	Tétraogonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I41 /a md	P 42 /m nm	Pbca
Paramètre de maille (A)	a = 3,7852 c = 9,5139	a = 4,5930 c = 2,9590	a = 5,4558 b = 9,1819 c = 5,1429
Maille élémentaire			

## I.4.1 Les propriétés photocatalytique du $TiO_2$ :

L'anatase est la phase la plus photocatalytique parce que les différences entre les structures de l'anatase et le rutile entraînent différentes propriétés entre les deux formes.

En effet, le rutile adsorbe plus mal l'oxygène ; ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase [40].

Les largeurs de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont respectivement de 3,2 et 3 eV [41].

La longueur d'onde d'absorption est définie par la relation suivante :

$$\lambda = h \cdot \frac{c}{\Delta E} \text{ ou } \lambda = h \cdot c / \Delta E \quad (\text{I.1})$$

Avec

**h** : constante de Planck =  $6,6256 \cdot 10^{-34}$  J.S.photon<sup>-1</sup>

**c** : vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

**ΔE** : énergie (en J.photon<sup>-1</sup>)

**λ** : longueur d'onde (en m)

Le TiO<sub>2</sub> absorbe donc à des longueurs d'onde inférieures à 385 et 410 nm respectivement pour les formes anatase et rutile.

### II.4.2. Propriétés structurales et thermodynamiques :

Le TiO<sub>2</sub> fait partie de la famille des oxydes de métaux de transition. [42] Il se présente sous trois phases Cristallines principales : l'anatase (métastable, basse température), le rutile (Thermodynamiquement plus stable) et la brookite.

Seuls l'anatase et le rutile jouent un rôle dans les applications du TiO<sub>2</sub>. L'obtention des phases anatase et rutile dépend de la méthode de synthèse. L'anatase se transforme en rutile à des températures supérieures à 700 °C. [43] Entre 780 et 850 °C la croissance des particules rutile se fait très rapidement et au-delà de 850 °C, le rutile devient la phase prédominante [44].

### I.4.3. Propriétés électroniques :

Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales **2p** des atomes d'oxygène. Les niveaux bas de la bande de conduction sont formés en grande partie par les orbitales **3d** des atomes de titane.

Le TiO<sub>2</sub> se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps de rutile, d'anatase et de la brookite sont donc indirects, et ont pour valeurs 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement [13,15]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

## I.4.4. Propriétés pigmentaires :

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires. Les poudres réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (*Figure I.4*); ce qui donne à l'œil l'impression de la couleur blanche. Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie.

Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de  $\text{TiO}_2$  doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière. le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30  $\mu\text{m}$ .

La dureté du dioxyde de titane ne permet pas d'obtenir les distributions granulométriques adéquates par simple bro.

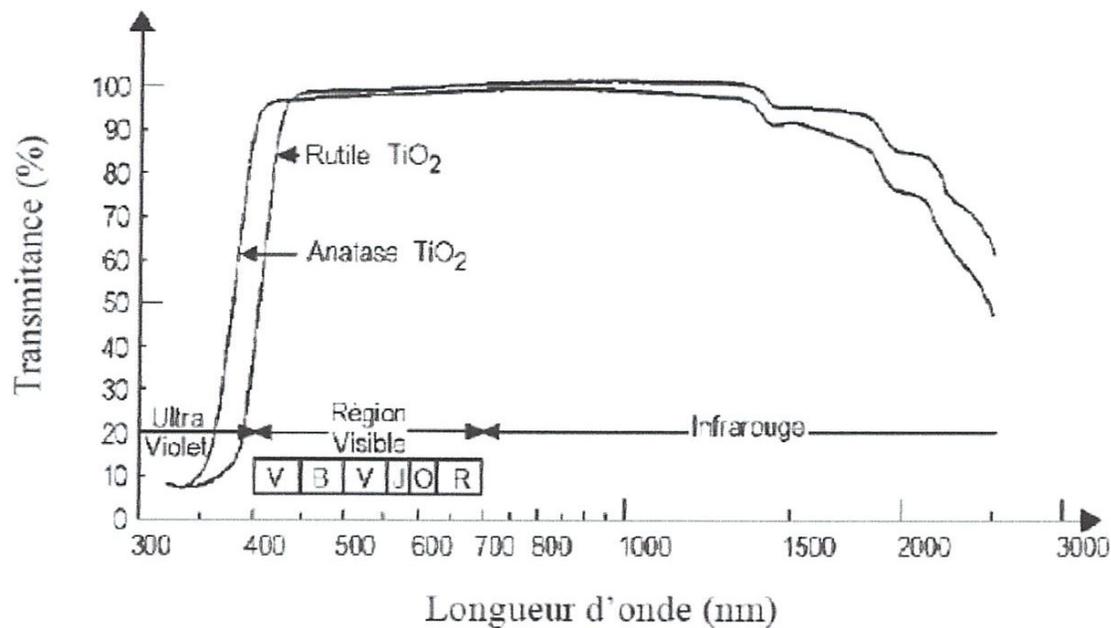


Figure I.4: Réflectance du dioxyde de titane.

## I.4.5. Propriétés morphologiques :

### I.4.5.1 Stabilité des phases cristallines :

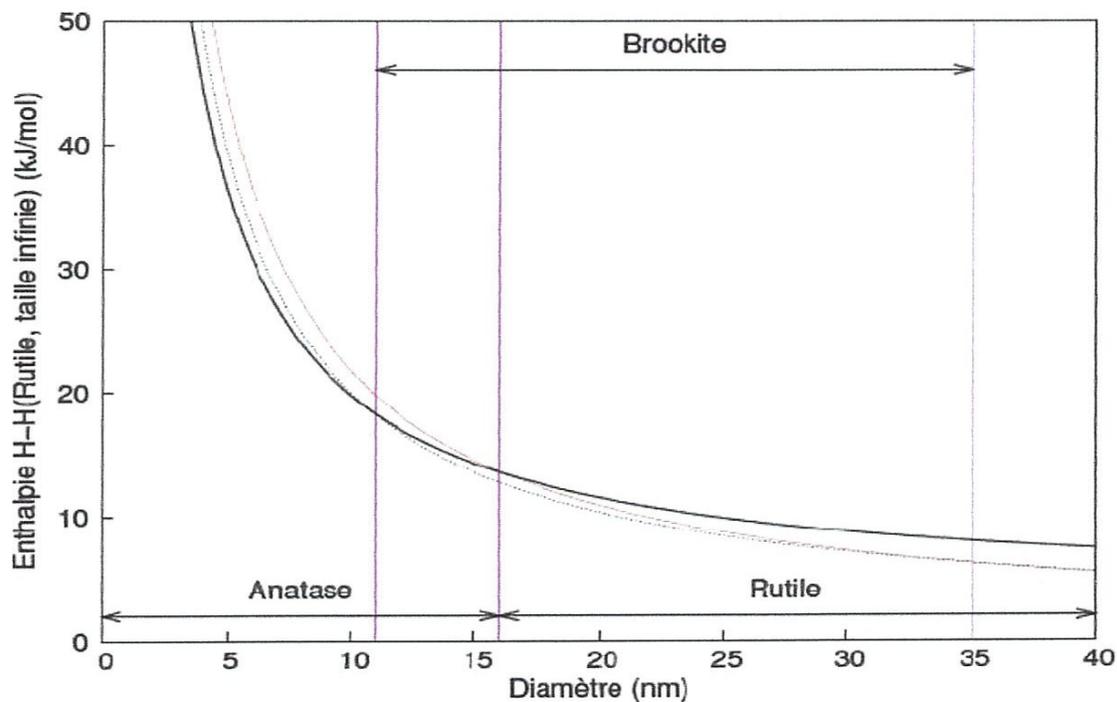
Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique.

## Chapitre I: Généralités sur le dioxyde de titane

Zhu et al [45] ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par sol gel, en fonction de la taille des cristallites :

- L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm ;
- La brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm ;
- Le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

Zhang et al [46] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Dans les travaux effectués par Sarantopolos [47], la taille critique de la transition anatase-rutile est de 16 nm alors que la taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [48,49]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches. Banfield et al [50] ont montré que pour des nano cristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé (Figure. I.5).



**Figure I.5 :** Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nano cristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [50].

### ***1.4.5.2. Influence de la taille des cristallites :***

La transition de phase peut être affectée par plusieurs facteurs comme :

- la présence d'impuretés ;
- la taille des grains ;
- la présence de gaz réactifs ;
- la méthode de synthèse.

Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques est encore un sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains [45]. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important.

Kim et al [51] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase-rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gribb et al [52] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise. Au-delà de 700 °C la vitesse de la transformation anatase-rutile est suffisamment grande pour produire des films constitués entièrement de rutile (TiO<sub>2</sub> élaboré par un précurseur organométallique).

### **1.5. Les applications du TiO<sub>2</sub> :**

Le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

Donc dans les applications on se contente surtout de ses utilisations comme :

- les systèmes photocatalytiques,
- les phénomènes "super-hydrophilie",
- les cellules solaires à colorant,
- les guides d'ondes,
- les Systèmes électrochromes.

### I.5.1. Systèmes photocatalytiques :

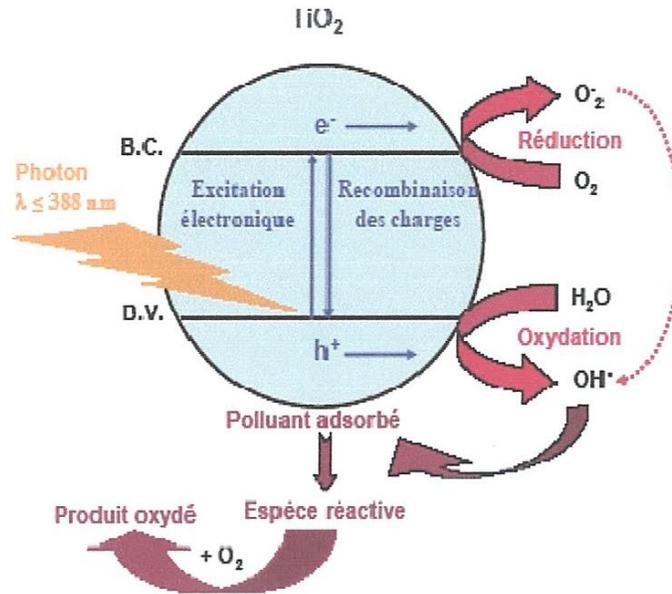
Sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [55], durant les années 70, sur le comportement photo-électrochimique d'oxydes métalliques à large bande gap et après les travaux de Frank et Bard [56] portant sur la décomposition de cyanure dans l'eau, la technologie photocatalytique a connu vraiment un grand essor.

Depuis ces dernières années, la recherche sur la photocatalyse est devenue un domaine très étudié, avec le souci grandissant de la protection de l'environnement, plus particulièrement l'eau et l'air.

TiO<sub>2</sub> dans les deux structures anatase et rutile est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle.

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-oxydation d'oxyde d'azote [57] et la purification d'effluents liquides et gazeux [58,59]. Ces phénomènes sont basés sur l'opération photocatalytique qui est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur (C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activé par élévation thermique). L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou (e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>) à la surface du semiconducteur est à l'origine de son activité photocatalytique où ces paires réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO<sub>2</sub>.

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électrons (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électrons (réducteur), ce que permet l'initiation des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives comme les groupes hydroxyles et les super oxydes [60,61]. Donc ces espèces avec l'oxydation directe par les trous et la réduction par les électrons libres de la bande de conduction sont responsables de l'élimination des polluants. *La figure (I.6)* résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, en l'occurrence TiO<sub>2</sub>.



**Figure I.6 :** Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.

L'anatase et le rutilé sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutilé [62]. D'autres auteurs ont suggéré que la taille des grains de l'anatase est petite par rapport au rutilé, donc une surface spécifique grande [63]. D'autres études ont montré que l'activité de mélanges rutilé/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutilé ou anatase [57].

Des matériaux pouvant fonctionner dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de  $\text{TiO}_2$  anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible [64]. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides, car l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du  $\text{TiO}_2$ . En effet, le coût induit par la séparation et la filtration rend le procédé difficilement rentable à grande échelle.

### I.5.2. Les phénomènes "super-hydrophilie" :

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur  $\text{TiO}_2$ . Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface du  $\text{TiO}_2$  est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours.

Shu Song et al [65] interprètent le phénomène par la rugosité de la surface, car cela induit à la création des petits trous entre les nanoparticules, ce qui conduit les gouttes de l'eau à se répandre sur la surface. Tandis que M. Takeuchi et al [66] suggèrent qu'il s'agit de la présence des vacants d'oxygène (dans leur travail les sites d'oxygène non occupés sont créés par bombardement ionique) qui agissent comme des centres de recombinaison réduisant l'élément de titane de l'état  $\text{Ti}^{+4}$  à l'état  $\text{Ti}^{+3}$  [67]. Dans certaines conditions, on peut améliorer le phénomène "super-hydrophilie" par l'exploitation de ces paramètres et en même temps sans oublier l'effet photocatalytique et les groupes hydroxyles (sous illumination UV) et surtout les dopants.

### I.5.3. Les guides d'ondes :

La fabrication de guides d'ondes actifs constitue l'un des plus grands champs d'application. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice  $n_c$ . Ce milieu de cœur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine (d'indice  $n_g < n_c$ ) de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (*figure I.7a*).

Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (*figure I.7b*) et dans deux directions avec un guide confiné (*figure I.7c*).

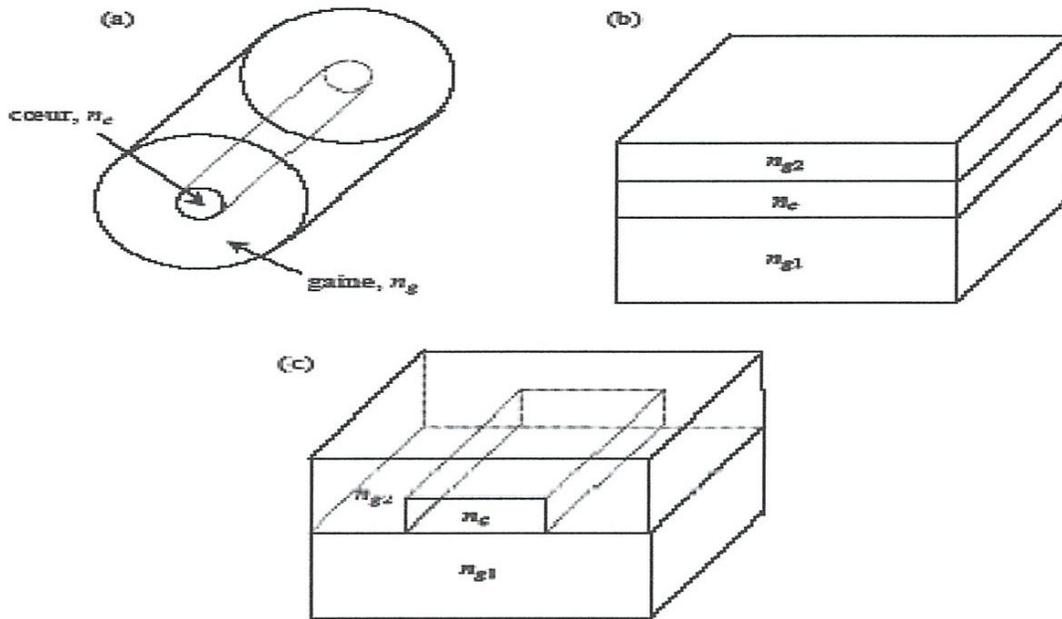


Figure I.7 : Schéma d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

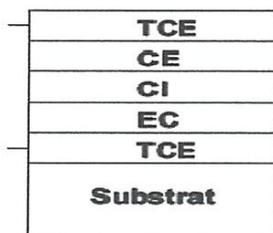
## I.5.4. Les cellules électrochromes :

Depuis quelques décennies, les œuvres architecturales intègrent des baies vitrées en grand nombre et sur des surfaces toujours plus importantes. Ces grandes interfaces entre l'Homme et son environnement sont esthétiques et pratiques mais ne permettent pas de gérer les apports solaires. A une époque où l'économie d'énergie est un mot d'ordre général, il convient de réguler les échanges énergétiques ayant lieu à cette interface en verre entre l'habitat et l'extérieur.

Il convient donc de développer des dispositifs dynamiques, dont la sélectivité optique pourra être modulée à volonté par l'utilisateur en fonction des conditions climatiques où les dispositifs électrochromes [68] s'avèrent être les plus efficaces en terme d'économie d'énergie.

Un matériau électrochrome a la possibilité de moduler sa réponse optique en transmission ou en réflexion sous l'action d'un courant ou d'un potentiel électrique. Les dispositifs électrochromes sont constitués d'un empilement de couches minces dont la structure s'apparente à celle d'un accumulateur électrochimique.

Cet empilement est composé de cinq couches minces (*figure I.8*) :



**Figure I.8** : Schéma d'un dispositif électrochromes.

**TCE** : une électrode conductrice.

**CE** : Une couche électrochrome à conduction mixte, appelée contre-électrode ou couche accumulatrice d'ions.

**CI** : Un conducteur ionique, isolant électronique.

**EC** : Une couche électrochrome, à conduction mixte (électronique et ionique), à base d'un oxyde métallique comme le  $\text{TiO}_2$ .

**TCE** : une électrode conductrice.

Lorsqu'on applique un potentiel électrique aux bornes de cet empilement, les électrons migrent d'une couche électrochrome à l'autre via les couches conductrices. Les ions mobiles ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) sont insérés dans une des couches électrochrome lors de l'assemblage du dispositif et migrent, sous l'influence du potentiel appliqué, d'une couche électrochrome à l'autre via le conducteur ionique menant à la coloration de la couche. Donc, la variation de la réponse optique est fonction de l'état de charge et modifiable réversiblement en fonction de la tension appliquée.

Les propriétés des matériaux électrochromes dépendent des paramètres suivants [69] :

Nombre des sites d'insertions actifs, l'épaisseur du film (électrode), la porosité, la taille des grains, la nature de la phase (l'anatase pour le  $\text{TiO}_2$ ), le taux de cristallinité et même le teneur en eau. Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des matériaux.

Les systèmes électrochromes ont la particularité, dans l'état coloré, de conserver leur coloration lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est fournie. Cet effet mémoire constitue un avantage majeur par rapport à d'autres dispositifs qui nécessitent une alimentation électrique permanente.

### **I.5.5. Les cellules solaires à colorant :**

Depuis les travaux de Grätzel en 1980 [70], le domaine des cellules solaires à colorant(DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [71]. L'absorption de la lumière est assurée par une monocouche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies généralement un complexe organique [72], peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sien du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode.

Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (*figure I.9*).

La phase anatase de  $\text{TiO}_2$ , dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [73].

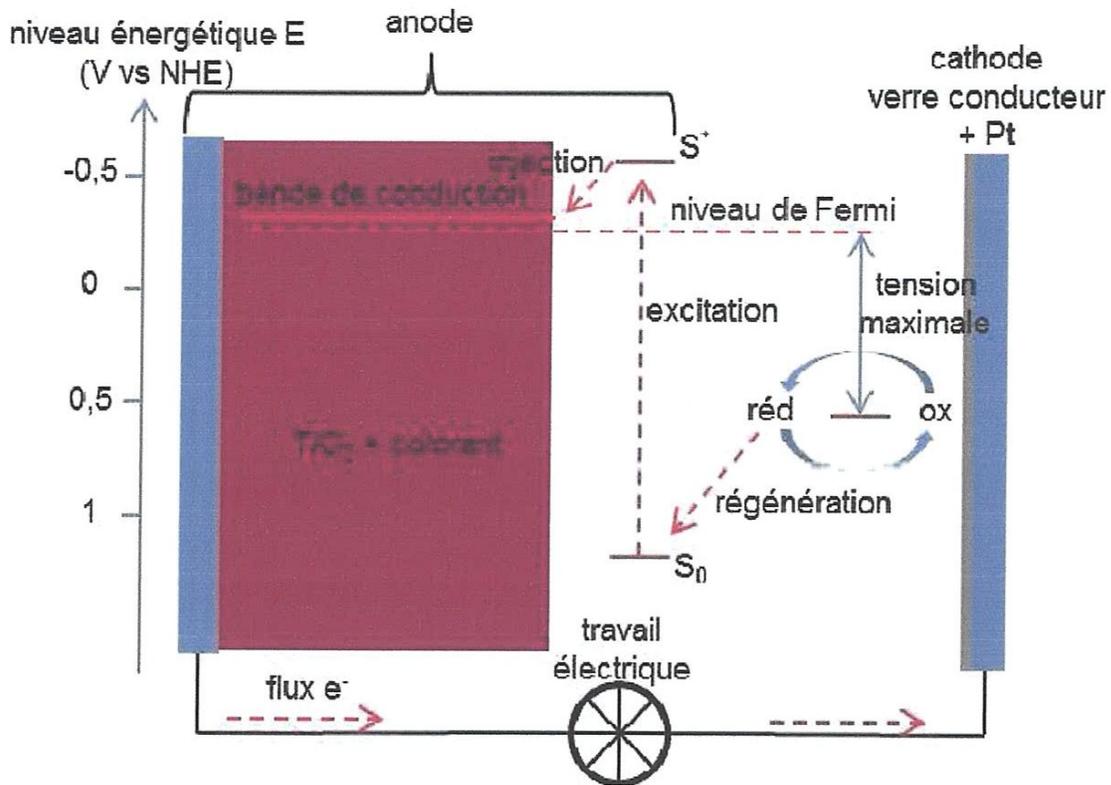


Figure I.9 : Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

### I.6. Conclusion :

Dans ce premier chapitre, il a été présenté :

- Les principales notions sur  $\text{TiO}_2$ , leurs différentes structures, leurs propriétés et leurs domaines applications.

**Chapitre II :**  
**Les méthodes de**  
**synthèse et les**  
**techniques de**  
**caractérisation du dioxyde**  
**de titane**

## II.1. Les méthodes de synthèse du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de TiO<sub>2</sub> parmi lesquelles :

### II.1.1. Procédés mis en œuvre dans l'industrie :

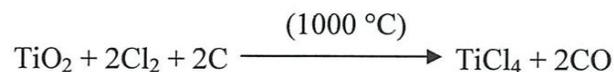
Les deux modes d'obtention de l'oxyde de titane actuellement employés sont l'attaque de l'ilménite par voie humide à l'acide sulfurique et la chloruration du minerai de rutile naturel par le chlore. Le premier procédé conduit au dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>, le second au tétrachlorure de titane TiCl<sub>4</sub> qui sert d'intermédiaire pour la fabrication de TiO<sub>2</sub> pigmentaire.

#### II.1.1.1. Procédé sulfurique :

Cette opération consiste à traiter le minerai d'ilménite par l'acide sulfurique, dans le but d'éliminer le fer sous forme de sulfates insolubles [47]. Les solutions sulfuriques de titane (IV) alors obtenues sont hydrolysées. Le précipité formé est ensuite filtré et lavé à l'eau. Dans une dernière phase, le produit obtenu est calciné, puis broyé jusqu'à l'obtention de la taille voulue. Selon la température de calcination choisie, on forme soit de l'anatase, soit du rutile.

#### II.1.1.2. Procédé au chlore :

Consiste à produire du tétrachlorure de titane par attaque au chlore du rutile naturel en présence de carbone, selon la réaction :



Le TiCl<sub>4</sub> subit à son tour une oxydation soit par nébulisation dans une flamme oxydante, soit par vaporisation d'oxygène sec dans un four. Il se forme de l'oxyde de titane et du chlore, recyclé dans le procédé. On obtient finalement un produit légèrement pur et blanc que par le procédé précédent. Cette méthode est surtout intéressante par le fait qu'elle est moins coûteuse et qu'elle permet une automatisation plus importante.

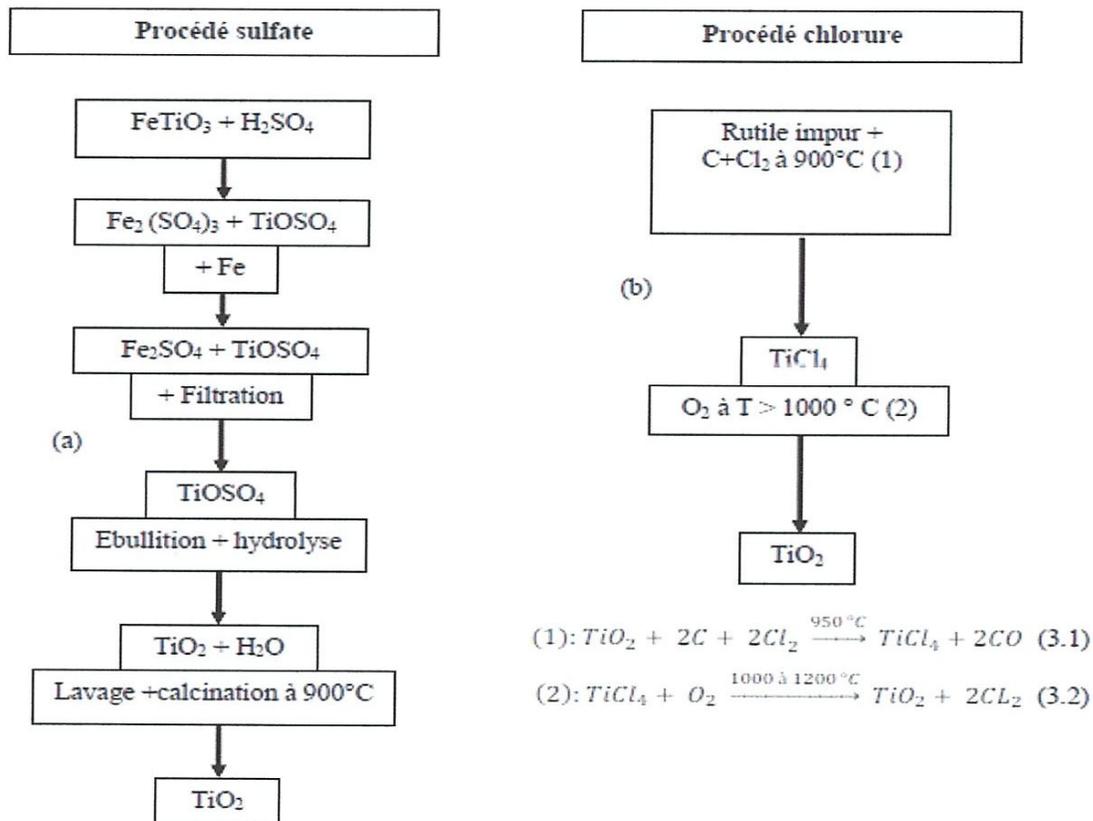


Figure II.1 : Procédés de fabrication du  $\text{TiO}_2$ : (a) procédé au sulfate et (b) procédé au chlorure [75].

## II.1.2. Procédés utilisés au laboratoire :

La grande variété des méthodes d'élaboration d'oxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) des films, peut être divisée en deux catégories :

### II.1.2.1. Méthodes d'élaboration par voie sèche :

Ceux sont des méthodes qui consistent à réaliser des dépôts en couches minces à partir d'une phase gazeuse ; il s'agit notamment des techniques de déposition chimique en phase vapeur (CVD : APCVD, MOCVD, PECVD, LPCVD) et de la déposition physique en phase vapeur (PVD)....

Ces techniques d'élaboration sont généralement préférées car elles produisent des films de haute qualité due à un meilleur contrôle de la composition des films, de la structure cristalline et du taux de croissance.

#### **II.1.2.1.1. Synthèse par déposition physique en phase vapeur (PVD):**

Elle n'implique pas de réaction chimique. Le matériau est d'abord évaporé dans un creuset chauffant, un laser, ou un faisceau d'électrons puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Cette méthode comprend les techniques de dépôt thermique [76], l'implantation d'ions, la pulvérisation [77].

#### **II.1.2.1.2. Synthèse par déposition chimique en phase vapeur(CVD) :**

Elle implique une réaction chimique lors de laquelle un matériau en phase vapeur est condensé pour former un matériau en phase solide. Ce procédé est employé pour former des revêtements adhérents sur de nombreux substrats : des films, des fibres ou bien pour élaborer des matériaux composites [78].

#### ***II.1.2.2. Méthodes d'élaboration par voie humide :***

C'est le cas de la technique sol-gel où plusieurs produits chimiques ont été intensivement explorés en tant qu'une approche simple et à bas coût; cependant l'utilisation de précurseurs organométalliques et de solvant donne des films de moins bonne qualité (défauts structuraux, contaminations en carbone). La pyrolyse est aussi une des méthodes très utilisée. Les films obtenus par ces méthodes sont généralement soumis à des recuits pour améliorer leurs qualités structurales et leurs propriétés physiques.

#### **II.1.2.2.1. La pyrolyse:**

La pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste à pulvériser une solution ionique qui contient les éléments du matériau à déposer sur un substrat porté à une température appropriée.

*La figure (II.2)* donne une représentation schématique de cette technique.

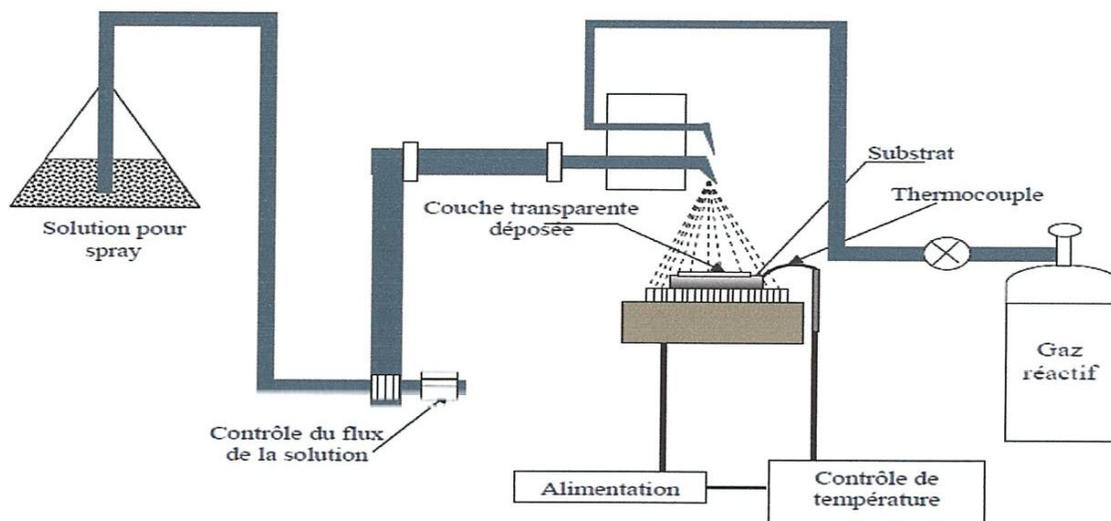


Figure II.2 : Schéma la méthode de pyrolyse.

#### ***II.1.2.2.2. La technique sol-gel :***

Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Ce type de procédé permet de produire des matériaux tels que : les verres et les céramiques à des températures relativement basses. Une des particularités de cette méthode est la mise en forme. Elle permet de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire. On peut ainsi contrôler aisément la stœchiométrie des matériaux synthétisés qui peuvent être de formule chimique complexe et les obtenir avec une grande pureté. De plus, on peut envisager de revêtir des objets de géométries complexes en utilisant ce milieu liquide. Un autre avantage de cette méthode réside dans les faibles coûts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration physiques.

##### ***II.1.2.2.2.1. Principe de la méthode sol gel :***

Le principe de base de la méthode sol-gel (solution / gélification) est le suivant : une solution colloïdale (appelée sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de polymérisation.

## Chapitre II : Les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation du dioxyde de titane

---

La réaction sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs principalement des alcoxydes  $M(OR)_4$  dans lesquels l'atome métallique ( M ) est entouré de groupements alkyles simples (méthyle, éthyle) en solution :



Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse citées ci-dessus. Cette méthode permet de contrôler la taille des clusters et des nanoparticules formées [75]. Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [79], l'électronique [80] et la catalyse [81].

**Un sol** : est une dispersion stable de particules au sein d'un liquide. Le terme « *colloïdal* » indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. De ce point de vue, les sols se situent entre les solutions et les suspensions.

**Un gel** : est un réseau solide tridimensionnel développé à travers un milieu liquide. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal, s'il s'agit des macromolécules, le gel sera polymérique.

**La Figure II.3** représente le principe du procédé sol gel.

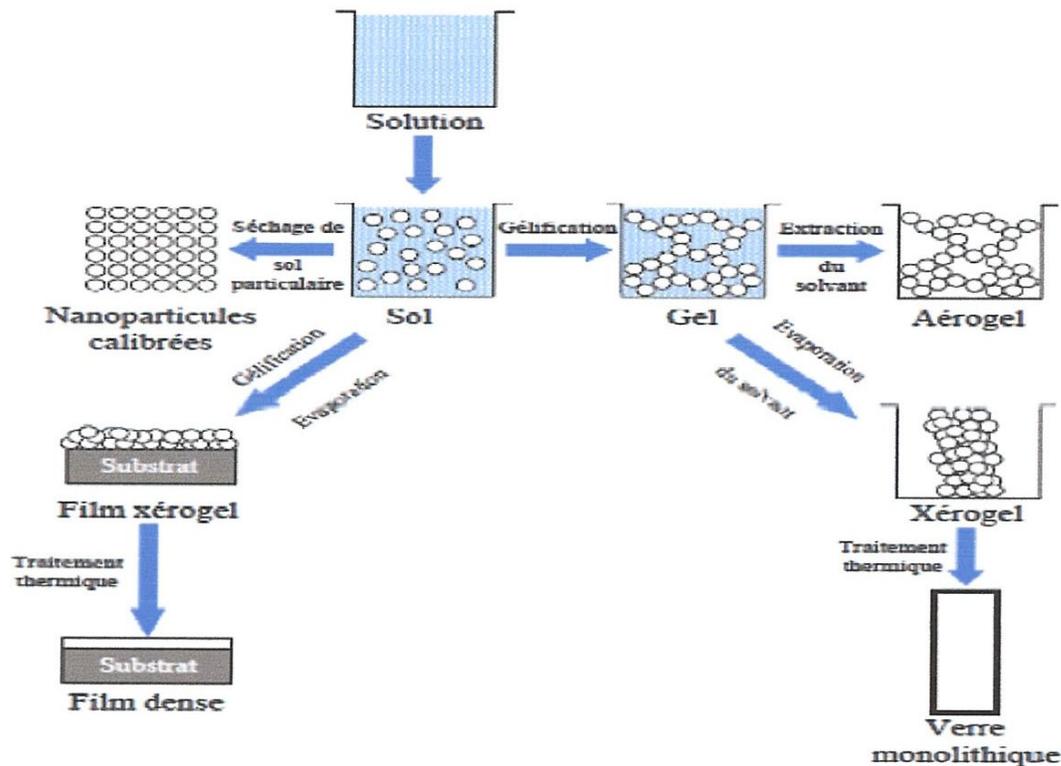


Figure II.3 : Schéma général du procédé sol-gel

#### II.1.2.2.2. Le précurseur :

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (alcoxyde de formule  $M(OR)_n$  : où M est un métal, par exemple Si ou Ti, et R un groupe organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$ ) ou bien un sel métallique.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

**Voie inorganique (colloïdale)**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

La voie aqueuse permet l'obtention de gels constitués de particules appelé **hydrogel** dont la forme est souvent relativement bien connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde hydraté :  $MO_x \cdot nH_2O$ .

*Voie métallo-organique (polymérique)*: obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

### II.1.2.2.3. Mécanismes réactionnels [82] :

La réactivité des précurseurs est due aux effets électroniques attracteurs des groupements alcoxy qui renforcent le caractère électrophile de métaux. Dans le cas des métaux de transition cette réactivité est influencée par l'instauration de coordination [83].

Le mécanisme réactionnel se décompose en deux étapes :

- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

#### A. Hydrolyse :

La présence de l'eau avec les alcoxydes métalliques fait l'appel à des réactions de substitution nucléophiles entre la molécule d'eau et celle de l'alcool correspondant au ligand alcoxyde.



$M(OR)_n$  : alcoxyde métallique,

$M(OR)_{n-x}(OH)_x$  : alcoxyde partiellement hydrolysé,

$R(OH)$  : molécule d'alcool dégagée [84].

Cette réaction commence dès l'ajout d'eau aux alcoxydes métalliques, le caractère nucléophile du doublet libre d'oxygène sur l'eau lui permet d'attaquer le centre électrophile de métal. Ce mécanisme est terminé par la sortie du groupe partant formant un alcoxyde partiellement hydrolysé  $M(OR)_{n-x}(OH)_x$  et une molécule d'alcool (ROH) (*figure II.4*).

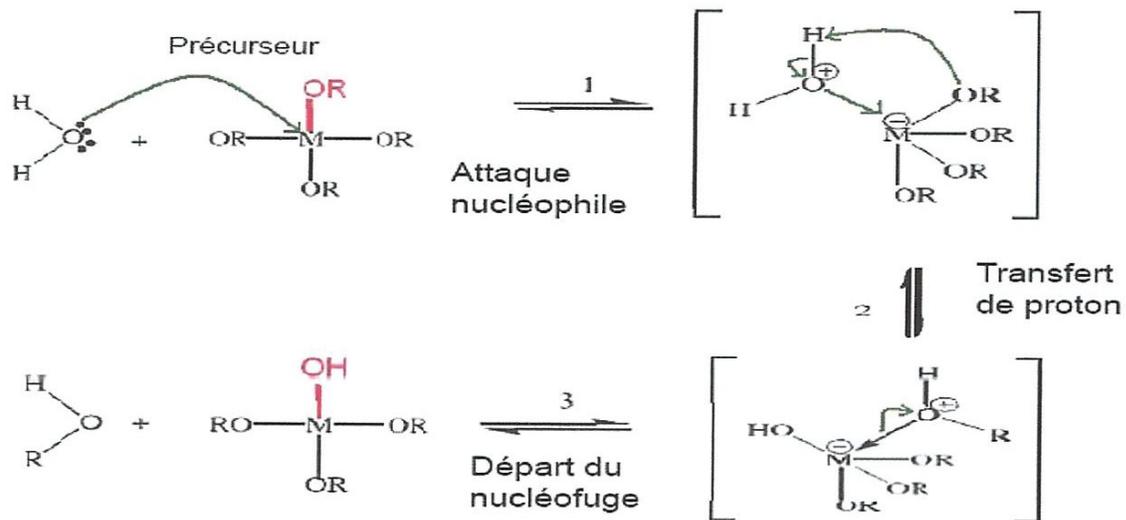


Figure II.4: Mécanisme de la réaction d'hydrolyse

C'est une réaction de substitution nucléophile d'ordre deux (SN<sub>2</sub>), ce qui est montré dans le cas des alcoxydes de silicium par inversion du tétraèdre silicique.

L'hydrolyse est d'autant plus favorisée que: Le groupe entrant (eau) est un nucléophile, Le groupe sortant (alcool) est un nucléofuge, Le centre métallique est électropositif [85].

### ***B. Polymérisation :***

La formation des alcoxydes partiellement hydrolysés de deux précurseurs [M(OR)<sub>n</sub>, M'(OR)<sub>n'</sub>], constitue l'étape d'activation pour la propagation des réactions de polymérisation, ces monomères sont la matière première des deux systèmes sol et gel. Dans ce cas, le mécanisme est complexe, car quatre réactions peuvent intervenir (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation et l'olation). Ici on distingue deux types de polymérisation :

- *La polycondensation*
- *La polymérisation par coordinance.*

**B.1. Polycondensation :**

Dès l'apparition des alcoxydes partiellement hydrolysés, des réactions de substitution nucléophile se manifestent formant des ponts M-O-M; dépendant de la nature des monomères mis en jeu, deux réactions entrent en concurrence : l'alcoxolation, l'oxolation.

**B.1.1. Alcoxolation**

Cette réaction passe entre deux alcoxydes métalliques dont un seulement est partiellement hydrolysé (*figure II.5*) [86].

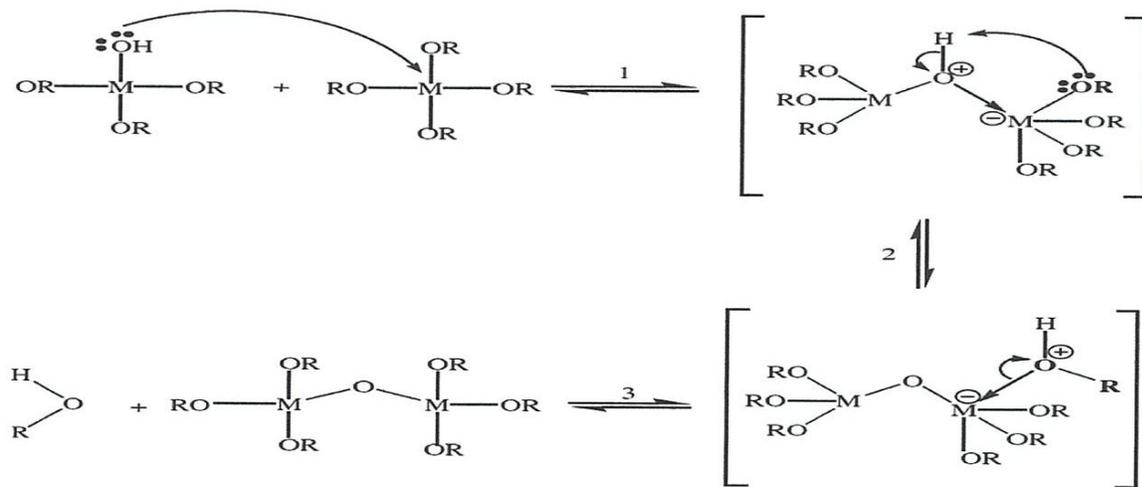


Figure II.5 : Mécanisme réactionnel d'alcoxolation

La réaction commence par attaque nucléophile du groupement hydroxyle par le doublet de l'oxygène d'un hydroxyde partiellement hydrolysé sur le centre métallique de l'alcoxyde non hydrolysé. Il se produit les mêmes intermédiaires que les réactions d'hydrolyse avec la formation d'un pont M-O-M.

**B.1.2. Oxolation :**

Cette réaction passe entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés :



Le mécanisme reste le même que l'alcoylation sauf que le groupe partant dans ce cas est l'eau (*figure II.6*).

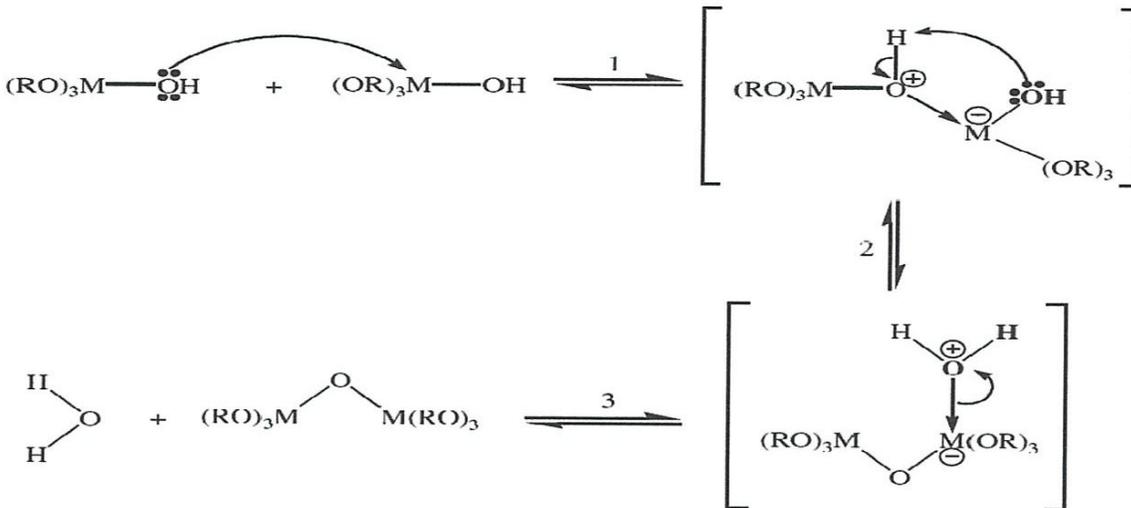


Figure II.6 : Mécanisme réactionnelle d'oxolation

## B.2. Polymérisation par coordination :

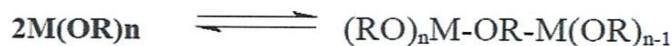
Si la coordination du métal n'est pas totalement atteinte, les alcoxydes métalliques subissent des transformations pour vaincre l'instauration de coordination, il s'agit de la polymérisation par coordination.

On définit l'instauration de coordination ( $Z$ ) par la différence entre le nombre total des ligands ( $NL$ ) et le nombre d'oxydation ( $NV$ ) de métal,  $Z = NL - NV$ .

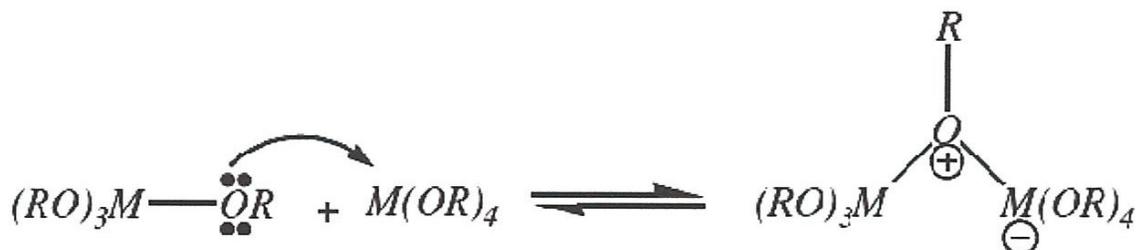
Ce mécanisme est une simple addition nucléophile des ligands OR (alcoylation) et OH (olation) d'alcoxyde sur les orbitales vacantes du métal [87].

### B.2.1. Alcoylation :

Le ligand nucléophile OR d'alcoxyde s'additionne sur l'orbitale vacante du centre métallique. Cette réaction ne nécessite pas d'hydrolyse, elle se passe entre deux monomères non hydrolysés.

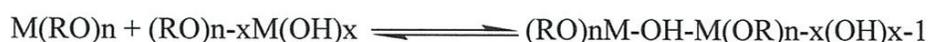


Le mécanisme d'alcoolation est décrit comme suit:



### B.2.2. Olation :

Ce processus suit le même mécanisme d'alcoolation sauf que le nucléophile est le groupement hydroxyle (OH) des monomères hydrolysés:



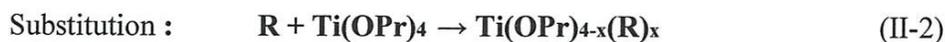
On remarque que le mécanisme de polymérisation par coordination est très sensible aux encombrements stériques des ligands alcoxydes.

### II.1.2.2.4. Stabilisation du Sol :

Les alcoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation.

La stabilisation de ce précurseur réactif se fait par deux méthodes: l'emploi d'additifs chimiques et l'introduction de catalyseurs :

Les additifs chimiques permettent de modifier la coordination du titane. la modification se fait par addition ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alkoxyde selon les réactions, N est coordinance :



Introduction de catalyseurs acides est un moyen efficace de contrôler les réactions d'hydrolyse et condensation.

### **II.1.2.2.5. La transition Sol-Gel :**

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et condensation des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsqu'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie: **c'est le point de transition Sol-Gel.**

D'un point de vue macroscopique, la transition sol gel peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit par la divergence de la viscosité de solution et d'une croissance de la constante élastique du gel (module de Coulomb) [88-90].

### **II.1.2.2.6. Paramètres influençant le procédé sol-gel :**

L'élaboration des matériaux par voie sol-gel est fortement dépendante des cinq réactions précédentes. Ces réactions peuvent être optimisées par les facteurs suivants : la nature de l'atome métallique, nature des ligands, la nature de l'acide et de la base, le solvant, la température, la concentration des précurseurs et le taux d'hydrolyse.

#### ***A. Effet de l'atome métallique :***

La nature électronique des métaux influe largement sur la vitesse du procédé sol-gel. Une attaque nucléophile est d'autant favorisée que le centre métallique est électrophile. Les métaux de transition ont des électronégativités faibles par rapport au silicium, en conséquent leurs alcoxydes réagissent violemment avec l'eau [91].

#### ***B. Effet du catalyseur :***

Les réactions d'hydrolyse et polymérisation sont fortement influencées par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique, ainsi que de sa nature organique ou inorganique.

Dans la catalyse acide, l'effet électronique donneur du métal rend le doublet électronique du groupement alcoxyde plus nucléophile.

Dans la catalyse basique l'anion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile, la cinétique d'hydrolyse va être accélérée. D'autre part, les alcoxydes  $M(OR)_n$  forment des anions  $MO^-$  après hydrolyse en milieu basique, ces derniers sont des nucléophiles très forts, et par conséquent la réaction de polymérisation est accélérée[92].

### *C. Effet de solvant :*

Les caractères hydrophobes ou hydrophiles des divers alcoxydes métalliques posent le problème de miscibilité des précurseurs, de ce fait le choix du solvant doit aboutir à un mélange homogène.

Les propriétés les importantes du solvant qui peuvent influencer sur les cinétiques des réactions sol-gel sont la polarité et l'aproticité.

Dans le cas des solvants polaires les liaisons polaires M-O-C peut avoir lieu, ce qui modifie les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Les solvants aprotiques ne génèrent pas de liaisons hydrogènes avec les ions hydroxydes. En conséquence ces derniers sont plus nucléophiles.

Le solvant le plus couramment employé est l'alcool parent du précurseur alcoxyde, car il permet de négliger les transestérifications qui pourraient affecter les réactions d'hydrolyse et de polymérisation.

### *D. Effet de la température de procédé :*

L'influence de la température sur le procédé sol-gel peut être évaluée par la loi d'Arrhénius :

$$(1/t_{gel}) = A e^{-E^*/RT} \quad (II.3) \quad [93]$$

$t_{gel}$  : temps de gélification

A : constant d'Arrhénius

$E^*$  : énergie d'activation apparent.

***E. Effet de séchage :***

Le grand problème pour l'obtention des matériaux monolithiques se pose au niveau de l'étape de séchage. Le gel se contracte jusqu'à la fracture provoquant ainsi la perte de propriétés structurales. Ce problème est dû aux effets capillaires exercés par le solvant sur les parois des canaux du gel.

Si on assimile ces canaux à des cylindres alors, la pression exercée par le solvant sur les pores est donnée par la relation suivante :

$$p = (2 \gamma \cos \theta) / a \quad (\text{II.4})$$

**p** : pression exercée sur les parois,

**$\gamma$** : tension superficielle de solvant,

**$\theta$** : angle de contact,

**a** : diamètre de cylindre.

Une évaporation contrôlée du solvant permet de minimiser ces effets, c'est pour cela que le gel passe par une étape de vieillissement. Ceci diminue la vitesse d'évaporation et par conséquent la fracture des gels est réduite [94].

***E. Effet de la température de calcination :***

Le gel obtenu contient toujours une quantité importante des résidus organiques (solvant, ligands des précurseurs, alcools). un traitement thermique est nécessaire pour éliminer ces résidus afin de stabiliser le matériau. Ce traitement thermique doit s'effectuer à une température suffisamment élevée pour assurer une élimination parfaite des résidus [95].

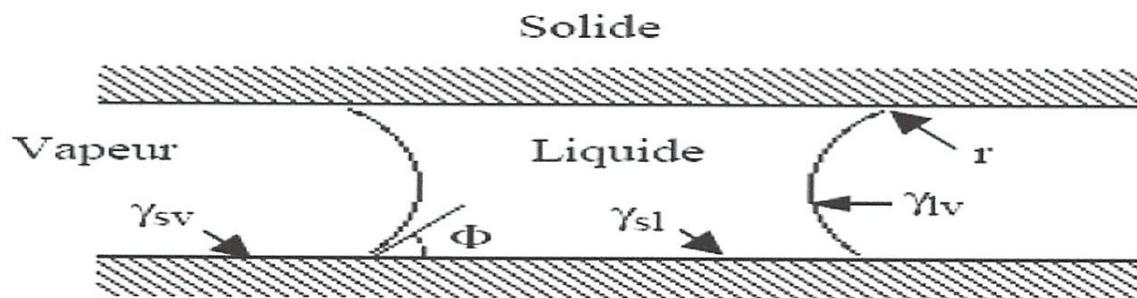
**II.1.2.2.2.7. Séchages des Gels :**

Une fois le gel obtenu, l'eau et l'alcool qui se trouvent dans les pores ne font pas partie du gel lui-même. Ils doivent être évaporés, on agit généralement sur la température.

Les méthodes les plus utilisées pour effectuer le séchage sont: le séchage conventionnel et le séchage en conditions supercritiques.

#### ***II.1.2.2.2.7.1. Séchage Conventionnel :***

C'est le séchage le plus simple. Il suffit de laisser le gel dans des conditions normales de température et pression, ou d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression (vide). Ce type de séchage conduit à un matériau dénommé **xérogel**. Il est accompagné d'un rétrécissement et fractures du gel. Cela est dus aux forces capillaires qui s'exercent sur les parois des pores à l'interface solide-liquide-gaz, **figure II.7** [96].



**Figure II.7 :** Le principe de séchage conventionnel [96].

Si la vitesse d'évaporation est rapide, le rétrécissement est plus important. Cela est dû au fait que, lorsque le solvant quitte les pores, une compression du réseau s'ensuit, éventuellement suivie de l'apparition de fractures.

Les xérogels sont obtenus principalement sous forme de poudre mais il est possible de les préparer sous forme monolithique à condition d'éviter l'apparition des fractures.

#### ***II.1.2.2.2.7.2. Séchage supercritique :***

Ce type de séchage élimine les contraintes capillaires qui causent les dommages rencontrés lors du séchage conventionnel [97].

Il consiste à évacuer le solvant contenu dans la porosité du gel en conditions de pression et de température (au-delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène.

Plusieurs paramètres contrôlent la monolithécité de l'aérogel [98]: la composition; la nature et la quantité de précurseur, de solvant, la vitesse de chauffage ; les dimensions du gel; la température de gélification et le vieillissement préalable du gel [99].

Après séchage nous obtiendrons deux types de matériaux :

Les xérogels : Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode possède la caractéristique de générer un effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

Les Aérogels : Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage conventionnelle, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure de réseau est conservée.

### **II.1.2.2.8. Les Avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :**

*Les avantages du procédé sol-gel sont les suivants [100] :*

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles,
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, 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.

Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés.

### ***Les inconvénients :***

- Le coût élevé pour la majorité des précurseurs alkoxydes
- Le temps du procédé est long
- La production est volatile

### **II.1.2.2.2.9. Les applications de la technique sol gel :**

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes,
- Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques,
- Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie... Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères (GMP du secteur pharmaceutique).
- Les applications de “structure” pour fabrication de verres, de céramiques, d’isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d’abrasifs et de revêtements. Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électro-chromiques.

### **II .1.2.2.2.10. Traitement thermique :**

Les traitements thermiques sont des opérations de chauffage suivies de refroidissement qui ont pour but de donner à une pièce métallique les propriétés les plus convenables pour son emploi ou sa mise en forme.

Ils permettent d’améliorer dans une large mesure les caractéristiques mécaniques des échantillons. Dans l’opération du traitement thermique deux paramètres auront une grande influence sur l’état finale de l’échantillon qui est la température et la durée des traitements thermiques.

D'une façon générale un traitement thermique ne modifie pas la composition chimique de l'alliage. Mais il peut apporter des modifications relatives aux trois points de vue suivants :

- Constitution.
- Structure.
- Etat mécanique

Les avantages de traitement thermique :

- 1) l'obtention d'une structure cristalline régulière et homogène.
- 2) Soulevez le degré de dureté de la surface.
- 3) Augmentation de la pureté.

### ***II.2. Les Méthodes de caractérisation de dioxyde de titane :***

Plusieurs méthodes de caractérisation de  $\text{TiO}_2$  utilisées dans le domaine de recherche. Elles visent à caractériser les nanoparticules en solution et les poudres générées après la précipitation du sol.

#### **II.2.1. Spectroscopie Raman :**

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$  une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman.

*La figure II.8* illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouge et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente,  $h\nu_0$ .

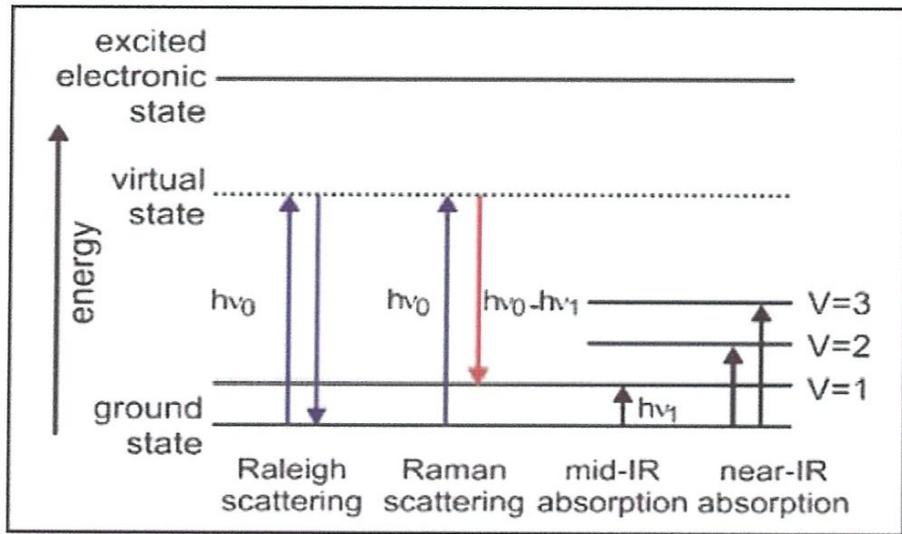


Figure II.8 : Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibrationnelle

### II.2.2. Microscopie Electronique a Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur les interactions électrons-matière. Ces électrons qui irradient la surface d'un échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire de diffusion" (*Figure II.18*).

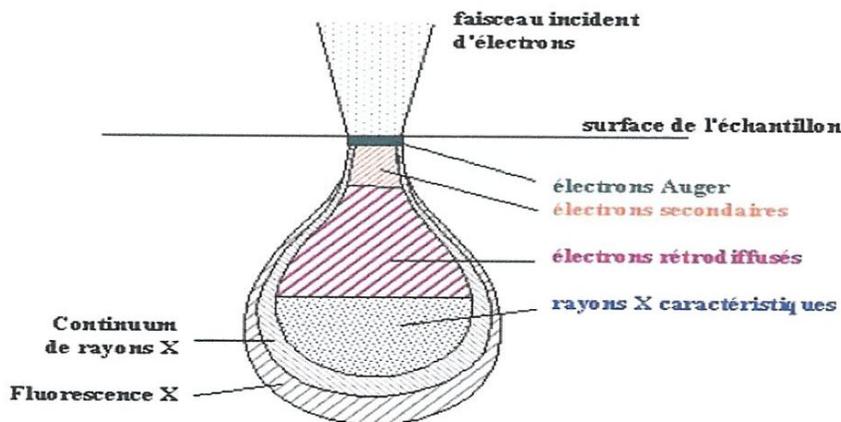


Figure II.9 : Poire de diffusion.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une chambre dans laquelle se trouve une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois axes et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

### II.2.3. Spectroscopie UV-Visible :

La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas des matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées. Elles permettent la détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

### II.2.4. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes dans le matériau. Cette technique permet d'identifier les groupes structuraux dans les échantillons à analyser et de déterminer les propriétés des sites fonctionnelles. De plus, cette technique permet l'étude en direct d'une réaction catalytique sur la surface de ces matériaux. Ainsi, il est possible d'identifier les différents intermédiaires pendant la réaction.

Le rayonnement infrarouge est moins énergétique que les rayonnements ultra-violet et visibles. Ses longueurs d'ondes n'affectent pas la configuration électronique des atomes, mais elles peuvent être absorbées par les molécules. Si la fréquence du rayonnement infrarouge concorde avec la fréquence naturelle de vibration de la molécule, elle absorbera le rayonnement. Cela crée une fluctuation dans l'amplitude de vibration de la molécule ce qui entraîne un changement dans le moment dipolaire de la molécule. De même, les molécules asymétriques tournent autour de leur centre de gravité, ce qui provoque un changement périodique du dipôle. Les molécules qui subissent un changement dans leur moment dipolaire peuvent absorber les rayonnements infrarouges.

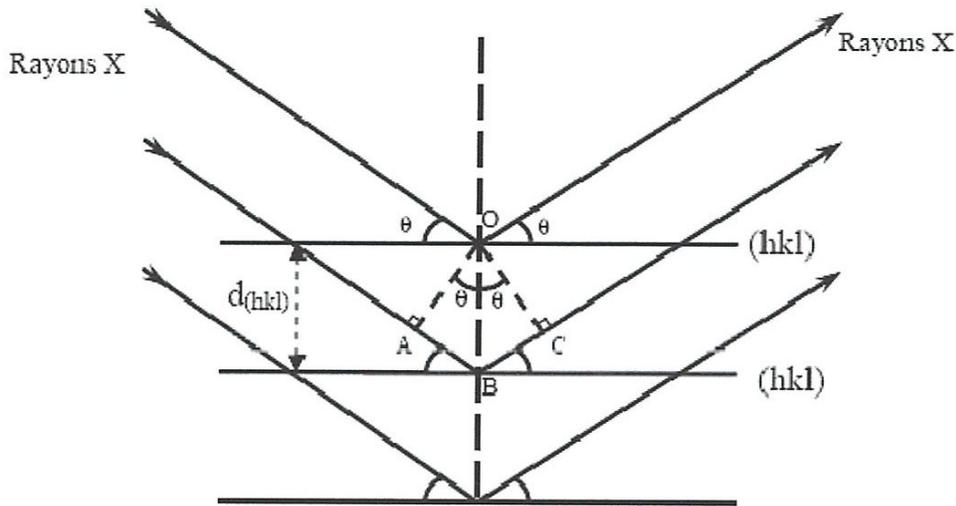
### **II.2.5. Diffraction des rayons X (DRX):**

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des atomes au sein d'un matériau cristallisé.

La diffraction des rayons X (DRX) est mise en œuvre pour la détermination de la structure cristalline et la taille des cristallites.

#### **II.2.5.1.Principe de fonctionnement :**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à *la figure (II.10)*.



**Figure. II.10** : le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) [101].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [102] :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin (\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (II.5)$$

avec :

$\theta_{hkl}$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller ( $hkl$ ).

$d_{hkl}$  : la distance interréticulaire entre les plans diffractant.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : l'ordre de la diffraction.

La diffraction de rayon X [103] peut fournir les informations suivantes:

Identification de phases, réflexion ou transmission, analyses quantitatives, détermination des paramètres de maille et micro diffraction.

La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) [104].

La figure II.11 représente le principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

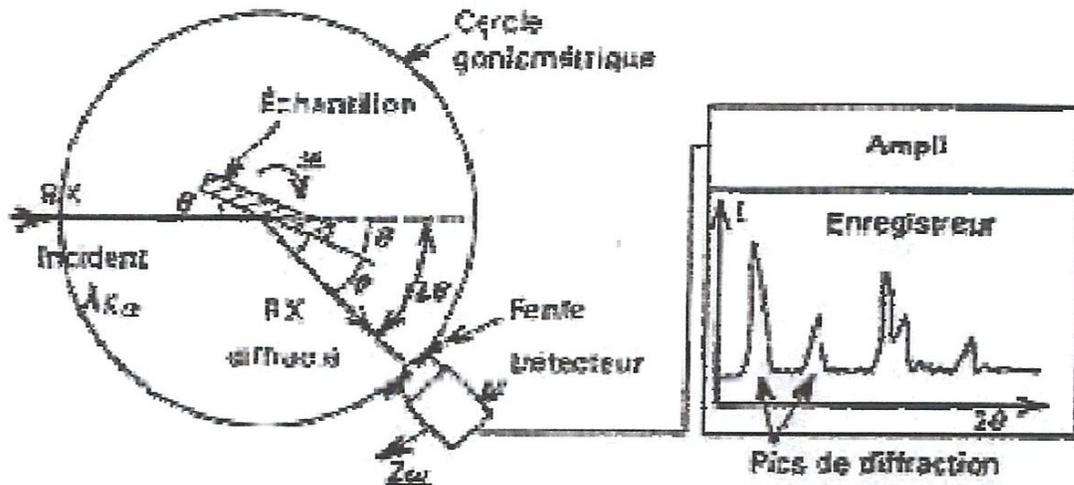


Figure II.11 : principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

Après amplification et intégration le signal du détecteur est enregistré sur un écran qui affiche un spectre dit de diffraction  $I(2\theta)$  formé des pics caractéristiques avec un spectre continu.

### II.2.5.2. Evaluation de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites peut être évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction selon la relation de Debye-Scherrer [105] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

avec :

**L** : taille moyenne des cristallites (Å)

**K** : constante dépendant de la forme des cristaux,  $K = 0,89$  pour des cristaux sphériques

**$\theta$**  : angle de Bragg (en radian)

**$\beta$**  : largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage

### II.4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté une description des méthodes de synthèse dioxyde de titane ainsi que les techniques de sa caractérisation.

La technique est été utilisée pour la caractérisation de nos échantillons est : la diffraction des rayons X (DRX).

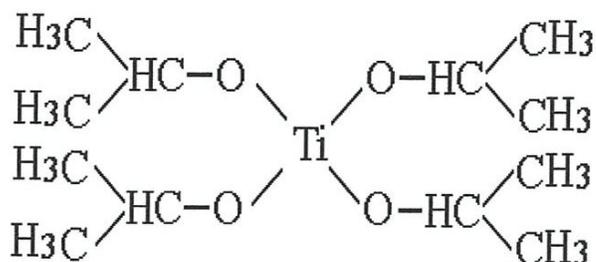
***Chapitre III :***  
***Partie***  
***expérimentale***

### III.1. Introduction :

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des matériaux massifs d'oxyde de titane, obtenues par la méthode sol gel à partir du tétra isopropanole de titane TTIP ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) et hydroxyde de tétra méthyl ammonium TMAOH ( $C_4H_{13}NO$ ). Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales.

### III.2. Définition du matériau utilisé :

#### III.2.1. tétra isopropanole de titane TTIP ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) :



**Figure III.1.** Schéma de la structure moléculaire du TTIP

Le **Tableau III.1** résume les propriétés physiques du précurseur TTIP

Masse molaire	284,2 g/mol
Masse volumique à 20 °C	0,96 g/mol
Température de fusion (°C)	20
Température d'ébullition (°C)	91,3/ 5mmHg; 50/ 1mmHg
Densité à 25 °C	0,995
Indice de réfraction $n_d$ à 20 °C	1,464
Viscosité à 15 °C (cp)	2,11-2,29
$\Delta H_f^{\circ}(s \rightarrow l)$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	-377+-2,29
$\Delta H_f^{\circ}(l \rightarrow v)$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	14,7
Entropie S(15 °C)cal.°C <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	40,5

**Tableau III.1.** Propriétés physiques du précurseur TTIP

III.2.2. hydroxyde de tétraméthylammonium TMAOH (  $C_4H_{13}NO$  ) :

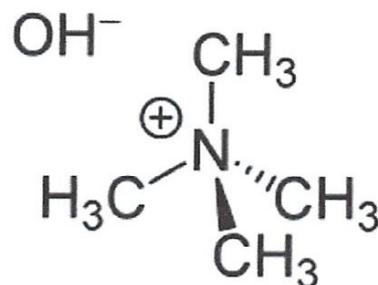


Figure III.2. Schéma de la structure moléculaire du TMAOH.

Formule moléculaire	$(CH_3)_4NOH$ ; $C_4H_{13}NO$
Masse molaire	91,15 g /mol
Densité	1,015 g /m <sup>3</sup> (20-25% aqueuse solution)
Formulaire (état physique)	Liquide
Couleur	Incolore ou de couleur paille
Point d'ébullition	60-65 °C
PH	> 13
Point d'éclair	> 100 °C (> 212 °F)
Pression de vapeur	23,33hPa (17,50mmHg) à 20 °C (68 °F)
Apparence	incolore à jaune
Stabilité	Stable. Inflammable. Incompatible avec des agents oxydants forts, acides forts.

Tableau III.2. Propriétés physiques et chimiques du précurseur TMAOH

- un point de fusion de 62 à 63 °C pour le penta hydrate, et une solubilité dans l'eau de 220 g / 100 ml à 15 °C.
- **TMAOH** est une base très solide.

### III.2.3. 2-isopropanol :

<b>Produit</b>	2 isopropanol
<b>Formule</b>	$C_3H_8O$ ou $CH_3CH(OH)CH_3$
<b>La masse molaire</b>	60,10 g/mol
<b>Propriété</b>	pureté 99,5 % (acros organique)

**Tableau III.3.** Propriétés physiques du précurseur 2-isopropanol

### III.3. protocole expérimental :

Le protocole expérimental est divisé en deux parties :

*La première partie* est consacrée à la préparation d'une solution colloïdale (Sol).

*La deuxième partie* à pour but d'obtenir un gel à partir de la solution colloïdale précédemment préparée.

Le procédé d'élaboration de notre matériau peut se résumer de la manière suivante :

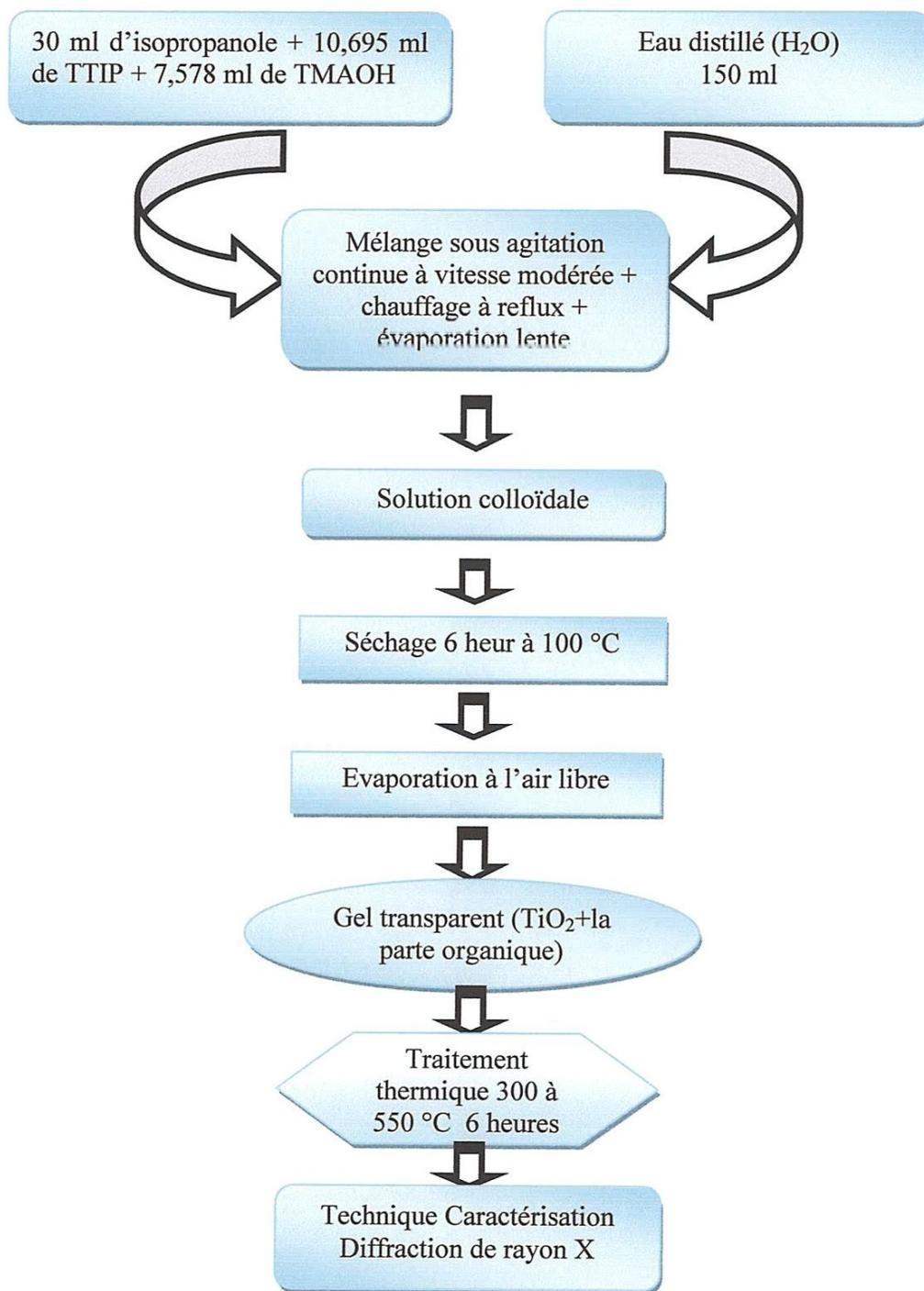


Figure III.3 : Synthèse de  $\text{TiO}_2$  par la méthode sol gel.

### III.3.1. Préparation de solution colloïdale :

Dans un bécher, on mélange 10,695 ml de tétraisopropoxyde de titane (TTIP) dans 30 ml de l'isopropanol sous agitation magnétique, afin d'éviter son altération puisque TTIP est sensible à l'humidité.

Nous ajoutons 7,578 (15,156) ml de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) au mélange précédent pour que la réaction de TTIP avec TMAOH à l'échelle moléculaire ait lieu. Nous observons la formation d'une solution blanchâtre; une preuve de la réaction de TTIP avec TMAOH à l'échelle moléculaire.



**Figure III.4 :** formation d'une solution colloïdale.

D'autre part, 150 ml de l'eau distillée se trouve un ballon tricol équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermomètre est placé dans un chauffe ballon au dessus d'un agitateur magnétique.

A l'aide d'un entonnoir nous introduisons la solution blanchâtre dans le ballon tricol qui soumis à un chauffage et agitation permanente le troisième col est fermé après introduction de la solution.

Avec la progression de chauffage sous agitation la solution transparente.

Quand la température se trouve entre 84-90 °C l'isopropanol est retiré de la solution avec un réfrigérant droit. Au-delà de cette température le mélange réactionnel dans le ballon est pratiquement exempt de l'isopropanol. Le réfrigérant doit être remplacé par un réfrigérant serpentin vertical.

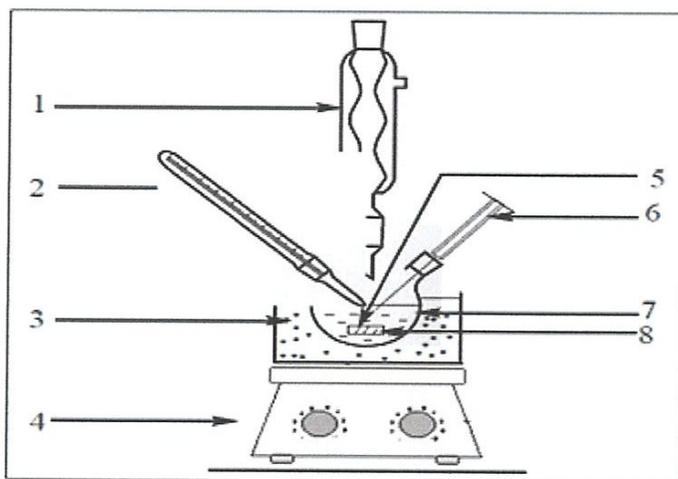
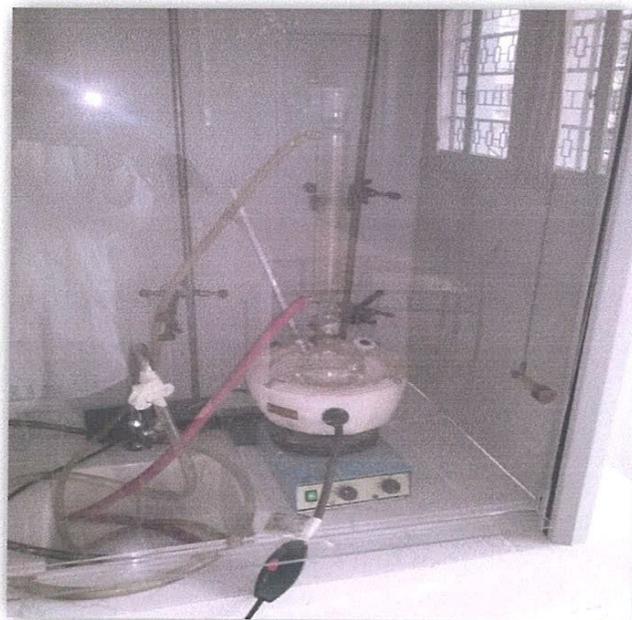
Quand la température atteint 100 °C elle devienne constante ; nous chauffons à cette température pendant 6 heures.



**Figure III.5:** Montage pour élimination d'alcool

Après refroidissement, nous obtenons deux solutions colloïdales et deux couleurs transparente et translucide.

On déverse dans deux béchers un volume de chaque solution. On les laisse s'évaporer à l'air libre pour obtenir un gel après plusieurs jours.



- |                   |                                 |
|-------------------|---------------------------------|
| 1. Réfrigérant    | 2. Thermomètre                  |
| 3. Bain d'huile   | 4. Plaque chauffante agitatrice |
| 5. Entré de gaz   | 6. Seringue                     |
| 7. Ballon tri col | 8. Barreau magnétique           |

Figure III.6 : Protocole et montage expérimental.

Les matériaux élaborés par voie sol-gel sont généralement amorphes. La structure cristalline est obtenue par traitement thermique.

Les gels obtenus sont soumis aux traitements thermiques afin d'éliminer les produits organiques incrustés dans la phase minérale et obtenir une structure cristalline.

Le four utilisé pour la calcination des échantillons est de marque « niive MF 120 »



**Figure III.7 :** Four utilisé dans notre Laboratoire pour le traitement thermique.

### **III.3.Traitement thermique des échantillons :**

Le matériau est soumis à une opération de calcination à différentes températures. Nous fixons la vitesse de montée de température à  $0,83\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et le palier de maintien de 6 heures à chaque température finale de traitement.

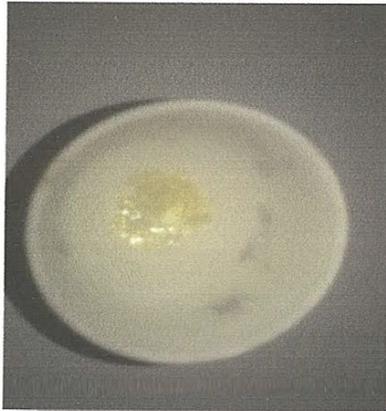
A chaque température deux échantillons de rapport (Ti/TMAOH) différents sont calcinés pour la comparaison.

Pour le matériau Ti/TMAOH=1/1, nous avons 300, 320, 350, 400, 500, 550  $^{\circ}\text{C}$

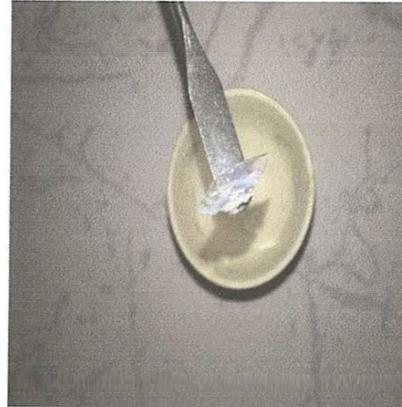
Pour le matériau Ti/TMAOH=2/1, nous avons 300, 320, 350, 400, 500, 550  $^{\circ}\text{C}$

L'examen visuel des échantillons calcinés montre l'effet du traitement thermique sur la couleur et surement sur la structure cristalline de matériau.

Nous montrons par exemple les photographies des échantillons suivants :



Ti/TMAOH=2/1

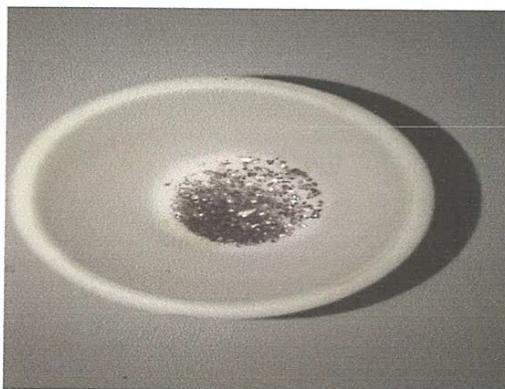


Ti/TMAOH=1/1

**Figure III.8 :** Ti/TMAOH=2/1 et Ti/TMAOH=1/1 avant traitement thermique



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 300 °C



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 320 °C



Ti/TMAOH=1/1 calciné à 320 °C



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 350 °C



Ti/TMAOH=1/1 calciné à 350 °C



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 400 °C



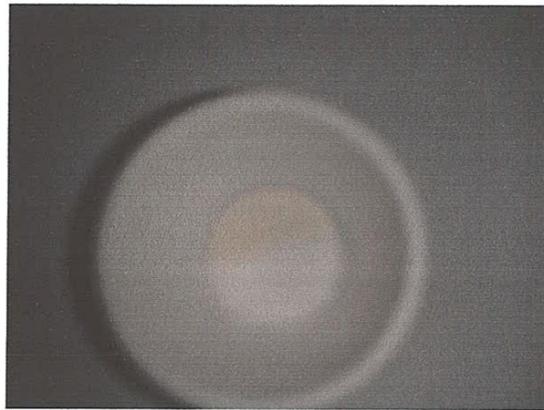
Ti/TMAOH=1/1 calciné à 400 °C



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 500 °C



Ti/TMAOH=1/1 calciné à 500 °C



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 550 °C

**Figure III.9:** Ti/TMAOH=2/1 et Ti/TMAOH=1/1 après traitement thermique

### **III.4.Conclusion:**

Dans ce chapitre nous avons présenté les étapes de préparation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  par le procédé sol-gel. Des échantillons dont le rapport (Ti/TMAOH=1/1 et Ti/TMAOH=2/1) ont été préparés.

Nous avons présenté les protocoles d'élaboration des matériaux de  $\text{TiO}_2$  par voie sol-gel. Ce chapitre regroupe toute la partie expérimentale de ce travail : les protocoles expérimentaux pour élaborer les échantillons.

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

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire.

Ceci va pouvoir nous amener à considérer un certain nombre de propriétés de matériau ( $\text{TiO}_2$ ), élaborées par la voie sol-gel. Nous avons pour cela utilisé la diffraction des rayons X. Pour caractériser la structure cristalline de différents films nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres résultants devront nous renseigner sur la phase cristallographique de l'oxyde de titane obtenu et l'orientation cristalline préférentielle, ainsi que la taille des grains et la détermination de leur nature cristalline ou amorphe.

### III.2. Technique de caractérisation de diffraction des rayons X :

#### III.2.1. Propriétés des diffractomètres :

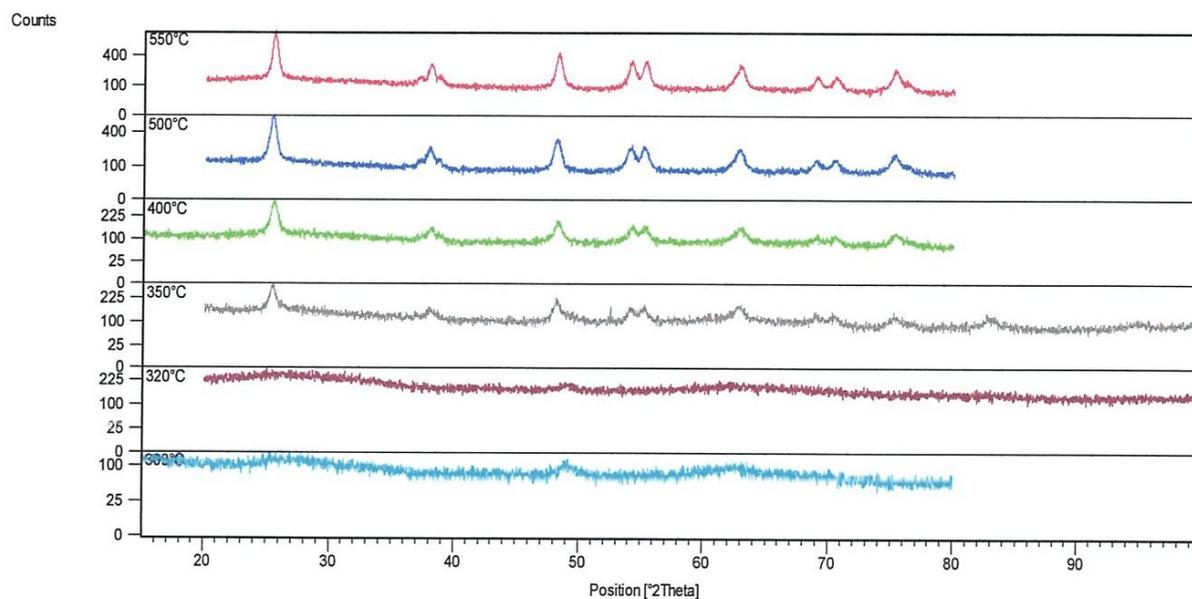
Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation des échantillons est un « *X'PertPro* » de la marque *Panalytical* utilisant les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  du cuivre avec un *détecteur RTMS XCELERTOR* du Département de Génie des Procédés de l'Université Abderrahmane Mira (Béjaia).

La source des rayons X est une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV – 30 mA. Les mesures sont effectuées sous un angle d'attaque de  $0,54^\circ$ , un pas angulaire de  $0,017^\circ$  avec un temps d'acquisition 0.05s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire  $2\theta = 20^\circ$  et  $80^\circ$ .

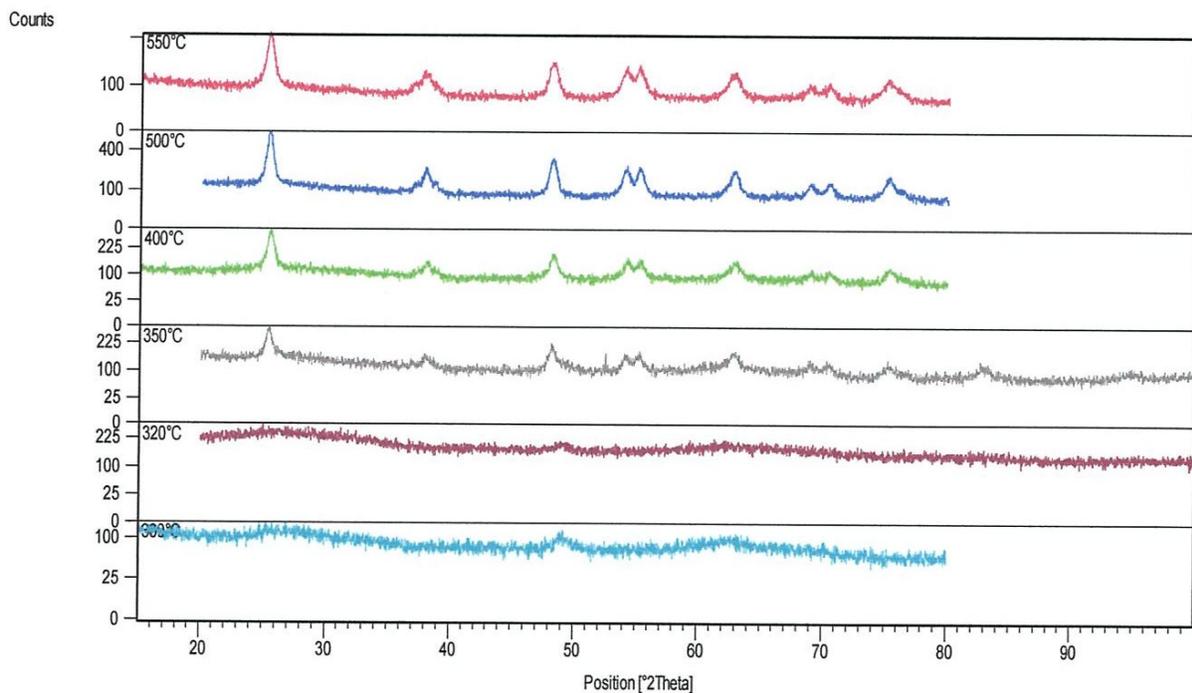
#### III.2.2. Analyse DRX :

Avec le traitement thermique on remarque que:

Tous les matériaux sont complètement amorphes jusqu'à  $320^\circ\text{C}$ . Comme nous montre *les figures IV.1* et *IV.2* qui représentent les échantillons  $\text{Ti/TMAOH}=2/1$  et  $\text{Ti/TMAOH}=1/1$  calcinés à 300, 320, 350, 400, 500 et  $550^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.1:** Diffraction des Rayons X de Ti/TMAOH=2/1 à 300, 320, 350, 400, 500 et 550 °C.

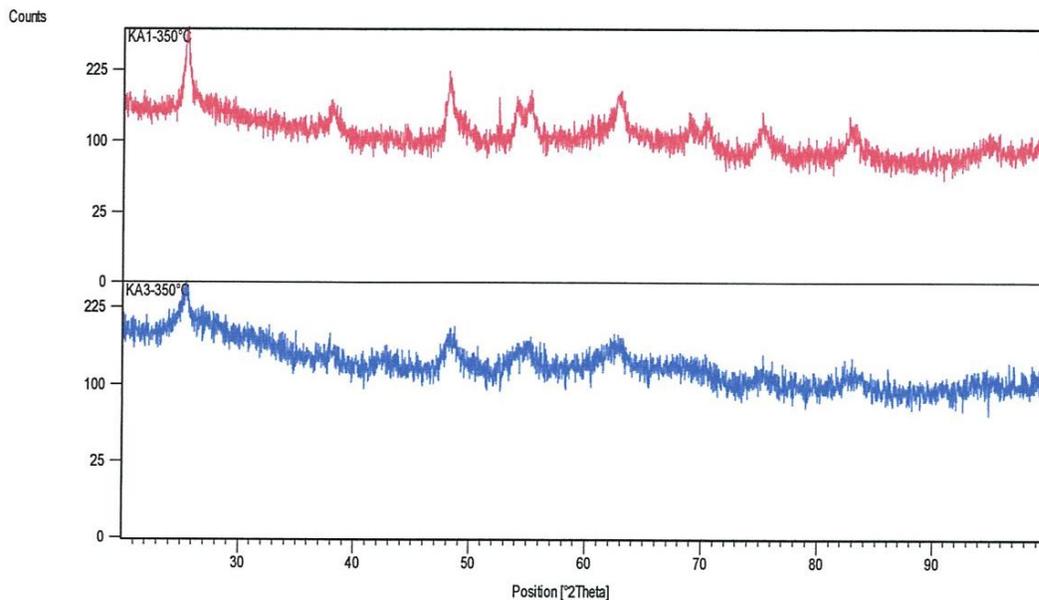


**Figure IV.2:** Diffraction des Rayons X de Ti/TMAOH=1/1 à 300, 320, 350, 400, 500 et 550 °C.

A 350 °C, le matériau commence à se cristalliser. Cette cristallisation s'améliore avec l'augmentation de la température.

Dans le domaine de la température exploré par le traitement thermique (350 °C – 550 °C), le matériau cristallise exclusivement sous forme de l'anatase pur.

La cristallisation est plus claire dans l'échantillon Ti/TMAOH = 2/1 où on peut observer tous les pics de l'anatase. Par contre, dans l'échantillon Ti/TMAOH = 1/1 les pics de la anatase à  $2\theta = 38,068^\circ$  ;  $68,946^\circ$  ;  $70,413^\circ$  n'apparaissent pas.



**Figure IV.3:** Diffraction des rayons X de Ti/TMAOH=2/1 et Ti/TMAOH=1/1 à 350 °C.

Nous pensons que la cristallisation débute dans Ti/TMAOH=2/1 d'abord.

Température (en °C)	L'échantillon	Cristallinité de TiO <sub>2</sub>
300	Ti/TMAOH=2/1	Amorphe
320	Ti/TMAOH=2/1	Amorphe
350	Ti/TMAOH=2/1	Cristallin
400	Ti/TMAOH=2/1	Cristallin
500	Ti/TMAOH=2/1	Cristallin
550	Ti/TMAOH=2/1	Cristallin
300	Ti/TMAOH=1/1	Amorphe
320	Ti/TMAOH=1/1	Amorphe
350	Ti/TMAOH=1/1	Cristallin
400	Ti/TMAOH=1/1	Cristallin
500	Ti/TMAOH=1/1	Cristallin
550	Ti/TMAOH=1/1	Cristallin

**Tableau IV.1:** Cristallinité des échantillons préparés par voie sol gel à 6 heures.

Les spectres de diffraction nous ont permis aussi de déterminer la structure ainsi que la taille des grains de l'oxyde de titane. Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où

**L** : est la taille moyenne des grains.

**K** : est une constante (K=0,9).

**λ** : est la longueur d'onde ( $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

**β** : est la largeur à mi-hauteur des crêtes.

**θ** : L'angle de Bragg.

Le *tableau IV.2* montre la taille des grains des matériaux de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la température de calcination.

L'échantillon	La température de calcination (°C)	$2\theta$ (degré)	$\beta$ (rad)	La taille des Grains L (nm)
Ti/TMAOH=2/1	300	/	/	/
Ti/TMAOH=2/1	320	/	/	/
Ti/TMAOH=2/1	350	25,449	0,0058	26,4705
Ti/TMAOH=2/1	400	25,510	0,0081	18,9603
Ti/TMAOH=2/1	500	25,386	0,0029	52,9209
Ti/TMAOH=2/1	550	25,525	0,0052	29,5459
Ti/TMAOH=1/1	300	/	/	/
Ti/TMAOH=1/1	320	/	/	/
Ti/TMAOH=1/1	350	/	/	/
Ti/TMAOH=1/1	400	24,964	0,0035	43,6948
Ti/TMAOH=1/1	500	25,489	0,0040	38,3933
Ti/TMAOH=1/1	550	25,380	0,0099	15,4981

**Tableau IV.2** : La taille des grains d'oxyde de titane.

La taille des grains de la phase anatase augmente en fonction de la température de calcination.

### IV.3.Conclusion :

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation de  $\text{TiO}_2$  élaborés par voie Sol-Gel.

Pour les échantillons Ti/TMAOH=1/1 et Ti/TMAOH=2/1, Les analyses par diffraction des rayons X montrent que l'échantillon calciné à 300-320 °C est amorphe et après un traitement thermique, à la température de 350 °C, les matériaux de  $\text{TiO}_2$  cristallisent dans une structure anatase La taille des cristallites des matériaux de  $\text{TiO}_2$  évolue avec l'augmentation de la température de calcination.

Les spectres des rayons X des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  montrent la cristallisation de  $\text{TiO}_2$  à partir de  $320\text{ }^\circ\text{C}$ .

L'analyse par diffraction X des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  cristallisent exclusivement sous la forme anatase.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

Par la méthode sol gel, nous avons réussi à synthétiser des poudres de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sous forme d'anatase pur après le traitement thermique.

Le matériau est obtenu d'abord sous forme de sol puis de gel amorphe. Un traitement thermique à différentes températures sert à le transformer en un solide cristallin.

La diffraction des rayons X (DRX) a montré que les échantillons élaborés avec un rapport molaire  $\text{Ti} / \text{TMAOH} = 2/1$  cristallisent avant celles dont le rapport  $\text{Ti} / \text{TMAOH} = 1/1$  ; se qui mis en évidence l'influence le TMAOH sur les propriétés structurales des matériaux.

Les résultats de diffraction des rayons X ont permis de conclure que :

- Après traitement thermique,  $\text{TiO}_2$  est amorphe. Il commence à se cristallisé à partir de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

***Références***

***bibliographiques***

## Références Bibliographiques

---

- [1] W. B. Allan, L.G. Bousquet, Brevet US 2182420 (1939).
- [2] D. S. Bull, *Paint & Resin*, 52(1) (1982) 15.
- [3] S. Sato, *Chemical Physics Letters*, 1986. 123(1-2): p. 126-128.
- [4] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., *Science* 2001. 293(5528) 269 – 271
- [5] N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24287
- [6] S.H.J. cong, J.K.Kim, S.H.Shim.B.T.Lee, *Vacuum* 76 (2004) 507.
- [7] Z.Jiwei, Y.Tao, Z.Liangying, Y.Xi, *ceram.Int.*25 (1999) 667.
- [8] K.M.Chen, A.W.Sparks, H .C.Luan, D.R.Lim ,K.Wada ,L.C.Kimerling, *Appl.Phys.Lett.*75 (1999) 3805.
- [9] C.Byun, Y.Kim, W.j.Lee, B.W.Lee, *Jpn.J.Appl.Phys.*36 (1997) 5588.
- [10] Michael Graetzel, Pierre BONHOTE , Institut de chimie physique , Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (1995).
- [11] L. Znaidi, R. Seraphimova, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin et C. Pommier , Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, CNRS-UPR 1311 Université Paris XIII, Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse, France.(1998),
- [12] J. Rancourt, *Optical Thin Films* , User's Handbook , MacGraw-Hill, New York, (1987).
- [13] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [14] I. Athanassios, L. Vlassis, S. Thomas, S-T. Dimitrios, F. Polycarpos, R. Ioannis, P. George, K. Doohun, K. Julia, S. Patrik, *Chem. Mater.*, Vol. 21, N° 4, 2009.
- [15] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, *IOP Conf. Mat, Sc.*21, 012002, 2011.
- [16] S. Christos, thèse de Doctorat, « Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux », Institut national polytechnique de Toulouse (France), 2007.
- [17] B. Thomas, thèse de Doctorat, « Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO<sub>2</sub> (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion », Université de Nantes, 2009
- [19] O. Boussoum, thèse de Magister, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellules solaires au Silicium », UMMTO, 2011.

## Références Bibliographiques

---

- [20] B. Emmanuel, thèse de Doctorat, ,Universités d'Orléans, 2010.
- [21] P. Convers, thèse de Doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [22] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk, Surface Science Reports 63 (2008) p515.
- [23] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [24] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [25] Yi-Mu Lee, Cheng-Hsing Hsu, Hung-Wei Chen, Applied Surface Science (2008).
- [26] Florence BOSC, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [27] D'Ans J, Ten Bruggengate P, Eucken A, Joos G, Roth W.A, Landolt-Börnstein 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965).
- [28] Copyright © 1995,1996 by Amethyst Galleries , Inc.
- [30] L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, J, Am. Chem. Soc. 118 (1996) p.6716.
- [31] R. J. G. Clark, The chemistry of titanium and vanadium. Elsevier, New York, (1968).
- [32] S. Vives, C. Meunier, Ceramics International 34 (2008) p. 37.
- [33] Lei Miao, Sakae Tanemura, Shoichi Toh, Kenji Kaneko, Masaki Tanemura, Applied Surface Science 238 (2004) p.175.
- [34] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yi, and Q. Chen, Journal of Physics D: Applied Physics 33 (2000) p. 912.
- [35] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) p.1358.
- [36] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, Mater. Lett. 59 (2005) p. 3820.
- [37] Y. Hu, H. Tsai, C. Huand, J. Eur, Ceram. Soc. 23 (2003) p. 291.
- [38] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch, T. Lanez, sci. fond. appl, vol. 3 N°. 2, 85-98, 2011
- [39] C M. Leroy, thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (France), 2009.
- [40] N.S Lewis, M.L Rosenbluth, « *Photocatalysis Fundamentals and Applications* », Serpone N., Pelizetti E. édés, Wiley Interscience : New York, p. 99, 1989.

## Références Bibliographiques

---

- [41] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 2001, 561-563.
- [42] Greenwook, N. N.; Earnshaw, A. *Oxford : Butterworth-Heinemann*, 1997.
- [43] Hwu, Y.; Yao, Y. D.; Cheng, N. F.; Tung, C. Y.; Lin, H. M. *NanoStructured Mater.*, 1997, 9, 355-358.
- [44] Ye, X.; Sha, J.; Jiao, Z.; Zhang, L. *NanoStructured Mater.*, 1997, 8, 919-927.
- [45] X. Zhu, Q. Li, N. Ming and Z. Meng, *Appl. Phys. Lett.*, 71(1997) 867.
- [46] H. Zhang et al, «Investigation of structure and properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by APCVD», *Materials Science and Engineering*, 135 (2006) 83.
- [47] C. Sarantopoulos, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [48] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* , 4 (2003) 145
- [49] A. Fujishima, K. Hashimoto, H. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : Fundamentals and Applications* ; BKC Inc. (Tokyo, Japan) (1997).
- [50] H. Zhang and J. Banfield, “Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>,” *Journal of Physical Chemistry, B* 104 (2000) 3481.
- [51] C-S. Kim, I-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D-H. Yoo, K-S. Hong, J-H. Park, H. S. Lee, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (2007) 1343.
- [52] J. F. B. Amy A. Gribb, *Am. Mineral.*, 82 (1997) 717.
- [53] G. Zhao et al, « Photoelectrochemical properties of sol-gel-derived anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films», *Journal of Materials Science*, 33, (1998) 3655
- [54] R. Mechiakh et al, « Analysis of Optical and Structural Properties of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films», *M. J. Condensed Mater*,7 (2006) 54-57.
- [55] A. Fujishima, K. Konda, *Nature*, 37 (1972) 238.
- [56] S. N Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484.
- [57] Y. Liu, H-q. Wang, Z-b. Wu, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007) 1505.

## Références Bibliographiques

---

- [58] M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, *Applied Surface Science* 195 (2002) 53.
- [59] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayral, *Thin Solid Films*, 495 (2006) 272.
- [60] J. Yu , H. Yu , C.H. Ao , S.C. Lee , J. C. Yu , W. Ho, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 273.
- [61] W. Jiang, Y. Wang, L. Gu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 4191.
- [62] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1991) 178.
- [63] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Journal of Crystal Growth*, 237 (2002) 574.
- [64] Hong Shen , Lan Mi , Peng Xu , Weidian Shen , Pei-Nan Wang, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7024.
- [65] Shu Song, Liqiang Jing , Shudan Li, Honggang Fu , Yunbo Luan, *Materials Letters*, 62 (2008) 3503.
- [66] M. Takeuchi, Y. Onozaki, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Kuji, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 206 (2003) 259.
- [67] Sunil Dutta Sharma , Davinder Singh, K.K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, *Applied Catalysis A: General*, 314 (2006) 40.
- [68] Amita Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2285.
- [69] Amita Verma, M. Kar, S.A. Agnihotry, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1305.
- [70] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, 335 (1991) 737.
- [71] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh ,S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2867.
- [72] Bao-Qi Liu, Xiao-Peng Zhao, Wei Luo, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 327.
- [73] Xiao Tang , Jueshi Qian , Zhi Wang , Hua Wang, Qing Feng , Gaobin Liua, *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2009) 386.
- [74] BLUMENFELD1BHt. Pat. n° 253550 (1925) Brev. Fr. n° 640181 (1927)
- [75] R. Azouani, Thèse de Doctorat, Université Paris 13, 2009.

## Références Bibliographiques

---

- [76] J. Wu, H. Shih, W. Wu, Y. Tseng, and I. Chen, "Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO nanowires," *Journal of Crystal Growth*, vol. 281, no. 2-4, pp. 384-390, Aug. 2005.
- [77] P. Zeman and S. Takabayashi, "Nano-scaled photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 433, no. 1-2, pp. 57-62, Jun. 2003.
- [78] A. El-Sheikh, "Deposition of anatase on the surface of activated carbon," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, no. 2-3, pp. 284-292, Oct. 2004.
- [79] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Optical Materials Materials , Physics and Devices for Molecular Electronics and Photonics.*, 9 (1-4) (1998) 265.
- [80] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabinye, G. M. Whitesides, *App. Phys. Lett.*, 80 (12) (2002) 2222.
- [81] X. Zhang, X. Li, J. Wu, R. Yang, Z. Zhang, *Catal. Lett.*, 130 (1-2) (2009) 235.
- [82] D.C.Bradley : *nature*182,1958,p1211
- [83] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, *Solids States ionics*, (1989), 131-135.
- [84] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Morcel Hekker, (2003), 20.
- [85] S. Sallard, thèse de doctorat, Cachan-France (2004), 18.
- [86] T. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Elsevier Science and Technology Books, (1997), 413.
- [87] S. Sallard, Thèse de doctorat, Cachan-France, (2004).
- [88] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [89] C.J.Brinker, and G.W.Scherer, *Sol-Gel science*, "the physics and chemistry of Sol-Gel processing", Academic press, San Diego (1990).
- [90] Y. Liu, H-q. Wang, Z-b. Wu, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007) 1505.
- [91] H. Cattet, Thèse de doctorat, Franche Comté-France, (1997).
- [92] M. Yamane, S. Inone, A. J, *Non-Cryst. Solids*, 63, (1984), 13.
- [93] G. W. Scherer, *J.Non-Cryst Solids*, 109, (1989), 171.
- [94] G. W. Sherrer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (1990), 3.
- [95] G. Callya, R. Van Grieken, R. Garcia, J. A. Mclero, J. Iglesias, *J. Mol. Catal. A.*, 215, (2002), 182.

## Références Bibliographiques

---

- [96] SCHERER. G.W (1986). Drying gels. I-General theory. J. Non-Cryst. Solids, 1986, vol. 87,p. 199-225.
- [97] G.A. Nicolaon and S. J. Teichner. Préparation des aérogels de silice à partir d'orthosilicate de méthyle en milieu alcoolique et leurs propriétés. Bull. Soc. Chim. France, 1968,n° 5, p.1906-1911.
- [98] ZARZYCKI.J. (1984). Monolithic xero and aerogel for gel glass processes. In :Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites. Edited by Hench L.L. & Ulrich D.R. New york, Wiley : 1984, p. 27-42.
- [99] PAJONK G. M. , VENKATESWARA R. , SAWANT B. M. & PARVATHY N. N.(1997). Dependence of monolithicity and physical properties of TMOS silica aerogels on aging and drying conditions. J. Non-Crystalline Solids, 1997, vol. 209, p. 40-50.
- [100] ULRICH D.R. (1988). Sol-gel processing. CHEMTEC, Avril 1988, p.242 249.
- [101] K. Laurent, thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2008.
- [102] F. Forest, « Alimentations à découpage, convertisseurs à résonance », Université de Strasbourg, 2009.
- [103] L.chekour. ELEMENTS DE DIFFRACTION DES RAYONS x &Travaux Pratiques Université Mentouri de Constantine,
- [104] M. Chappey, « composant semi conducteur : réalisation fonctionnement caractéristiques », Dunod, 1969.
- [105] P. Scherrer. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 2 (1918) 96-100.

## Résumé

---

Nous sommes intéressés à la synthèse de  $\text{TiO}_2$  anatase par le procédé Sol-Gel mon sujet de thèse consiste à l'étude du système tétra isopropanol de titane (TTIP) et l'hydroxyde de tétra méthylammonium (TAMOH) /eau distillée/ isopropanol pour la synthèse de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  avec un réacteur sol-gel à micro mélange rapide. L'effet de la qualité du mélange sur la distribution de taille de ces nanoparticules a été étudié.

Les poudres de la phase obtenue ont été caractérisées par la diffraction de rayons X(DRX)

Les propriétés structurales à différentes températures de traitement thermique. Les matériaux ont été caractérisés par Diffractomètre des rayons X.

Les spectres de XRD montrent que le xérogel d'oxyde de titane est amorphe ou est la cristallisent.

**Mots clés :**  $\text{TiO}_2$ , Sol-Gel, anatase, Brookite, rutil, TTIP, TAMOH.