

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des procédés



THESE

Présentée par :

Kamel ATAMNIA

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité: Génie des procédés

Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels d'oxydes de titane (TiO₂) nanostructurés: applications en photocatalyse

Soutenue le 6/12/2018

Devant le Jury:

Achour SERIDI	Prof.	Université de Guelma	Président
Hamid SATHA	Prof.	Université de Guelma	Rapporteur
Rachid DELIMI	Prof.	Université d'Annaba	Examineur
Kamel BOUDEGHDEGH	MCA.	Université de Jijel	Examineur

Remerciements

Je tiens tout particulièrement à remercier le directeur de thèse le professeur Hamid SATHA, de m'avoir guidé et conseillé durant la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et ma gratitude.

Une partie de ce travail à été réalisé à "Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie- Deutschland". Je saisis cette occasion pour remercier le docteur Abdelkrim Chemseddine de m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses précieux conseils et pour la confiance qu'il m'a témoigné.

Je remercie aussi le professeur Achour SERIDI pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma soutenance.

Mes remerciements vont aussi au professeur Rachid DELIMI de l'université d'Annaba qui a accepté d'examiner ce travail de thèse.

Mes remerciements s'adressent aux docteur Kamel BOUDEGHDEGH de l'université de Jijel, pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Résumé

Dans ce travail des nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 sous forme de couches minces et de poudres ont été synthétisées par voie sol-gel à partir de tétraisopropoxide de titane IV (TIPT) de formule chimique $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ et de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) comme agent structurant.

La diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, l'infrarouge à transformée de Fourier, l'UV-Visible et la microscopie électronique à transmission ont permis de mettre en évidence la taille nanoscopique des particules de l'oxyde de titane et l'identification de l'anatase comme phase cristallisée durant l'évolution du traitement thermique de l'ambiante à 550°C .

Le rapport molaire $C = \text{Ti}/\text{TMAOH} = 2/2$ donne le meilleur résultat, à savoir un matériau parfaitement cristallisé et monodispersé à partir de 400°C et présente des films minces transparents aux rayonnements ultraviolets et visibles.

L'activité photocatalytique des films de TiO_2 est mise en œuvre par photodégradation de bleu de méthylène sous irradiation ultraviolette et les films minces calcinés à 400°C présente l'activité photocatalytique la plus élevée.

Mots clés: oxyde de titane, synthèse, anatase, nanostructures, TIPT, TMAOH, photocatalyse.

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles and thin films were successfully prepared by sol-gel method using Titanium tetraisopropoxide ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) as precursor and tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) as structuring agent, while varying TIPT:TMAOH ratio (2:1 and 2:2).

X-ray diffraction analysis confirms the formation of nanocrystalline anatase phase after crystallisation starting from 300°C , and that the crystallite size increases with temperature due to grain growth. Both Raman spectroscopy and X-ray diffraction analyses confirm the formation of anatase phase.

The optimized results were achieved by using the molar ratio $C = \text{Ti/TMAOH} = 2/2$, namely a perfectly crystallized and monodispersed material from the temperature 400°C and allows the obtaining thin films transparent to visible light and ultraviolet irradiation.

A Photocatalytic activity of TiO_2 films was implemented by photodegradation of methylene blue under ultraviolet irradiation. The thin films calcined at the temperature of 400°C display the highest photocatalytic activity.

Keywords: Titania, precursor, anatase, nanostructures, structuring agent, TMAOH, monodispersed nanoparticles, photocatalytic.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre1 : généralités sur l'oxyde de titane

I.1. Introduction	4
I.2. Présentation du TiO ₂	4
I.3. Les polymorphes de dioxyde de titane	5
I.3.1. La structure rutile	6
I.3.2. La structure anatase	8
I.3.3. La structure de la brookite	10
I.4. Les Propriétés structurales de dioxyde de titane (TiO ₂)	11
I.4.1. Les propriétés photocatalytique du TiO ₂	13
I.4.2. Propriétés structurales et thermodynamiques	13
I.4.3. Propriétés électroniques	13
I.4.4. Propriétés pigmentaires	14
I.4.5. Propriétés morphologiques	14
I.4.5.1 Stabilité des phases cristallines	15
I.4.5.2. Influence de la taille des cristallites	16
I.4.6. Les applications du TiO ₂	16
I.4.6.1. Systèmes photocatalytiques	16
I.4.6.2. Les phénomènes "super-hydrophilie"	19
I.4.6.3. Les guide d'ondes	19
I.4.6.4. Les cellules électrochromes	20
I.4.6.5. Les cellules solaires à colorant	22
Références bibliographiques	24

Chapitre2 : Méthodes de synthèse de dioxyde de titane (TiO₂)

II.1. Procédés mis en œuvre dans l'industrie	29
II.1.1. Procédé à l'acide sulfurique	29
II.1.2. Procédé au chlore	30
II.2. Procédés utilisés au laboratoire	32
II.2.1. Méthodes d'élaboration par voie sèche	32
II.2.1.1. Synthèse par déposition physique en phase vapeur (PVD)	32
II.2.1.2. Synthèse par déposition chimique en phase vapeur (CVD)	33
II.2.2. Synthèse par voie mécanique	33
II.2.3. Méthodes d'élaboration par voie humide	33
II.2.4. La pyrolyse	33
II.2.5. La technique sol-gel	34
II.2.5.1. Principe de la méthode sol gel	34
II.2.5.2. Le précurseur	36
II.2.5.3. Mécanismes réactionnels	37
II.2.5.4. Hydrolyse	37

II.2.5.5. Polymérisation	39
II.2.5.6. Polycondensation	39
II.2.5.6.1. Alcoolation	39
II.2.5.6.2. Oxolation	40
II.2.5.7. Polymérisation par coordination	40
II.2.5.7.1. Alcoolation	41
II.2.5.7.2. Olation	41
II.2.6. Stabilisation du sol	41
II.2.7. La transition sol-gel	42
II.2.8. Paramètres influençant le procédé sol-gel	42
II.2.8.1. Effet de l'atome métallique	42
II.2.8.2. Effet du catalyseur	43
II.2.8.3. Effet de solvant	43
II.2.8.4. Effet de la température de procédé	43
II.2.8.5. Effet de séchage	44
II.2.8.6. Effet de la température de calcination	44
II.3. Séchages des gels	44
II.3.1. Séchage conventionnel	45
II.3.2. Séchage supercritiques	45
II.4. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	46
II.5. Les applications de la technique sol gel	47
II.6. Traitement thermique	48
Références bibliographiques	49

Chapitre 3 : Activité photocatalytique de TiO₂

III.1. Activité photocatalytique du TiO ₂	52
III.2. Mécanisme de photocatalyse	53
III.3. Paramètres influençant l'activité photocatalytique	60
III.3.1. Influence de la cristallinité du catalyseur	60
III.3.2. Influence du traitement thermique	61
III.3.3. Influence du rapport précurseur/agent structurant	61
III.3.4. Catalyseur en suspension - catalyseur supporté	61
Références bibliographiques	63

Chapitre 4: Méthodes de caractérisation de TiO₂

IV.1. Diffraction des rayons X (DRX)	66
IV.1.1. Principe de la méthode	66
IV.1.2. Evaluation de la taille des cristallites	68
IV.2. Spectroscopie Raman	69
IV.2.1. Principe de la spectroscopie Raman	69
IV.2.2. Modes de vibrations de TiO ₂ anatase et rutile en spectroscopie Raman	71
IV.2.3. Etude de TiO ₂ anatase par spectroscopie Raman dans la littérature	72
IV.2.4. Effet de la taille des nanocristaux sur le spectre Raman	73
IV.2.5. Effets de la non-stœchiométrie sur la bande E _{g(ref)}	73
IV.3. Spectroscopie infrarouge	74
IV.3.1. Nombre de vibrations d'un cristal	74

IV.3.2. Types de vibration	75
V.3.3. Principe de la méthode	76
IV.3.4. Conditions expérimentales	76
IV.4. Spectroscopie UV-Visible	76
IV.5. Microscopie électronique en transmission (MET)	78
IV.6. Testes photocatalytique	79
IV.6.1. Acivité photocatalytique	79
Références bibliographiques	81

Chapitre 5: Partie expérimentale

V.1. Introduction	84
V.2. Définition des produits utilisés	84
V.2.1. Tétraisopropoxyde de titane ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)	84
V.2.2. Hydroxyde de tétra méthyl ammonium ($C_4H_{13}NO$)	85
V.2.3. 2-isopropanol	86
V.3. Protocole expérimental	86
V.3.1. Préparation de solution colloïdale	88
V.3.2. Préparation de la poudre de TiO_2	90
V.3.3. Traitement thermique des échantillons	91
V.3.4. Préparation de films de TiO_2	94
V.4. Caractérisation de la poudre de TiO_2	94
V.4.1. Par diffraction des rayons X	94
V.4.2. Spectroscopie Raman	95
V.4.3. Spectroscopie infrarouge	95
V.4.4. Le microscope électronique en transmission	95
V.4.5. Spectroscopie Uv-visible	96
V.4.6. L'activité photocatalytique des différents films	96
Références bibliographiques	98

Chapitre 6: Résultats et discussions

VI.1. Technique de caractérisation par diffraction des rayons X	99
VI.2. Spectroscopie Raman	102
VI.3. Spectroscopie infrarouge	106
VI.4. Le microscope électronique en transmission	109
VI.5. Spectroscopie Uv-visible	112
VI.6 Acivité photocatalytique	121
Références bibliographiques	126

Conclusion générale	129
----------------------------	-----

Perspectives	130
---------------------	-----

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.1 : (a) maille élémentaire de TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge). (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile	08
Figure I.2 : (a) maille élémentaire de TiO ₂ anatase (Ti en bleu, O en rouge). (b) Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase	09
Figure I.3 : maille élémentaire de TiO ₂ brookite (Ti en vert, O en rouge).	11
Figure I.4: Réflectance du dioxyde de titane.	14
Figure I.5 : Evolution de l'enthalpie de l'anatase (noir), du rutile (brun) et de la brookite (rouge) 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	15
Figure I.6 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.	18
Figure I.7: Schéma d'une fibre optique (a), un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).	20
Figure I.8: Schéma d'un dispositif électrochromes.	21
Figure I.9: Schéma de la cellule solaire à colorant.	23

Chapitre 2

Figure II.1: Procédés au sulfate pour la fabrication industrielle de TiO ₂	29
Figure II.2 : Procédé au chlore pour la fabrication industrielle de TiO ₂	31
Figure II.3 : Schéma la méthode de pyrolyse	34
Figure II.4 : Schéma général du procédé sol –gel	36
Figure II.5: Mécanisme de la réaction d'hydrolyse	38
Figure II.6 : Mécanisme réactionnel d'alcoxolation	39
Figure II.7 : Mécanisme réactionnelle d'oxolations	40
Figure II.8 : Le principe de séchage conventionnel	45

Chapitre 3

Figure III.1 : schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO ₂ anatase	54
Figure III.2 : voies de recombinaisons des paires électron-trou	56

Figure III.3: Principe de la séparation des porteurs de charge induite par la formation d'une diode Schottky. 60

Chapitre 4

Figure IV.1: Principe de diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) 66

Figure IV.2: Principe de fonctionnement d'un diffractomètre. 68

Figure IV.3 : Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle 70

Figure IV.4: Spectres Raman de TiO₂ rutile et TiO₂ anatase 71

Figure IV-5 : vibration d'allongement 75

Figure IV-6 fréquences de déformation angulaire 75

Figure IV.7: Schéma d'un MET avec ses analyseurs chimiques EDX et spectromètre de pertes d'énergie des électrons et leur principe 79

Chapitre 5

Figure V.1. Schéma de la structure moléculaire du TTIP 84

Figure V.2. Structure moléculaire du TAMOH. 85

Figure V.3 : Synthèse de TiO₂ par la méthode sol gel. 87

Figure V.4 : formation d'une solution colloïdale. 88

Figure V.5: montage pour élimination d'alcool 89

Figure V.6: Montage expérimentale après élimination de l'alcool 90

Figure V.7: Four utilisé pour le traitement thermique 91

Figure V.8: les deux types de matériaux avant traitement thermique 92

Figure V.9: les deux types de matériaux après traitement thermique 93

Chapitre 6

Figure VI.1: Diffraction des Rayons X : A) 200°C, B) 300°C, C) 400°C, D) 500°C et E) 550°C. Ti/TMAOH=2/1 100

Figure VI.2: Diffraction des Rayons X: A) 200°C, B) 300°C, C) 400°C, D) 500°C et E) 550°C. Ti/TMAOH=2/2. 100

Figure VI.3 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température et du rapport Ti/TMAOH. 102

Figure VI.4: Spectres Raman de la poudre: A) poudre séchée à l'air, B) traitée à 200 °C, 103

C) calcinée à 300°C.

Figure VI.5: Spectre Raman de matériau brut: A) Ti/TMAOH=2/1, B) Ti/TMAOH=2/2.	104
Figure VI.6: Spectres Raman du matériau recuit à: A) 400 °C, B) 500 °C, C) 550°C.	105
Figure VI.7: Spectres FTIR du matériau Ti/TMAOH=2/1 recuit à: A) température ambiante, B) 100°C, C) 300°C, D) 400°C.	106
Figure VI.8: Spectres FTIR du matériau Ti/TMAOH=2/2 recuit à: A) température ambiante, B) 100°C, C) 300°C, D) 400°C.	107
Figure VI.9: Illustre la présence de carbone dans un échantillon traité à 500°C.	110
Figure VI.10: Nanoparticules de TiO ₂ monodispersées.	111
Figure VI.11: Montre un joint de grains et l'espace interréticulaire "d".	112
Figure VI.12: calcul de la bande interdite en mode absorbance.	113
Figure VI.13: Estimation de la bande interdite par la méthode de Kubelka-Munk	114
Figure VI.14: Spectres UV-Vis de films TiO ₂ chauffés à différentes températures	116
Figure VI.15: Evolution de la bande interdite d'un film mince en fonction de la température: A) 350°C ; B) 400°C ; 450°C ; 500°C.	118
Figure VI.16: Evolution de la bande interdite d'un film "épais" en fonction de la température: A) 350°C ; B) 400°C ; 450°C ; 500°C.	119
Figure VI.17: variation des bandes interdites d'un film mince et celle d'un film épais en fonction de la température.	120
Figure VI. 18: Photodégradation de (MB) sur le film mince (Ti/TMAOH = 2/2) en fonction du temps d'irradiation et à différentes températures.	122
Figure VI.19: Photodégradation de (MB) sur le film épais (Ti/TMAOH = 2/2) en fonction du temps d'irradiation et à différentes températures.	124
Figure VI.20: Photodégradation de (MB): comparaison entre A) film mince, B) film épais, recuit à 350°C.	125

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1 : caractéristique de dioxyde de titane	05
Tableau I.2: Quelques propriétés de rutile	07
Tableau I.3 : Quelques propriétés de la phase d'anatase.	09
Tableau I.4 : Quelques propriétés de brookite.	11
Tableau I.5 : Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du TiO_2	12

Chapitre 5

Tableau V.1. Propriétés physiques du précurseur TTIP	84
Tableau V.2. Propriétés physiques et chimiques du précurseur TAMOH	85
Tableau V.3. Propriétés physiques de 2-isopropanol.	86

Chapitre 6

Tableau VI.1: données nécessaire pour le calcul de la taille des cristallites.	101
--	-----

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Le dioxyde de titane (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 TiO_2 est préparé par deux méthodes: le procédé au sulfate [1] et le procédé au chlore (élimination du fer par traitement avec l'acide chlorhydrique) [2]. En 1795, la présence de 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. La première grande quantité de métal titanique pur a été produite en 1910. L'exploitation commerciale du TiO_2 débuta en 1919. À la fin des années 1930; 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 la caractérisation de dioxyde de titane TiO_2 est considérable, il montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques.

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous trois formes cristallographiques: anatase d'indice de réfraction 2,5 ; rutile d'indice 2,75 et brookite. 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 1980 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'ultraviolet (290-380 nm) et 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 une importance particulière 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/isolent/semi-conducteur [9], cellules solaires [10], systèmes photocatalytiques [11] et systèmes électrochromes [12].

Les utilisations de TiO_2 sont très diversifiées, allant de l'industrie des peintures, des encres d'imprimerie, des céramiques, des réfractaires, des caoutchoucs, des papiers, des

textiles et des 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 dans la haute technologie.

Plusieurs méthodes ont été développées pour préparer le TiO_2 sous plusieurs formes, parmi lesquelles: 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 les matériaux sous plusieurs formes (monolithes, couches minces et oxydes). Les avantages de ce procédé le rendent très populaire (**coût, facilité de mise en œuvre, bon contrôle du procédé,...etc**). 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 et la mise en œuvre des matériaux amorphes et cristallisés. Cette thèse est organisée comme suit:

- Après une introduction générale, le présent manuscrit est structuré en six chapitres.
- Le chapitre 1: explore les différentes structures cristallines, les propriétés, les caractéristiques ; ainsi que applications industrielles de TiO_2 .
- Dans le chapitre 2 nous présentons les différentes méthodes fréquemment employées pour la fabrication de dioxyde de TiO_2 à l'échelle industrielle et au sein de laboratoire.
- Le chapitre 3 est consacré à l'activité photocatalytique de dioxyde de titane
- Le chapitre 4 est réservé à la présentation de différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.
- Le chapitre 5: illustre la partie expérimentale, il détaille les étapes de synthèse et la caractérisation utilisée durant ce travail.
- Le chapitre 6: détaille les résultats issus de cette étude ainsi que leurs discussions.

En fin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] W. B. Allan, L. G. Bousquet, "Titanium dioxide". Brevet US 2182420 (1939).
- [2] D. S. Bull, *Paint & Resin*, 52(1) (1982) 15-20.
- [3] S. Sato, "Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region". *Chem. Phys. Lett.* vol. 123, issues 1-2 (1986) 126-128.
- [4] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, "Visible-light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides". *Science*, vol. 293, issue 5528 (2001) 269-271.
- [5] N. Serpone, "Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion and cation doping of titanium dioxide in second generation photocatalysts?" *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24287-24293.
- [6] S.H. Jeong, J. K. Kim, S. H. Shim, B. T. Lee, "Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to antireflection coating". *Vacuum*, vol. 76, issue 4 (2004) 507-515.
- [7] Z. Jiwei, Y. Tao, Z. Liangying, Y. Xi, "Optical waveguiding properties of TiO₂-SiO₂ composite films prepared by the sol-gel process". *Ceram. Int.* vol. 25, issue 7 (1999) 667-670.
- [8] K. M. Chen, A. W. Sparks, H. C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, L. C. Kimerling, "SiO₂/TiO₂ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol gel method". *Appl. Phys. Lett.* Vol.75, issue 24 (1999) 3805-3807.
- [9] C. Byun, Y. Kim, W. j. Lee, B. W. Lee, "Effect of a TiO₂ buffer layer on the C–V properties of Pt/PbTiO₃/TiO₂/Si Structure". *Jpn J. Appl. Phys.* vol. 36, part 1, issue 9A (1997) 5588-5589.
- [10] L Kavan, M Grätzel, "Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis". *Electrochimica Acta*, vol. 40, issue 5 (1995) 643-652.
- [11] [11] L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Justin & C. Pommier, "A semi continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts". *Materials Research Bulletin*, vol. 36, issues 5-6 (2001) 811-825.
- [12] J. Rancourt, *Optical Thin Films, User's Handbook*, Mac Graw-Hill, New York, (1987).

Chapitre 1

Chapitre 1

Généralités sur l'oxyde de titane

Généralités sur l'oxyde de titane

I.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'oxyde de titane ainsi que ses propriétés structurale et physique avec quelques caractéristiques atomiques, optiques et électriques. Le chapitre donne aussi un aperçu sur les domaines d'applications de l'oxyde de titane.

I.2. Présentation du TiO₂

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 [1]. Ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité lui permettent d'être employé dans les crèmes solaires comme un écran pour la protection contre les rayonnements ultraviolets [2].

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stoechiométrique, le TiO₂ se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur [3].

Il est envisagé d'utiliser le TiO₂ dans le domaine de l'électronique transparent, 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 visible et du proche infrarouge. Cela ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet [4], en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV.

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques générales de dioxyde de titane

Nom	Dioxyde de titane		
Apparence	Solide blanc		
Odeur	Inodore		
Propriétés Physico-Chimiques			
Formule brute	TiO ₂		
Masse molaire	79,890 g/mol		
Masse volumique	3,9 à 4,3 g /cm ³		
Solubilité	Insoluble dans l'eau/solvants organiques		
T. de fusion	1855°C		
T. d'ébullition	2755°C		
Stabilité	Très stable		
Combustible	Non combustible		
inflammabilité	Non inflammable		
Cristallographie			
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Densité	4,27	3,89	4,12

Tableau I.1: Caractéristiques de dioxyde de titane [5]

I.3. Les polymorphes 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, d'autres formes ont été observées [6]: la hollandite (TiO₂ (H)), le TiO₂(B), la ramsdellite (TiO₂(R)), la columbite (TiO₂-II) [7]; la baddeleyite (TiO₂-III), la cotunnite (C-TiO₂) [8].

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 réalisés.

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 à transmission [9]. Les systèmes cristallins anatase et rutile sont dits tétraogonaux ou quadratiques.

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 : (Ti^{4+}) = 74 pm et rayon : (O^{2-}) = 126 pm.

I.3.1. La structure rutile

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétraogonale 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 arêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (figure I.1) [10].

C'est la forme la plus dense de dioxyde de titane. Elle est stable à hautes températures et hautes pressions [11]. Lorsqu'elle est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Dans certaines conditions: des défauts ponctuels se présentent soit sous forme d'ions de titane interstitiels, soit sous forme de lacunes d'oxygène; ce qui le rend un oxyde semi-conducteur de type n [12].

Le tableau I.2 résume les caractéristiques de rutile:

Paramètres de maille (Å)	a=b= 4,587 et c= 2,954
Densité	4,20 à 5,60
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	6 à 6,5
Coordinance: Z	2
Capacité calorifique Cp (J/Kg.K)	18225
Conductivité thermique (W/mK)	2,5 à 5
T. fusion (°C)	1830 à 1850

Tableau I.2: Quelques propriétés de la phase rutile [13].

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [14]:

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

La maille de TiO₂ rutile:

Vérifions que la répartition des atomes donnés par la figure I.1 (a) correspond bien à la formule TiO₂.

Pour Ti⁴⁺

Nous avons 8 cations de Ti⁴⁺ pour 8 sommets partagés par 8 mailles. Chaque cation compte donc pour 1/8; soit $8 \times 1/8 = 1$.

Le cation central n'est pas partagé, il compte pour 1 ; soit $1 \times 1 = 1$.

En sommant, nous obtenons 2, d'où la présence de 2 Ti⁴⁺ par maille.

Pour O^{2-}

Les quatre anions (O^{2-}) situés sur les faces appartiennent à 2 mailles, ils comptent pour 1/2; soit $4 \times 1/2 = 2$.

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

-La somme est 4, il y a 4 (O^{2-}) par maille, soit deux fois plus que le (Ti^{4+}).

La répartition des atomes est donc cohérente avec la formule TiO_2 , il y a une électroneutralité.

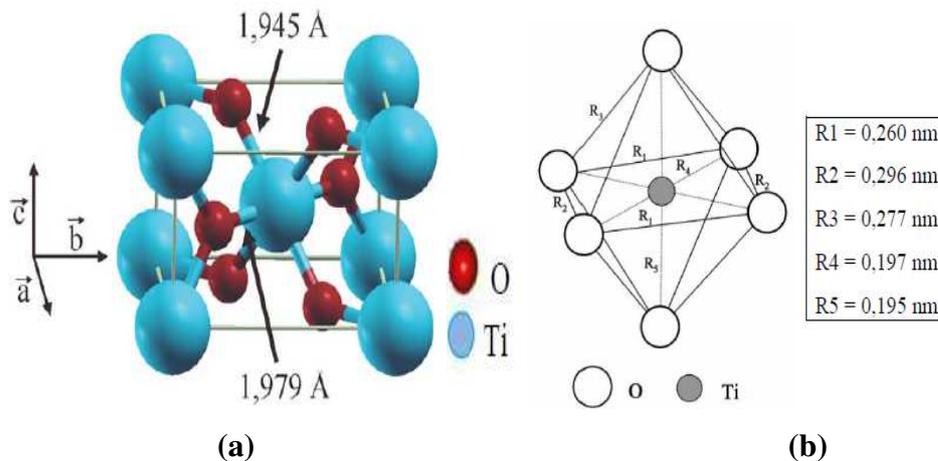


Figure I.1: (a) maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge); (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [15].

I.3.2. La structure anatase

La maille élémentaire est également tétragonale, mais sa structure est plus complexe que celle de rutile [16]. 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 [17].

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 [18]. 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 [19].

L'anatase partage presque les mêmes propriétés avec le rutile tel que la dureté et la densité. De plus on peut aussi le considérer comme un semi conducteur de type n [20].

Le tableau I.3 regroupe quelques propriétés de l'anatase [21]:

Paramètres de maille (Å°)	$a=b= 3,782$ et $c= 9,502$
Densité	3,20 à 5,60
Masse molaire (g.mol^{-1})	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6
Coordinance: Z	4
Liaison Ti-O (en Å°)	1,933à 1,978

Tableau I.3: Quelques propriétés de la phase anatase.

La figure I-2 présente la maille élémentaire de TiO_2 anatase.

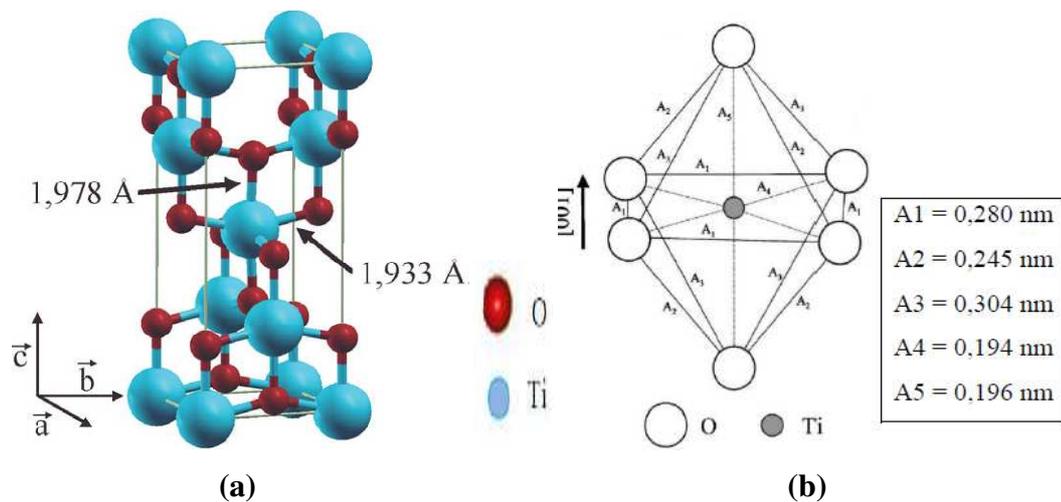


Figure I.2: (a) maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en bleu, O en rouge); (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [22].

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [23]:

Couleur: brune à la noire, également jaune et bleu.

- **Transparence:** sombre.

- **Indice de réfraction:** 2.57 lui donne une étincelle plus grande que le diamant (2.42).

La maille de TiO₂ anatase:**Pour Ti⁴⁺**

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 Ti⁴⁺ par maille.

Pour O²⁻

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

On compte 8 anions sur les faces, répartissent 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 O²⁻ par maille, ce qui correspond au double du nombre de Ti⁴⁺.

I.3.3. La structure de la brookite

La brookite cristallise dans le système 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 rutile. Dans la nature le rutile est le plus répandu, tandis que le brookite est peu abondant.

Contrairement aux deux phases précédentes, les travaux concernant la préparation de brookite pure et l'étude de ses propriétés sont limités [25]. La brookite est une phase métastable. Elle est difficile de l'obtenir pure dans les conditions de laboratoire; mais il est possible de la trouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile [26].

On peut citer quelques propriétés de cette structure dans le tableau I.4:

Paramètres de maille (Å°)	a=5,4558; b= 9,1819 c= 5,1429
Densité	4,17
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6
Coordinance	4
Liaison Ti-O (en Å°)	1,9
Indice de réfraction	2,586
T. fusion (°C)	1825

Tableau I.4: Quelques propriétés de la phase brookite[27].

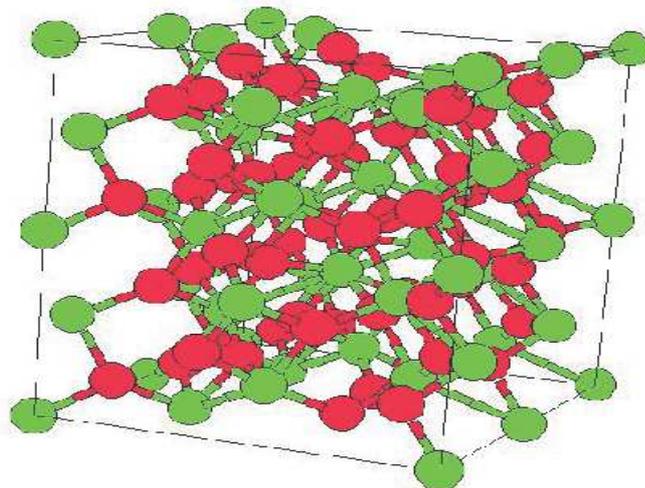


Figure I.3: Maille élémentaire de TiO₂ brookite (Ti en vert, O en rouge).

Cette structure possède les caractéristiques suivantes [28]:

- **Couleur:** brun foncé ou noir verdâtre.
- **Transparence:** sombre.

I.4. Les Propriétés structurales de dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi conducteur qui existe dans la nature sous plusieurs formes cristallographiques (11 variétés); les plus étudiées sont le rutile (R-TiO₂), l'anatase (A-TiO₂) et la brookite (B-TiO₂) [29].

Pour chaque structure le titane est en coordinance octaédrique. Dans le rutile: les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact déformé.

Dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures les cations Ti⁴⁺ occupent les moitiés des sites octaédriques. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La brookite a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes [30].

Le tableau ci-dessous résume quelques données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite de TiO₂.

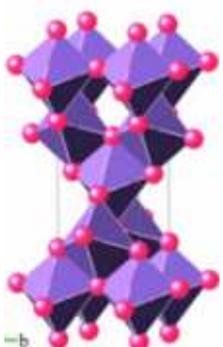
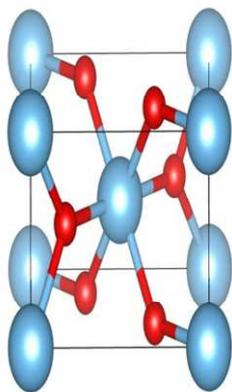
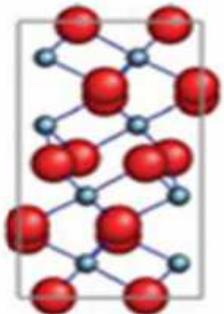
	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraogonale	Tétraogonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I 41/a md	P 42/m nm	Pbca
Paramètre de maille	a= 3,7852, c=9,5139	a=4,5930, c=2,9590	A=5,4558, b=9,1819, c=5,1429
Maille élémentaire			

Tableau I.5: Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du TiO₂ [30].

I.4.1. Les propriétés photocatalytique du TiO₂

L'anatase est la phase la plus photocatalytique parce que la différence entre les structures de l'anatase et le rutile entraîne différentes propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile se lie moins à l'oxygène; ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique de rutile est plus faible que celle de l'anatase [31].

Les largeurs de la bande interdite de dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont respectivement de 3,2 et 3 eV [32].

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

$$\lambda \geq \frac{h.c}{\Delta E} \quad (\text{I.1})$$

h: constante de Planck = 6,6256 10⁻³⁴ J.S.photon⁻¹

c: vitesse de la lumière dans le vide = 299 792 458 m.s⁻¹

ΔE: énergie (en J. photon⁻¹)

λ: longueur d'onde (en m)

Le TiO₂ absorbe donc à des longueurs d'onde inférieures à 385 et 410 nm respectivement pour les formes anatase et rutile.

I.4.2. Propriétés structurales et thermodynamiques

Le TiO₂ fait partie de la famille des oxydes de métaux de transition [33]. 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 industrielles et technique de TiO₂. 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 [34]. 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 [35].

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_2 se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band gap). Les bandes interdites de rutile, d'anatase et de la brookite sont: 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement [36]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondantes à des photons se situent dans le domaine de l'ultraviolet.

I.4.4. Propriétés pigmentaires

La principale utilisation de 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, des bâtiments et dans la papeterie.

Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de 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 μm .

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

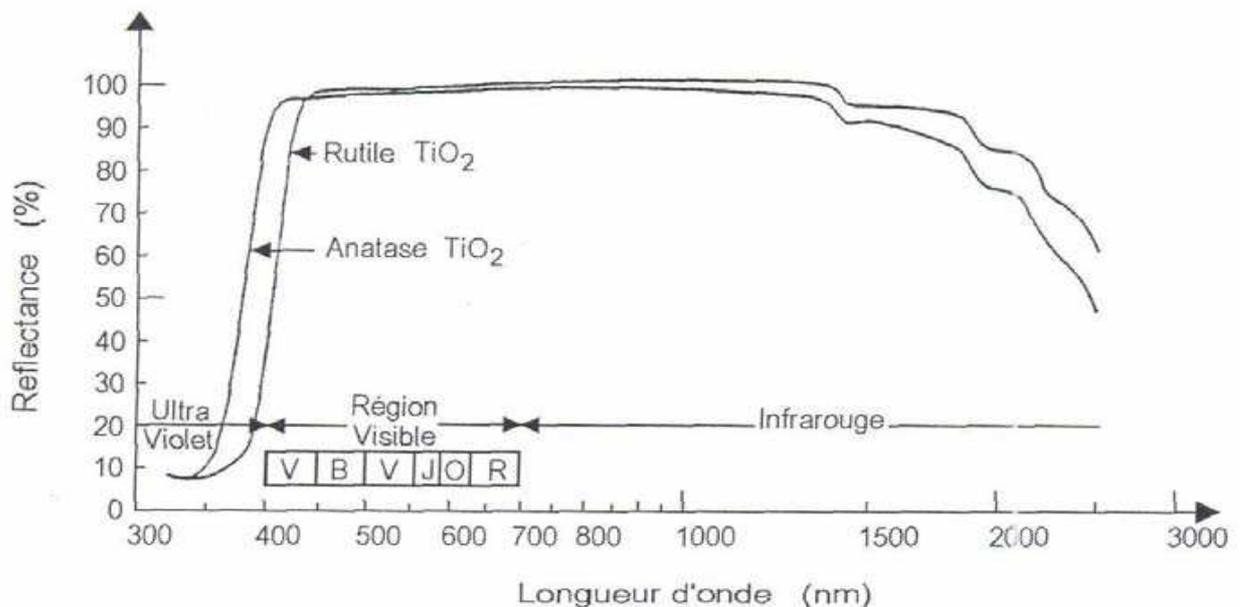


Figure 4: Réflectance de dioxyde de titane

I.4.5.1. Stabilité des phases cristallines

De 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.

Zhu et al [36] ont identifié les domaines de stabilité des trois variétés anatase, rutile et brookite élaborées par voie 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 [37] 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 Sarantopoulos [38], 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 [39, 40]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches. Banfield et al [41] ont montré que pour des nanocristaux 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).

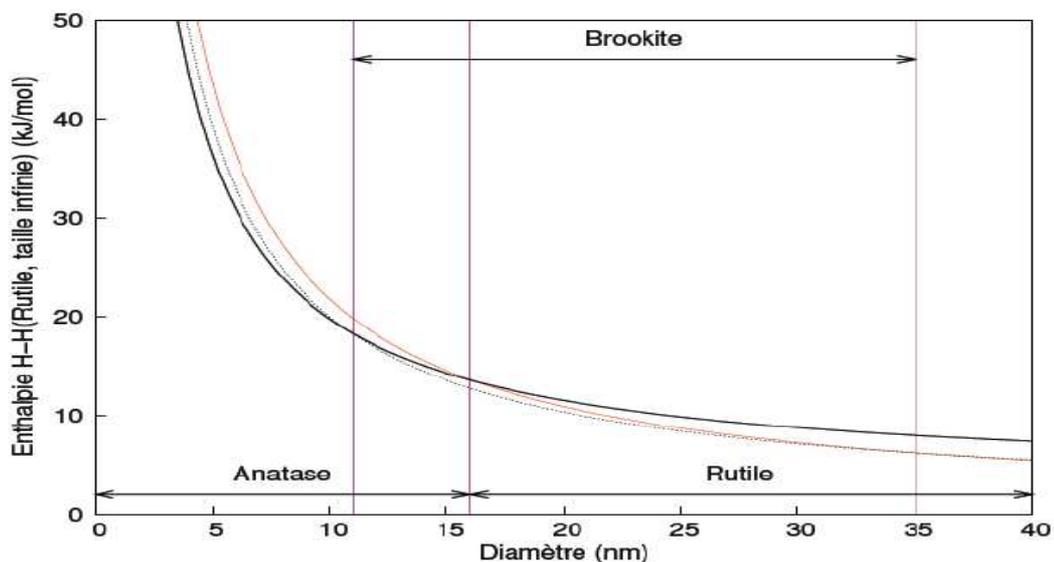


Figure I.5: Evolution de l'enthalpie de l'anatase (noir), du rutile (brun) et de la brookite (rouge) en fonction de la taille des nanocristaux [39]*.

* 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

I.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 et 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 [42]. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important.

Kim et al [43] 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. Gibb et al [44] 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 (TiO₂ élaboré par un précurseur organométallique).

I.4.6. Les applications du TiO₂

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.4.6.1. Systèmes photocatalytiques

Après les travaux de Fujishima et Honda [45], durant les années 1970, sur le comportement photo-électrochimique d'oxydes métalliques à large bande interdite et les travaux de Frank et Bard [46] 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 attractif, avec le souci grandissant de la protection de l'environnement, plus particulièrement l'eau et l'air.

Les deux structures de TiO_2 (anatase et rutile) sont utilisés dans la photocatalyse hétérogène car ils sont très stables, non toxiques, efficaces, peu coûteux et ne libèrent pas de métaux lourds, ce qui permet leur 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 [46] et la purification des effluents liquides et gazeux [47, 48]. 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^-/h^+) à la surface de semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique où ces paires réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO_2 .

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 qui permet l'initiation des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives comme les groupes hydroxyles et les super oxydes [49, 50]. 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 qui ont lieu durant l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, en l'occurrence TiO_2 .

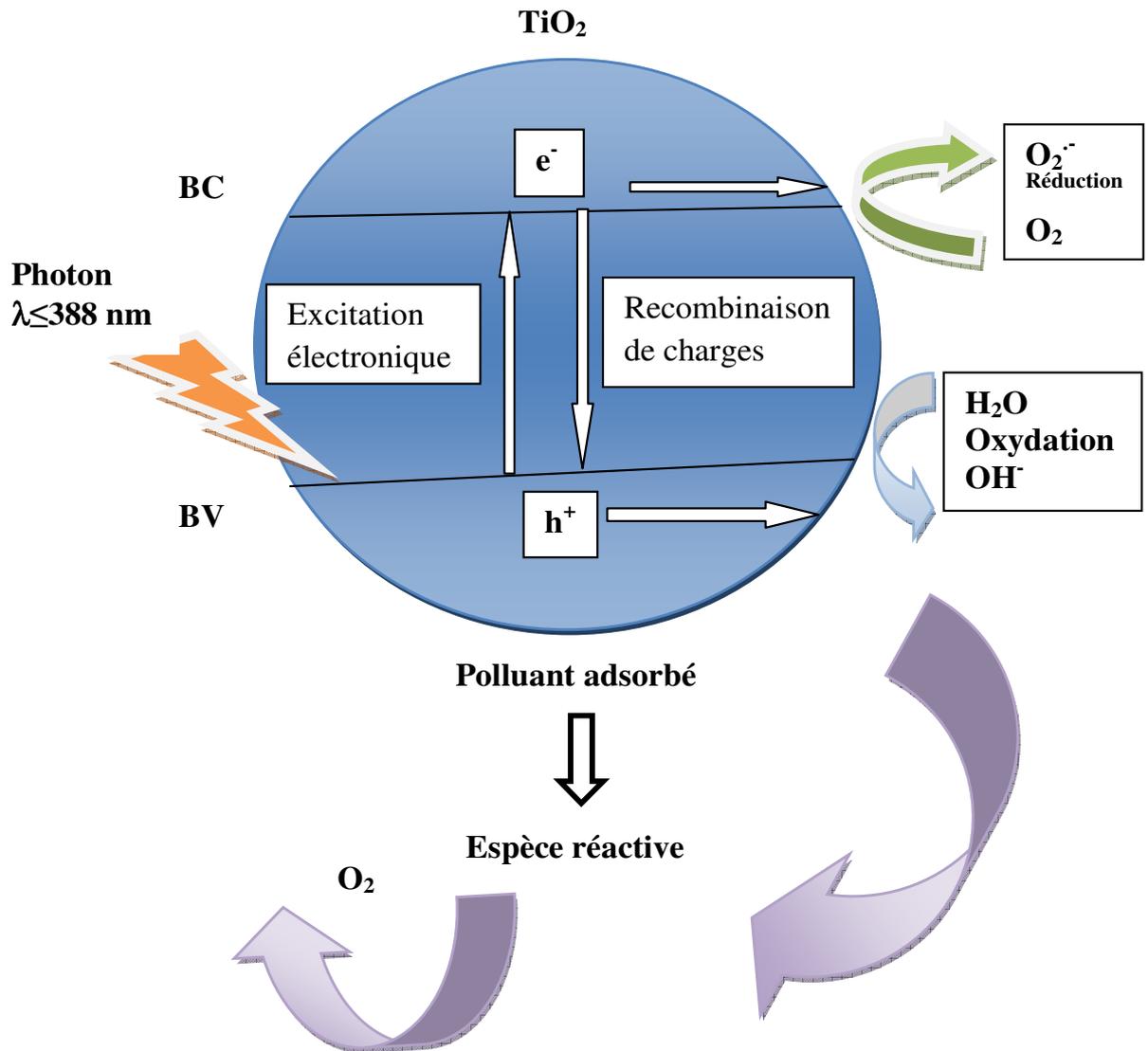


Figure I.6: Création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase reste 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 rutile [51]. D'autres ont suggéré que la taille de grains de l'anatase est petite par rapport au rutile, donc une surface spécifique grande [52]. D'autres études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [53].

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 TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible [54].

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 de photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides, car l'utilisation du TiO₂ en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs: la séparation de catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO₂. En effet, le coût induit par la séparation et la filtration rend le procédé difficilement rentable à grande échelle.

I.4.6.2. Les phénomènes "superhydrophilie"

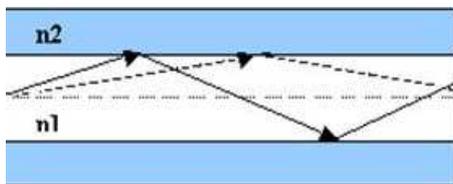
Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur TiO₂. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface de TiO₂ est exposée à un rayonnement ultraviolet, 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 [55] interprètent le phénomène par la rugosité de surface, car cela induit 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 [56] 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 Ti⁺⁴ à l'état Ti⁺³ [57].

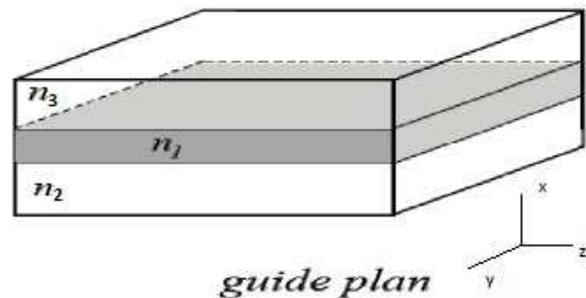
Dans certaines conditions, on peut améliorer le phénomène "super-hydrophilie" par l'exploitation de ces paramètres et en même temps sans oublier l'effet photocatalytique et les groupes hydroxyles (sous illumination ultraviolette) et surtout les dopants.

I.4.6.3. Les guide d'ondes

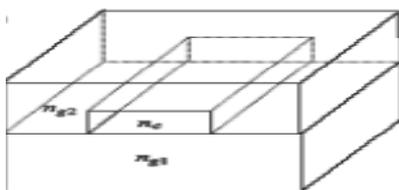
La fabrication de guides d'ondes actifs constitue l'un des plus grands champs d'application. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons. Par exemple, dans une 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).



a



b



c

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

I.4.6.4. 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'être humain 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 [58] 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)

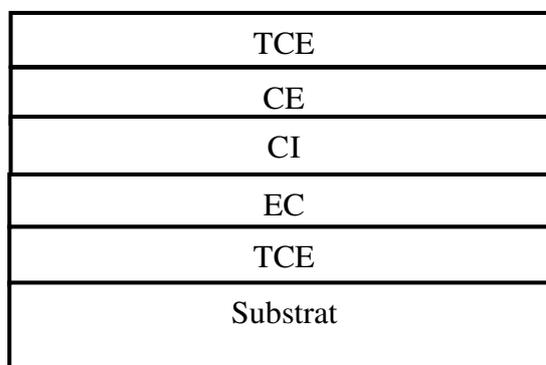


Figure I.8: Schéma d'un dispositif électrochromes.

TCE: électrode conductrice.

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

CI: conducteur ionique, isolant électronique.

EC: couche électrochrôme, à conduction mixte (électronique et ionique), à base d'un oxyde métallique comme le TiO_2 .

TCE: 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 (Li^+ , H^+ ou 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 de paramètres suivants [59]: le nombre des sites d'insertions actifs, l'épaisseur du film (électrode), la porosité de matériau, la taille des grains, la nature de la phase (l'anatase pour le 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.4.6.5. Les cellules solaires à colorant

Depuis les travaux de Grätzel en 1980 [60], 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 [61]. 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 [62], peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein 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 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 [63].

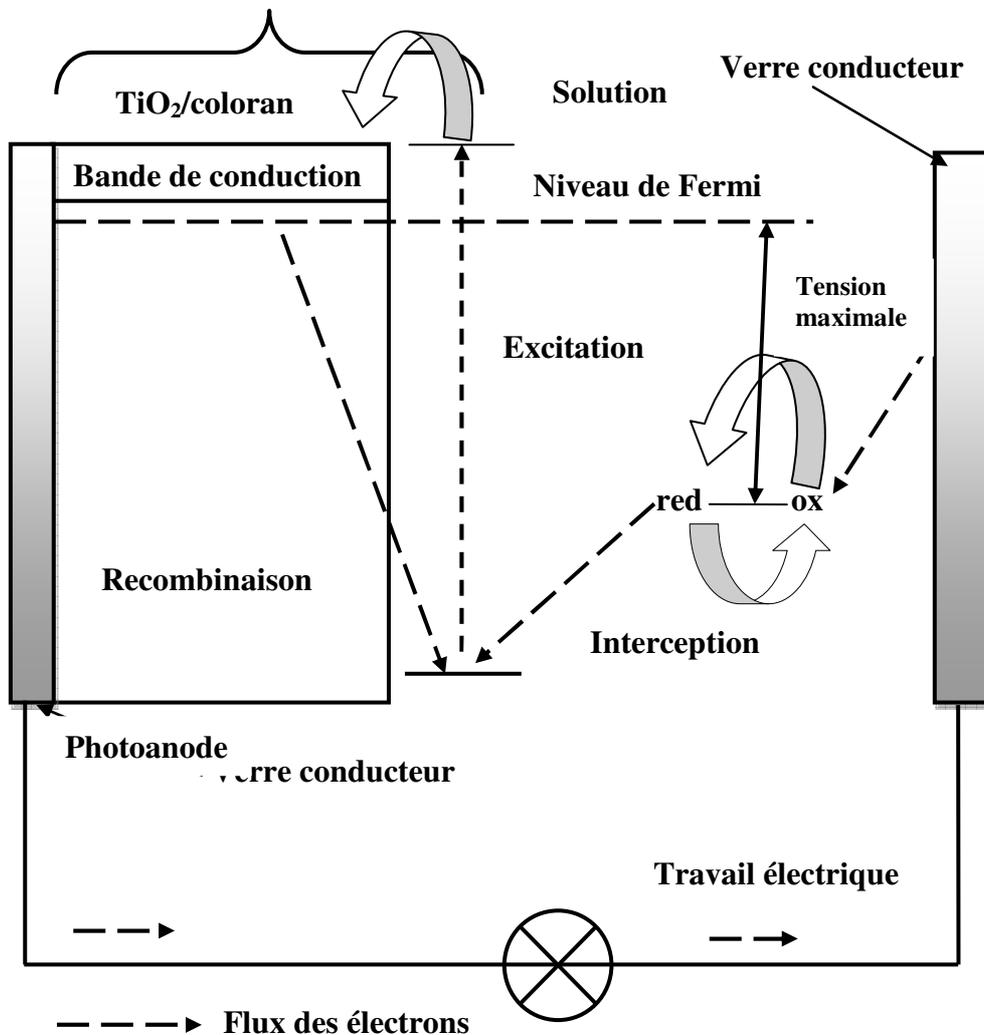


Figure I.9: Schéma de la cellule solaire à colorant.

I.4.7. Tests photocatalytique

I.4.7.1. Acivité photocatalytique

L'activité photocatalytique des films TiO_2 a été mise en évidence par la dégradation de bleu de méthylène (MB) sous irradiation du rayonnement ultraviolet.

La photocatalyse repose sur des mécanismes d'oxydoréduction photoinduits entraînant la dégradation de molécules organiques adsorbées à la surface d'un semi-conducteur.

La cinétique de décomposition photocatalytique de molécules en solution aqueuse obéit généralement à un mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood* modifié, afin de rendre compte des réactions qui auront lieu à l'interface entre le photocatalyseur solide et le liquide. Dans ces conditions, la vitesse de dégradation (r) d'une molécule organique s'écrit:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_c \frac{k_{ads} \cdot C}{(1+k_{ads} \cdot C)} \quad (I-2)$$

Où k_c est la constante cinétique de la réaction, K_{ads} est la constante d'adsorption du réactant, et C la concentration en réactant au temps t [64-66]. L'aptitude à la dégradation photocatalytique (activité photocatalytique) de différents matériaux peut être quantifiée à partir de la vitesse de dégradation d'une même molécule modèle.

Le suivi de décomposition photocatalytique du bleu de méthylène permet de déduire l'activité photocatalytique en se basant sur la relation I-2.

Etant donné la faible concentration en bleu de méthylène (BM) de la solution aqueuse utilisée lors de ce travail (0,053 mol/l), le terme $K_{ads} \cdot C$ est très inférieur à 1 et peut donc être négligé dans cette équation qui devient: $r = -\frac{dC}{dt} = k_c \cdot k_{ads} C = kC$ (I-3)

Où k : décrit une constante cinétique apparente du système. Par intégration de l'équation IV- 8, on obtient : $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t_{uv}$ (I-4).

Où C_0 représente la concentration en bleu de méthylène (BM) déduite d'une mesure de l'absorbance A_0 à 600 nm du premier spectre (après la période de maintien dans le noir), C est la concentration mesurée à partir de l'absorbance A après une exposition de durée t_{UV} .

L'équation précédente devient: $\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} = e^{(-k \cdot t_{uv})}$ (I-5)

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des généralités sur le TiO_2 , ses différentes phases cristallines, ses propriétés structurales, électronique, mécaniques, pigmentaire et photocatalytiques, ainsi que ses applications dans le domaine industriel.

La synthèse de n'importe quel matériau nécessite une étude théorique sur ses différentes propriétés. Un choix judicieux de l'usage final de matériau et la méthode de synthèse adéquate. Le choix de ces paramètres clés vont conduire à une synthèse plus rapide et permet également sa caractérisation totale.

Références bibliographiques

- [1] T. Bak, W. Li, J. Nowotny, A. Atanacio and J. Davis, "Photocatalytic Properties of TiO_2 : Evidence of the Key Rôle of Surface Active Sites in Water Oxidation". *J. Phys. Chem. A*, 119 (36) 2015, 9465-9473.
- [2] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*; Ed. Butterworth-Heinemann (1984)
- [3] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects". *J.P.N. J. Appl. Phys.* vol.44, N°12 (2005) 8269-8285.
- [4] E. Le Boulbar, E. Million, J. Mathias, C. Boulmer-Leborgne, M. Nistor, F.Gherendi, N.Sbaï, J. B. Quoirin, "Pure and Nb-doped $\text{TiO}_{1.5}$ films grown by pulsed laser deposition for transparent p–n homojunctions". *Applied Surface Science* 257 (12), (2011) 5380-5383.
- [5] L. Seminara, P. Convers, R. Monot, and W. Harbich, "Implantation of size-selected silver clusters into graphite. Linearity of implantation depth vs. scaled momentum". *Eur. Phys. J. D* 29, 49 (2004).
- [6] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582.
- [7] T. Feist, O. Davies, "The soft chemical synthesis of TiO_2 (B) from layered". *J. Solid State Chem.* 101 (1992) 275-295.
- [8] M. Mattesini, J. S. Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, "High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO_2 polymorph". *Phys. Rev. B*; 70 (2004) p.212101.
- [9] I. Nica, M. Stan, M. Popa, M. Chifiriuc, "Interaction of new developed TiO_2 based photocatalytic nanoparticles with pathogenic microorganisms and human dermal and pulmonary fibroblasts". *Int. J. Mol. Sci.* 18 (2), 249 (2017).
- [10] H. Kotake, J. Jia, S. Nakamura, T. Okajima, and Y. Shigesato, "Tailoring the crystal structure of TiO_2 thin films from the anatase to rutile phase". *J. Vac. Sci. Technol. A* 33(4), 2015
- [11] X. Xue, W. Ji, Z. Mao, H. Mao, Y. Wang, "Raman Investigation of Nanosized TiO_2 : Effect of Crystallite Size and Quantum Confinement". *J. Phys. Chem. C*, 116 (15) 2012, 8792-8797.
- [12] E. Muniz, M. Goes, J. Silva, J. Varela, E. Joanni, R. Parra, P. Bueno, "Synthesis and characterization of mesoporous TiO_2 nanostructured films prepared by a modified sol–gel method for application in dye solar cells". *Ceramics International* 37 (2011) 1017-1024

- [13] M. Selman, Z. Hassan, "Fabrication and characterization of metal–semiconductor–metal ultraviolet photodetector based on rutile TiO₂ nanorod". *Materials Research Bulletin*, 73 (2016) 29-37.
- [14] I. Athanassios, L. Vlassis, S. Thomas, S. Dimitrios, F. Polycarpou, R. Ioannis, P. George, K. Doohun, K. Julia, S. Patrik, "Self organized anodic TiO₂ nanotube arrays functionalized by iron oxide nanoparticles". *Chem. Mater.*, 21, N° 4, (2009) 662-672.
- [15] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, C. Lai, *IOP Conf. Mat, Sc.21*, 012002, 2011.
- [16] B. Lahcen, R. Benaissa and M. Francis, "Physicochemical Study of Photocatalytic Activity of TiO₂ Supported Palygorskite Clay Mineral". *International journal of photoenergy*, vol. 2013 (2013), Article ID 815473, 6 pages.
- [17] L. Kavan, M. Gratzel, S. Gilbert, C. Klemenz, H. Scheel, "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase". *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716-6723.
- [18] R. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, New York, (1968).
- [19] S. Vives, C. Meunier, "Influence of the synthesis route on sol–gel SiO₂–TiO₂ (1:1) xerogels and powders". *Ceramics International* 34 (2008) 37-44.
- [20] W. Zhang, Y. He, M. Zhang, Z. Yi, and Q. Chen, "Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 912-916.
- [21] O. Scanlon, W. Dunnill, J. Buckeridge, A. Shevlin, "Band alignment of rutile and anatase TiO₂". *Nat. Mater.* 12, (2013) 798-801.
- [22] Y. Lee, C. Hsu, H. Chen, *Applied Surface Science* (2008).
- [23] S. Mo and W. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite". *Phys. Rev. B* 51, 13023 (1995).
- [24] A. Di Paola, M. Bellardita and L. Palmisano, "Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst". *Catalysts* 3 (1), 2013, 36-73.
- [25] J. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, "Monodispersed Spherical Particles of Brookite-Type TiO₂: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Property". *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1358-1361.
- [26] Y. Hu, H. Tsai, C. Huand, "Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles". *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) p. 691-696.
- [27] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura, "Heating sol–gel template process for the growth of TiO₂ nanorods with rutile and anatase structure". *Appl. Surface Science* 238 (2004) 175-179.

- [28] I. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, "TiO₂ pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin coated film". *Mater. Lett.* 59 (2005) 3820-3823.
- [29] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch, T. Lanez, "Évaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocénitiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC70 par la spectroscopie d'impédance électrochimique". *Rev. Sci. Fond. Appl.* vol. 3 N° 2 (2011) 85-98.
- [30] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Bruneau and C. Sanchez, "Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry". *Langmuir*, 21(26) 2005,12362-12371.
- [31] N. Serpone, E. Pelizzetti "Photocatalysis: Fundamentals and Applications". Ed. Wiley Interscience: New York, p. 99, 1989.
- [32] 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.
- [33] N. Greenwood, A. Earnshaw "Chemistry of the Elements", 2^{ème} edition (1997).
- [34] Y. Hwu, Y. Yao, N. Cheng, C. Tung, H. Lin, "X-ray absorption of nanocrystal TiO₂". *Nanostruct. Mater.* vol 9, issues 1-8 (1997) 355-358.
- [35] X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang, "Thermoanalytical characteristic of nanocrystalline brookite-based titanium dioxide". *Nanostruct. Mater.* 1997 (8) 919-927.
- [36] X. Zhu, Q. Li, N. Ming and Z. Meng, "Origin of optical nonlinearity for PbO, TiO₂, K₂O and SiO₂ optical glasses". *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 867-869.
- [37] Y. Guo, Z. Xi-Wen, H. Gao-Rong, "Investigation of structure and properties of N-doped TiO₂ thin films grown by APCVD". *Materials Science and Engineering B*, 135 (2006) 83-87.
- [38] C. Sarantopoulos, E. Puzenat, C. Guillard, J. Herrmann, A. Gleizes, F. Maury, "Microfibrous TiO₂ supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification". *Appl. Catalysis B: Environmental*, Elsevier, vol. 91, issues 1-2 (2009) 225-233.
- [39] M. Grätzel, "Review dye-sensitized solar cells". *J. Photochem. & Photobio. C: Photochem. Rev.* 4 (2) 2003, 145-153.
- [40] A. Fujishima, K. Hashimoto, H. Watanabe "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications" BKC Inc. (Tokyo, Japan) (1997).
- [41] H. Zhang and J. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂". *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.

- [42] T. Hashimoto, H. Nasu, and K. Kamiya, "Ti³⁺-free multicomponent titanophosphate glasses as ecologically sustainable optical glasses". *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (8), 2006, 2521-2527.
- [43] C. Kim, I. Kwon, B. Moon, J. Jeong, B. Choi, J. Kim, H. Choi, S. Yi, D. Yoo, K. Hong, J. Park, H. Lee, "Synthesis and particle size effect on the phase transformation of nanocrystalline TiO₂". *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, issues 5-8 (2007) 1343-1346.
- [44] J. F. B. Amy A. Gribb, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂". *Am. Miner*, 82 (1997) 717-728.
- [45] A. Fujishima, K. Konda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, vol. 238, (1972) 37-38.
- [46] Y. Liu, H. Wang, Z. Wu, "Characterization of metal doped titanium dioxide and behaviors on photocatalytic oxidation of nitrogen oxides". *Journal of Environmental Sciences*, vol. 19, issue 12 (2007) 1505-1509.
- [47] M. Abou-Helal, W. Seeber, "Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst". *Applied Surface Science* 195, issues 1-4 (2002) 53-62.
- [48] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayril, "Mixed TiO₂-SiO₂ mesostructured thin films". *Thin Solid Films*, 495, issues 1-2 (2006) 252-256.
- [49] J. Yu , H. Yu , C. Ao , S. Lee , J. Yu , W. Ho, " Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe doped TiO₂ thin films". *Thin Solid Films*, 496, issue 2 (2006) 273-280.
- [50] W. Jiang, Y. Wang, L. Gu, "Influence of TiO₂ film on photocatalytic property of enamels". *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, issues 44-46 (2007) 4191-4194.
- [51] R. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. Lees, L. Palmisano, R. Tilley, "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts". *J. Solid State Chem.* vol. 92, issue 1 (1991) 178-190.
- [52] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, A. Miyashita, "Preparation of epitaxial TiO₂ films by PLD for photocatalyst applications". *Journal of Crystal Growth*, vols. 237-239, part 1(2002) 574-579.
- [53] Z. Luo, A. Poyraz, C. Kuo, R. Miao and S. Suib, "Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity". *Chem. Mater.* 27 (1) 2015, 6-17.
- [54] H. Shen , L. Mi , P. Xu , W. Shen, P. Wang, "Visible-light photocatalysis of nitrogen doped TiO₂ nanoparticulate films prepared by low-energy ion implantation". *Applied Surface Science*, 253, issue 17 (2007) 7024-7028.

- [55] S. Song, L. Jing, S. Li, H. Fu, Y. Luan, "Superhydrophilic anatase TiO₂ film with the micro and nanometer scale hierarchical surface structure". *Mater. Lett.* vol. 62, issue 20 (2008) 3503-3505.
- [56] M. Takeuchi, Y. Onozaki, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Kuji, "Photoinduced hydrophilicity of TiO₂ thin film modified by Ar ion beam irradiation". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 206 (2003) 259-263.
- [57] S. Sharma, D. Singh, K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. Jain, C. Sharma, "Sol-gel derived superhydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photocatalyst". *Applied Catalysis A: General*, 314 issue 1 (2006) 40-46.
- [58] A. Verma, A. Basu, A. Bakhshi, S. Agnihotry, "Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: Annealing effects". *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2285-2295.
- [59] F. Hussein, A. Halbus, H. Hassan and W. Hussein, "Photocatalytic degradation of bismarck brown G using irradiated ZnO in aqueous solutions". *E-J. Chem.* vol. 7, issue 2 (2010) 540-544.
- [60] B. O'Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, vol. 353 (1991) 737- 740.
- [61] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, "TiO₂ thin films as protective material for transparent conducting oxides used in Si thin film solar cells". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol 90, issue 17 (2006) 2867-2880.
- [62] B. Liu, X. Zhao, W. Luo, "The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye sensitized mesoporous TiO₂ solar cells". *Dyes and Pigments*, vol. 76, issue 2 (2008) 327-331.
- [63] X. Tang, J. Qian, Z. Wang, H. Wang, Q. Feng, G. Liua, "Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells". *Journal of colloid and interface science*, vol. 330, issue 2 (2009) 386-391.
- [64] U. Gaya, A. Abdullah, "P-doped titania xerogels as efficient Uu-visible photocatalysts". *J. Photochem and Photobio C: Photochem. Reviews*, vol. 9, Issue 1(2008) 1-12.

- [65] W. Hung, T. Chien, and C. Tseng, "Enhanced Photocatalytic Water Splitting by Plasmonic $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Cocatalyst under Visible Light Irradiation". *J. Phys. Chem. C*, 118 (24) 2014, 12676-12681.
- [66] M. Nischk, P. Mazierski, Z. Wei, K. Siuzdak, N. Kouame, E. Kowalska, H. Remita and A. Medynska, "Enhanced photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO_2 nanotubes arrays modified with Cu, AgCu and Bi nanoparticles obtained via radiolytic reduction". *Appl. Surf. Sci.* 30; 387 (2016) 89-102.

Chapitre 2

Chapitre 2

Méthodes de synthèse de dioxyde de titane (TiO_2)

Méthodes de synthèse de dioxyde de titane

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de TiO_2 , elles peuvent être classées dans deux grandes catégories: procédés utilisés dans l'industrie et d'autres pour la production de ce matériau en petite quantités comme dans les laboratoires par exemple.

II.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 (TiO_2 , Fe_2O_3) 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_2 , le second au tétrachlorure de titane TiCl_4 qui sert d'intermédiaire pour la fabrication de TiO_2 pigmentaire.

II.1.1. Procédé à l'acide sulfurique

Cette opération consiste à traiter le minerai de titane (ilménite) par l'acide sulfurique, dans le but d'éliminer le fer sous forme de sulfate insoluble. La figure II.1 représente le schéma de principe de ce procédé.

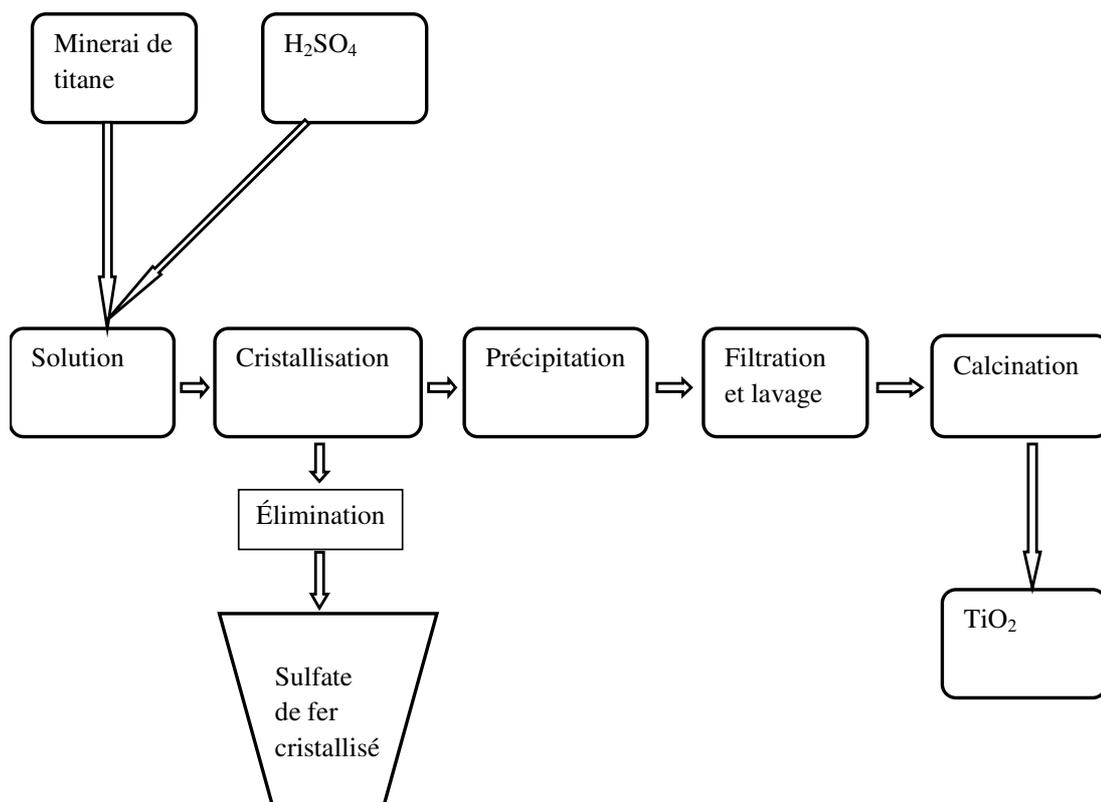
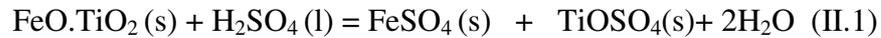


Figure II.1: Procédés au sulfate pour la fabrication industrielle de TiO_2

Le minerai de titane est attaqué à chaud par l'acide sulfurique concentré. Il se forme du sulfate de fer (II) et du sulfate de fer (III) ainsi que du sulfate de titanyle soluble dans l'eau.



¹ Pour simplifier, seul le sulfate de fer(II) est pris en compte dans l'écriture de l'équation de la réaction.

Après la réduction sulfate de fer(III) en sulfate de fer(II) insolubles dans l'eau et son élimination. Le sulfate de titanyle obtenu est dissous dans l'eau acidifiée après filtration. La solution de sulfate de titanyle est hydrolysée selon la réaction:



Le gel d'hydroxyde obtenu est lavé puis calciné; ensuite broyé jusqu'à l'obtention de la taille voulue. Selon la température de calcination choisie, on obtient soit de l'anatase, soit du rutil [1].

La consommation de l'acide sulfurique varie avec la nature du minerai employé, elle est entre 2,5 à 3 tonnes pour une tonne de produit fini.

Etant donné les quantités importantes d'acide sulfurique consommées, ce polluant se trouve dans l'air des unités de fabrication de cet oxyde. L'attaque du minerai s'effectue vers 190°C; compte tenu des propriétés oxydantes de cet acide à chaud, le SO₂ est également susceptible d'être présent dans les atmosphères des lieux de travail.

II.1.2. Procédé au chlore

Ce procédé a été développé dans les années 1950. Il produit de TiO₂ sous forme de rutil.

Il consiste à produire du tétrachlorure de titane par attaque au chlore du rutil naturel en présence de carbone, selon la réaction:



Le minerai de titane réagit avec le chlore gazeux, par carbochloration en lit fluidisé vers (800-1000°C), sous des conditions de réduction pour former du tétrachlorure de titane et des impuretés de chlorure métallique, qui seront ensuite éliminées.

Le TiCl₄ subit à son tour une oxydation soit par nébulisation dans une flamme oxydante, soit par vaporisation d'oxygène sec dans un four selon la réaction suivante:



Il se forme de l'oxyde de titane et du chlore, recyclé dans le procédé. Comme la montre la figure ci-dessous

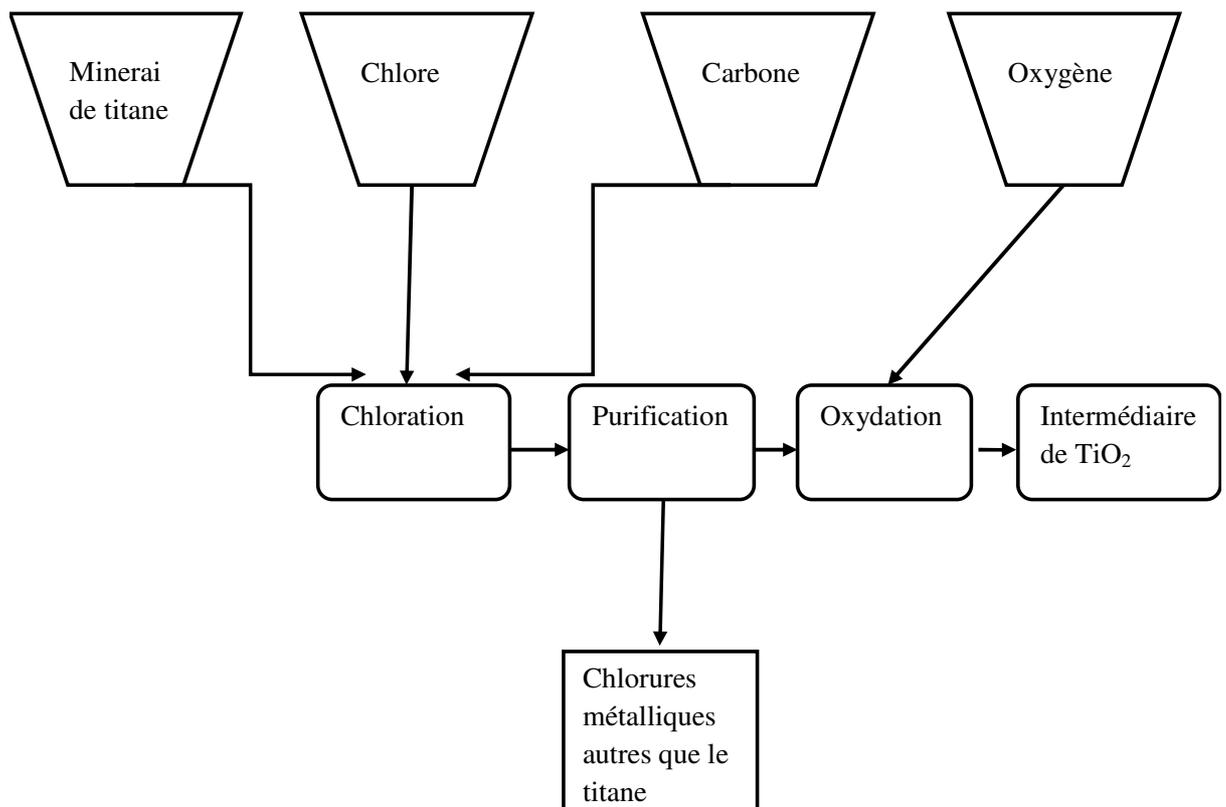


Figure II.2: Procédé au chlore pour la fabrication industrielle de TiO₂.

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 [2].

En raison des exigences environnementales ainsi que de coûts associés au procédé au sulfate, la plupart des nouvelles usines sont basés sur le procédé au chlorure. La quantité de déchets est ainsi réduite. Toutefois, le procédé au chlorure est plus difficile à maîtriser. La corrosivité élevée du chlore à haute température (800-1000°C) utilisé dans ce procédé contribue à la difficulté.

Un autre paramètre peut être décisif dans la mise en œuvre d'un tel procédé: le choix du procédé de fabrication dépend de l'application finale qui lui est destiné, le dioxyde de titane que l'on produit doit être de la forme anatase ou rutile. Si l'on veut obtenir du dioxyde de titane de structure cristalline anatase, le procédé sulfate s'impose. En effet, en l'absence de germes de type rutile, ce procédé conduit préférentiellement à la forme anatase. À l'inverse, la température nécessaire à la mise en œuvre du procédé chlorure empêche l'obtention de TiO₂ anatase, et donne lieu nécessairement à la forme rutile.

Le procédé sulfate reste donc incontournable pour produire des poudres de structure cristalline anatase, nécessaires pour certaines applications spécifiques.

II.2. Procédés utilisés au laboratoire

La grande variété des méthodes d'élaboration d'oxyde de titane (TiO₂) sous forme de films minces, peut être divisée en deux catégories:

II.2.1. Méthodes d'élaboration par voie sèche

Elles 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 de films, de la structure cristalline et du taux de croissance.

Une autre méthode peut être coûteuse mais difficile à contrôler à l'échelle structurale, c'est la synthèse par voie mécanique.

II.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 [3] et l'implantation d'ions et la pulvérisation [4].

II.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 [5].

II.2.2. Synthèse par voie mécanique

Elle consiste à broyer de poudres de TiO₂ dont la taille micrométrique dans d'un broyeur contenant des billes très dures (en carbure de tungstène ou en agate). Ainsi, à forte vitesse de broyage de 710 (tours.min⁻¹), il est possible d'obtenir une poudre de TiO₂ à l'échelle nanométrique [6]. Par ailleurs, le broyage entraîne une transformation de phase de l'anatase en rutile [7]. Cette méthode est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

II.2.3. 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 l'une des méthodes les plus utilisées. Les films obtenus par ces méthodes sont généralement soumis à des recuits pour améliorer leurs qualités structurales et leurs propriétés physiques.

II.2.4. 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.3) donne une représentation schématique de cette technique.

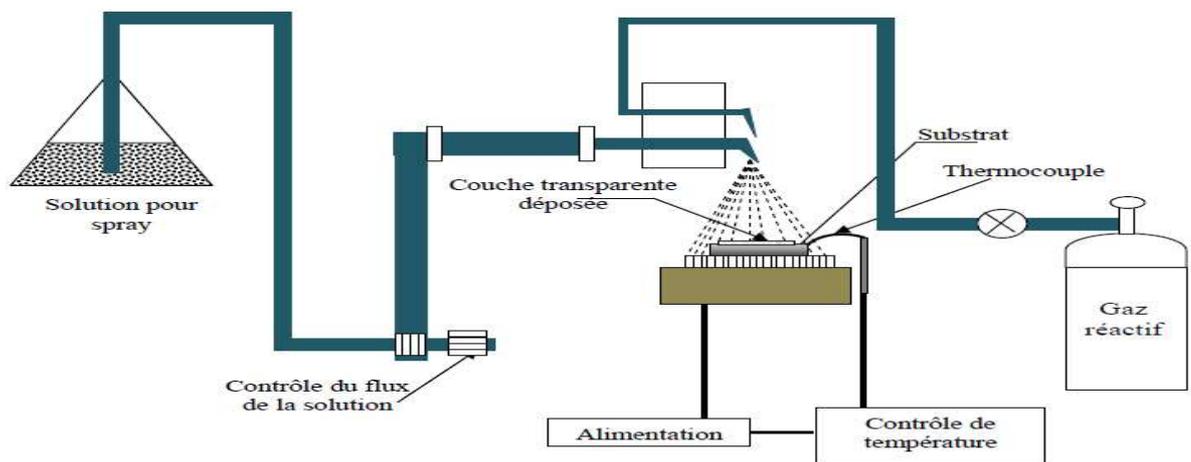


Figure II.3: Schéma la méthode de pyrolyse [8].

II.2.5. 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 de mélanges à l'échelle moléculaire. On peut ainsi contrôler aisément la stoechiométrie 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.2.5.1. 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.

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 [9]. Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [10], l'électronique [11] et la catalyse [12].

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.4 représente le principe du procédé sol gel.

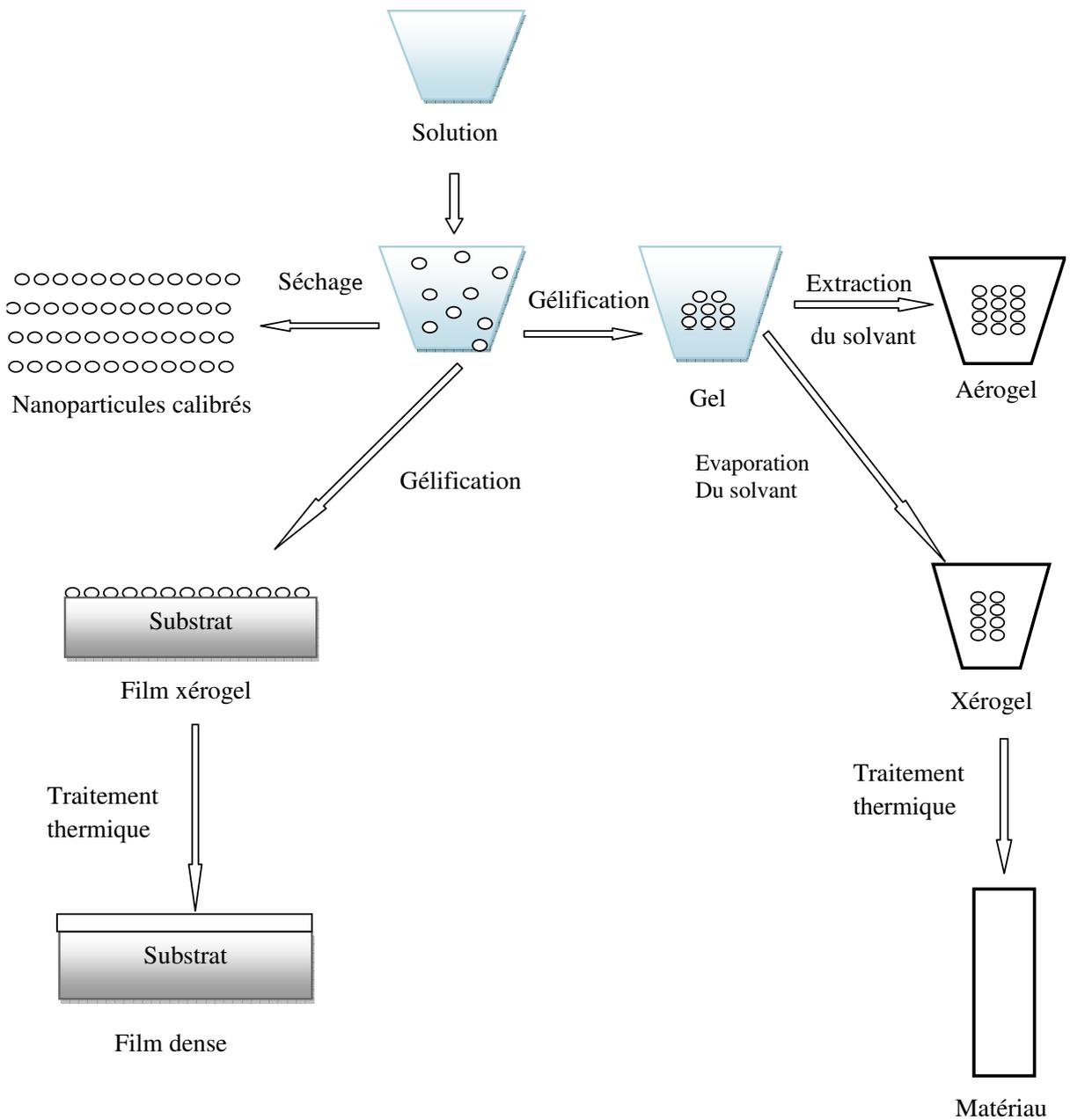


Figure II.4: Schéma général du procédé sol-gel

II.2.5.2. 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_{n-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 appelés "**hydrogels**" dont la forme est souvent relativement bien connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde hydraté: MO_x.nH₂O.

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 de "sol", puis la formation de "gel".

II.2.5.3. Mécanismes réactionnels [13]

La réactivité des précurseurs est due aux effets électroniques attracteurs des groupements alcoxy qui renforcent le caractère électrophile des métaux. Dans le cas des métaux de transition cette réactivité est influencée par l'instauration de coordination [14]. 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.

II.2.5.4. Hydrolyse

La présence de l'eau avec les alcoxydes métalliques fait 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;

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

$\text{R}(\text{OH})$: molécule d'alcool dégagée [15].

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 du métal. Ce mécanisme est terminé par la sortie de groupe partant formant un alcoxyde partiellement hydrolysé $\text{M}(\text{OR})_{n-x}(\text{OH})_x$ et une molécule d'alcool ($\text{R}(\text{OH})$) (figure II.5).

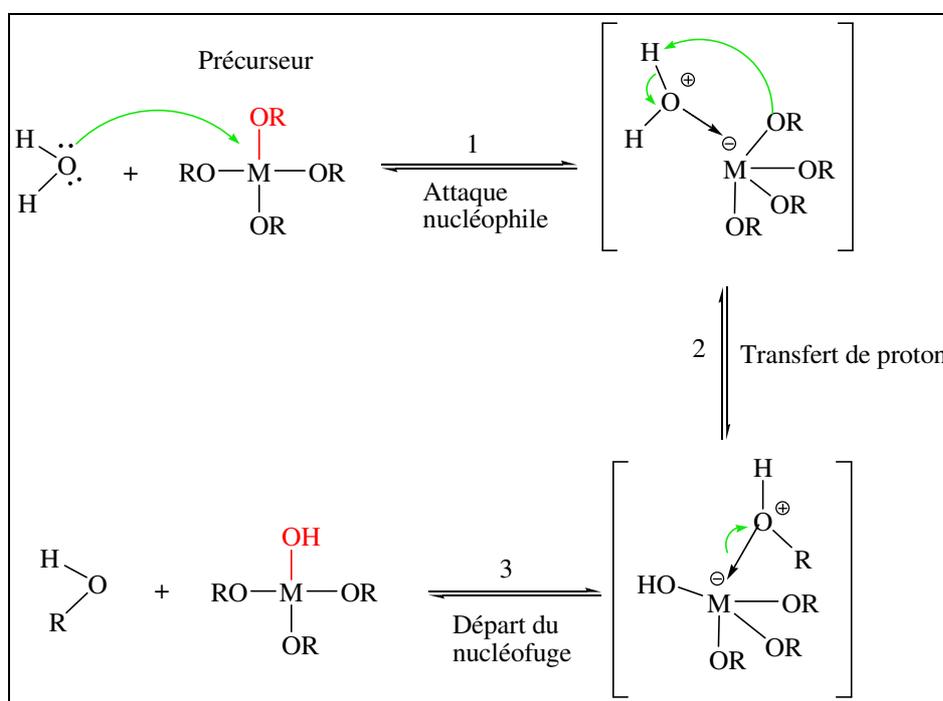


Figure II.5: Mécanisme de la réaction d'hydrolyse

C'est une réaction de substitution nucléophile d'ordre deux ($\text{S}_{\text{N}}2$), 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 [16].

II.2.5.5. Polymérisation

La formation des alcoxydes partiellement hydrolysés de deux précurseurs $[M(OR)_n, M'(OR)_n]$, 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 et la polymérisation par coordinance.

II.2.5.6. 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 de monomères mis en jeu, deux réactions entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

II.2.5.6.1. Alcoxolation

Cette réaction passe entre deux alcoxydes métalliques dont un seulement est partiellement hydrolysé (figure II.6) [17].

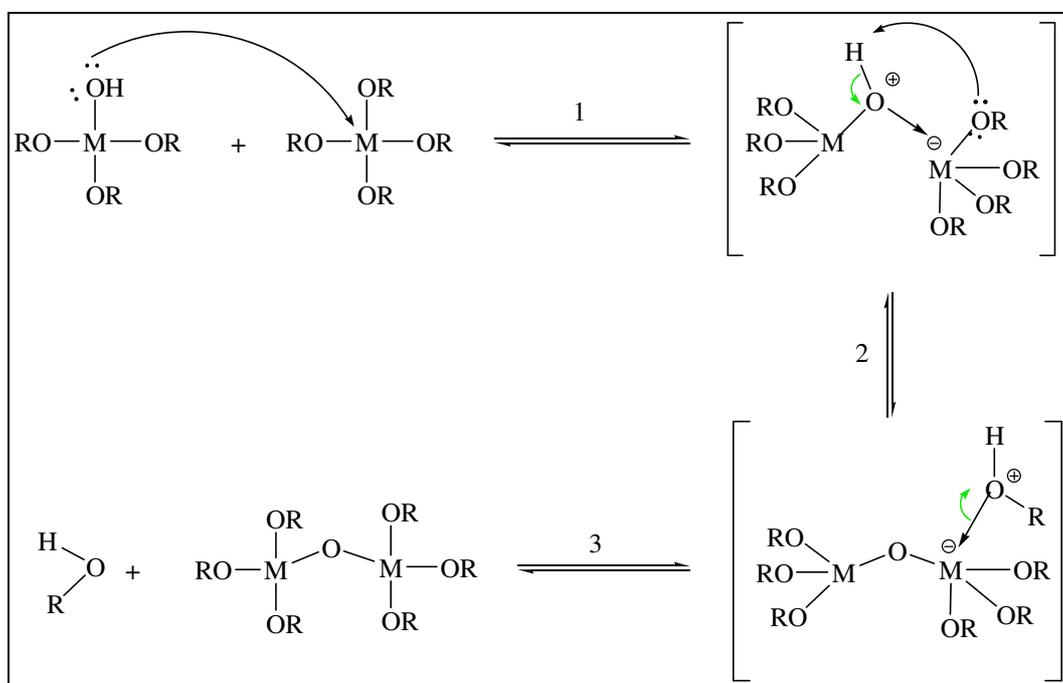


Figure II.6: Mécanisme réactionnel d'alcoxolation

La réaction commence par une attaque nucléophile de 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.

II.2.5.6.2. Oxolation

Cette réaction passe entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysé



Le mécanisme reste le même que l'alcoxolation sauf que le groupe partant dans ce cas est l'eau (figure II.7).

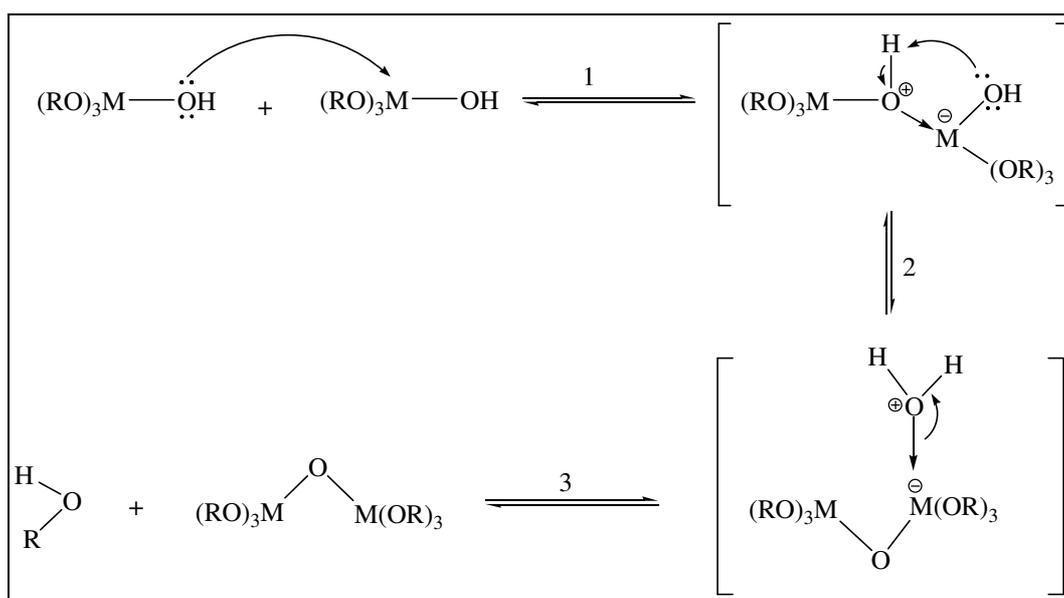


Figure II.7: Mécanisme réactionnelle d'oxolations

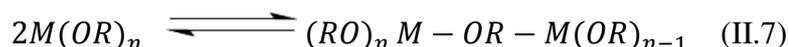
II.2.5.7 Polymérisation par coordination

Si la coordination de métal n'est pas totalement atteinte, les alcoxydes métalliques subissent des transformations pour vaincre l'insaturation de coordination, il s'agit de la polymérisation par coordination. On définit l'insaturation de coordination (Z) par la différence entre le nombre total des ligands (NL) et le nombre d'oxydation (NV) de métal, $Z = \text{NL} - \text{NV}$.

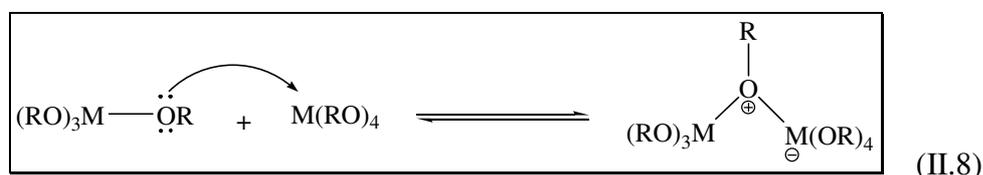
Ce mécanisme est une simple addition nucléophile des ligands OR (alcoolation) et OH (olation) d'alcoxydes sur les orbitales vacantes de métal [18].

II.2.5.7.1. Alcoolation

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:



II.2.5.7.2. Olation

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



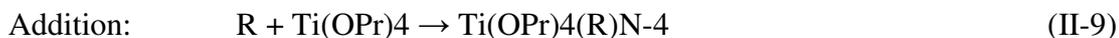
On remarque que le mécanisme de polymérisation par coordination est très sensible aux encombrements stériques des ligands alcoxydes.

II.2.6. Stabilisation de sol

Les alcoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces. La structure de 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'alcoxyde selon les réactions;



N est la coordinance.

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

II.2.7. 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) [19-21].

II.2.8. Paramètres influençant le procédé sol-gel

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

II.2.8.1. 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 [22].

II.2.8.2. 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 [23].

II.2.8.3. Effet de solvant

Les caractères hydrophobes ou hydrophiles de 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 plus importantes de 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 trans-estérifications qui pourraient affecter les réactions d'hydrolyse et de polymérisation.

II.2.8.4. Effet de la température de procédé

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

$$(1/t_{\text{gel}}) = A e^{-E^*/RT} \quad (\text{II.11}) \quad [24]$$

t_{gel} : temps de gélification

A: constant d'Arrhénius

E*: énergie d'activation apparent.

II.2.8.5. 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 fissuration et la fracture provoquant ainsi la perte de propriétés mécaniques. 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:

$$P = (2 \gamma \cos \theta) / a \quad (\text{II.12})$$

- P: pression exercée sur les parois,
- γ : tension superficielle de solvant,
- θ : 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 [25].

II.2.8.6. 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 et totale des résidus [26].

II.3. Séchages des gels

Une fois le gel est 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 par augmentation de la température. Les méthodes de séchage les plus utilisées sont: le séchage conventionnel et le séchage en conditions supercritiques.

II.3.1. 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 augmentation de la température et/ou la diminution de pression (vide). Ce type de séchage conduit à un matériau dénommé **xérogel**. Il est accompagné d'un rétrécissement et fracture du gel. Cela est dû aux forces capillaires qui s'exercent sur les parois des pores à l'interface solide-liquide-gaz, figure II.8 [27].

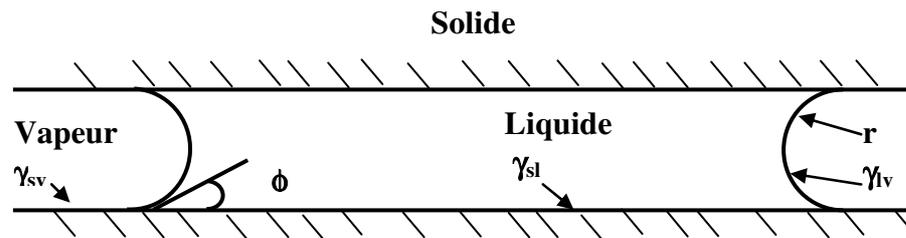


Figure II.8: Principe du séchage conventionnel

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.3.2. Séchage supercritique

Ce type de séchage élimine les contraintes capillaires qui causent les dommages rencontrés lors du séchage conventionnel [28]. Il consiste à évacuer le solvant contenu dans les pores 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 monolithicité de l'aérogel [29]: la composition; la nature et la quantité de précurseur, de solvant, la vitesse de chauffage; les dimensions de gel; la température de gélification et le vieillissement préalable du gel [30].

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 conventionnel, 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.4. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les avantages du procédé sol-gel sont les suivants [31]

Les procédés d'élaboration d'oxydes minéraux ou métalliques par frittage ou fusion présentaient la contrainte d'être élaborés à haute température dépassant les 1000°C. La méthode sol-gel permet d'obtenir des oxydes (gel) par polymérisation à température modérée d'espèces moléculaires en solution (sol), d'où le nom de synthèse par voie sol-gel. Ainsi, cette méthode de synthèse autorise la fabrication de matériaux (poreux, colloïdes, revêtement, monolithes) dont la structure est contrôlée à l'échelle nanométrique. Elle permet également de développer des matériaux purement inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux dits multifonctionnels offrent désormais un vaste champ d'applications nouvelles dans des domaines aussi variés que la fonctionnalisation de surface, la catalyse, l'optique, la mécanique, la corrosion, la protection, les capteurs... et s'appliquent aussi bien aux secteurs de l'aéronautique, de l'automobile, de l'énergie. Autrement dit les avantages de cette méthode de synthèse peuvent être résumés comme suit:

- Un 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 matériaux de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés.

Les inconvénients

Il est à noter que le procédé sol-gel a également ses inconvénients par rapport aux méthodes, tels que: (le temps de processus longs, le coût de production parfois élevé, la maîtrise du procédé souvent délicate) font qu'actuellement le sol-gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie et ne fait l'objet que d'une très faible diffusion commerciale.

II.5. 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 et 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.6. Traitement thermique

Les traitements thermiques sont des opérations de chauffage suivies de refroidissement qui ont pour but de donner à un matériau des propriétés 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 de traitement thermique deux paramètres auront une grande influence sur l'état final du matériau qui est la température et la durée de traitement thermique.

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

- 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.7. Conclusion

Il existe plusieurs méthodes pour l'élaboration et la synthèse de titane sous plusieurs formes cristallines. Cependant, le procédé sol gel reste la meilleure méthode pour l'obtention de TiO₂ à l'échelle nanométrique et exclusivement sous forme d'anatase.

Un traitement thermique adéquat est nécessaire pour permettre aux titanates amorphes de se cristalliser en TiO₂ anatase.

Références bibliographiques

- [1] X. Xiong, Z. Wang, F. Wu, X. Li, H. Guo, "Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis". *Advanced Powder Technology*, vol. 24, issue 1 (2013) 60-67.
- [2] R. West, M. Celnik, O. Inderwildi, M. Kraft, G. Beran and W. Green, "Toward a comprehensive model of the synthesis of TiO₂ particles from TiCl₄". *Ind. Eng. Chem. Res.* vol.46, issue 19 (2007) 6147-6156.
- [3] J. Wu, H. Shih, W. Wu, Y. Tseng, and I. Chen, "Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires". *J. Cryst. Grow.* vol. 281, issues 2-4 (2005) 384-390.
- [4] P. Zeman and S. Takabayashi, "Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering". *Thin Solid Films*, vol. 433, N°1-2 (2003) 57-62.
- [5] A. El-Sheikh, A. Newman, H. Daffae, S. Phull, N. Cresswell and S. York, "Deposition of anatase on the surface of activated carbon". *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, issues 2-3 (2004) 284-292.
- [6] I. Ganesh, A. Gupta, P. Kumar, P. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, and G. Sundararajan, "Preparation and characterization of Ni-doped TiO₂ materials for photocurrent and photocatalytic applications". *ScientificWorld Journal*, volume 2012 (2012), article ID 127326, 16 pages
- [7] T. Anuradha and S. Ranganathan, "Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches: A comparison". *Bull. Mater. Sci.* vol. 30, issue 3 (2007) 263-269.
- [8] M. Abou-Helal, W. Seeber, "Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst". *Applied Surface Science*, vol. 195, Issues 1-4 (2002) 53-62.
- [9] R. Azouani, S. Tieng, K. Chhor, J. Bocquet, P. Eloy, E. Gaigneaux, K. Klementiev, A. Kanaev, "TiO₂ doping by hydroxyurea at the nucleation stage: towards a new photocatalyst in the visible spectral range". *Phys. Chem. Chem. Phys.* vol. 12, issue 37 (2010) 11325-11334.
- [10] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Optical Materials, Physics and Devices for Molecular Electronics and Photonics*, 9 (1-4) (1998) 265.

- [11] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabynec, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* 80 (12) (2002) 2222.
- [12] X. Zhang, X. Li, J. Wu, R. Yang, Z. Zhang, *Catal. Lett.* 130 (1-2) (2009) 235.
- [13] D.C.Bradley, *nature* 182, 1211 (1958).
- [14] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, *Solids States ionics* (1989) 131-135.
- [15] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Morcel Hekker, (2003), 20.
- [16] P. Audebert, S. Sallard and S. Sadki, "Electrochemical investigation on the polycondensation kinetics of silicon alkoxides by functionalization of the silica network by redox species". *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, issue 6 (2003) 1321-1325.
- [17] T. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Elsevier Science and Technology Books, (1997), 413.
- [18] S. Sadki, S. Sallard, O. Oms, P.H. Mutin, D. Leclercq, A. Vioux, P. Audebert, "Electrochemical analysis of the sol-gel synthesis of phosphonate modified titania through the diffusion of a functionalised ferrocene". *Talanta*, vol. 66, Issue 1 (2005) 1-5.
- [19] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992).
- [20] C. J. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol-Gel science*, "the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press, San Diego (1990).
- [21] Y. Liu, H. Wang, Z. Wu, "Characterization of metal doped-titanium dioxide and behaviors on photocatalytic oxidation of nitrogen oxides". *J. Environ. Sci.* 19 (12) 2007, 1505-1509.
- [22] H. Cattetey, P. Audebert, C. Sanchez and P. Hapiot, "Electrochemical investigations on the sol-gel polymerization of transition-metal alkoxides". *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1461-1466.
- [23] M. Yamane, S. Inone, A. J, *Non-Cryst. Solids*, 63, (1984), 13.
- [24] G. W. Scherer, "Drying gels: VIII. Revision and review". *J. Non-Cryst Solids*, vol.109, issues 2-3 (1989)171-182.
- [25] G. W. Sherrer, "Theory of drying". *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1990) 3.
- [26] G. Callya, R. Van Grieken, R. Garcia, J. A. Mclero, J. Iglesias, *J. Mol. Catal. A:* 215 (2002) 182.
- [27] G.W. Scherer, "Drying gels: I. General theory". *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 87, issues 1-2 (1986) 199-225.

- [28] T. Błaszczyszki, A. Ślosarczyk, M. Morawski, "Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method". *Procedia Engineering* 57(2013) 200-206.
- [29] J. Zarzycki (1984). *Monolithic xero and aerogel for gel glass processes: ultrastructure processing of ceramics glasses and composites*. Edited by Hench L.L. & Ulrich D.R. New york, Wiley (1984) 27-42.
- [30] G. Pajonk, R. Venkateswara, B. Sawant & N. Parvathy, "Dependence of monolithicity and physical properties of TMOS silica aerogels on gel aging and drying conditions". *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 209, issues 1-2 (1997) 40-50.
- [31] K. Kajihara, "Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses". *J. Asian Cer. Soc.* vol. 1, Issue 2 (2013) 121-133.

Chapitre 3

Activité photocatalytique de TiO_2

La lutte contre la pollution de l'atmosphère est un enjeu majeur dans notre vie moderne. Les polluants produits par les activités humaines sont nombreux: gaz, solide et liquides issus de la circulation routière et des industries. La photocatalyse est une technique prometteuse pour éliminer ou neutraliser les rejets dangereux puisqu'elle demande peu d'énergie et minimise les rejets secondaires.

III.1. Activité photocatalytique de dioxyde de titane (TiO₂)

Le terme "photocatalyse" a été introduit en 1930 après l'observation de la décoloration des bâtiments contenant cet oxyde pendant une longue exposition au soleil, ce n'est qu'en 1938 qu'un rapport sûr portant sur la décoloration des polluants a été publié [1].

Il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière et en présence d'une substance, appelée photocatalyseur. Il reste encore sujet de plusieurs débats: pour certains, le terme "réaction photocatalytique" n'est pas exacte [2], parce que lors d'une réaction photocatalytique, c'est la lumière qui est réactif. Le terme de photoréaction est dans certains travaux, remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [3].

L'activité photocatalytique de TiO₂ est un phénomène bien connu et employé, pour dégrader chimiquement des composés généralement organiques (inorganiques) en substances inertes ou moins nocives pour l'environnement et la santé. Parmi les nombreuses substances photodégradables, on peut citer des composés aromatiques (benzène, toluène...), des composés halogénés (bromoforme, trichloroéthane...), hydroxylés (méthanol, propanol...), soufrés, azotés, des éthers, des acides (acide benzoïque, formique...), des pesticides.... [4, 5].

Il a été observé que le taux de dégradation est pratiquement le même pour la plus part des molécules photodégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quel que soit leur degré de toxicité.

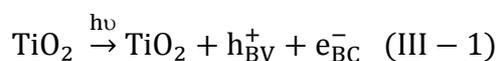
Un système photocatalytique hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface de catalyseur solide. Lorsque le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors réagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Dans le cas où la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, si le photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite, les électrons sont excités et permettent d'amorcer des processus tels que des réactions redox et des transformations moléculaires [6].

III.2. Mécanisme de photocatalyse

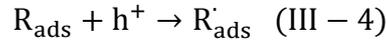
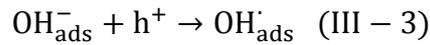
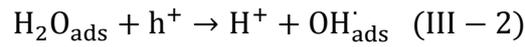
Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieur ou égal à sa bande interdite. En prenant TiO₂ comme exemple, le processus est présenté sur la figure III-1.

Un électron passe alors de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), en créant ainsi un site d'oxydation: un trou (h^+), et un site de réduction: un électron e^- .

Ce qui peut être simplifié par:



Dans les semiconducteurs (comme le TiO₂), les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules adsorbées à la surface de catalyseur. Les trous (h^+) réagissent avec les molécules donneuses d'électrons tels que H₂O, les OH⁻ adsorbées et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du catalyseur pour former des groupements hydroxyles et des radicaux, comme elle est montrée dans les équations III-2 à III-4 [7].



Les photoélectrons peuvent être piégés par les molécules accepteuses d'électrons tel que O₂ présent à la surface et forment des radicaux superoxydes (équation III-5), une réaction très importante parce que c'est elle qui limite la recombinaison des charges [8].

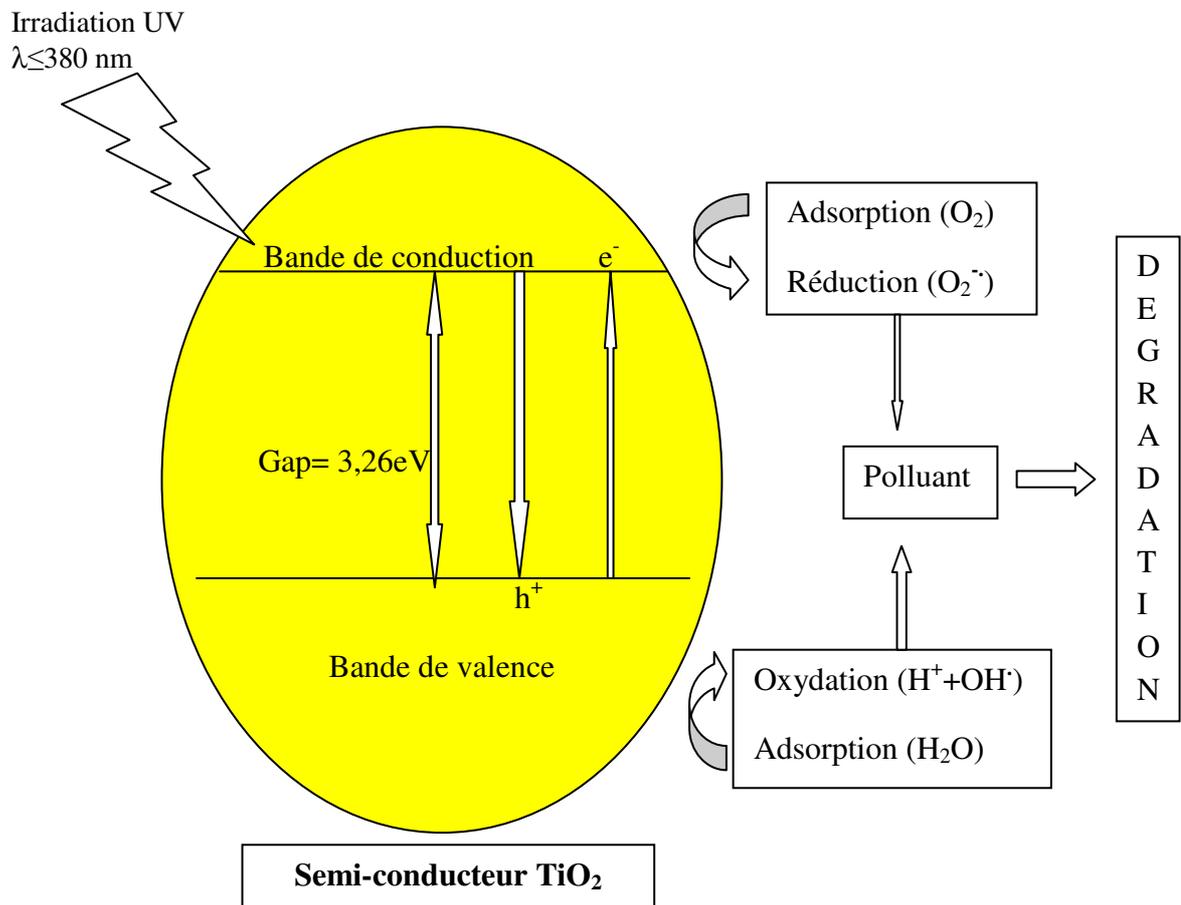
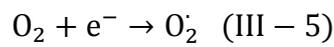
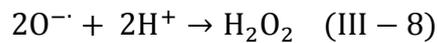
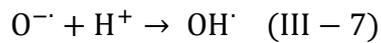
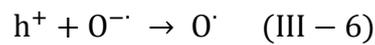


Figure III.1: Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO₂ anatase.

Les trous, ainsi que les radicaux OH[•] et O₂^{•-}, sont des oxydants très puissants qui vont à leur tour être utilisés pour décomposer les produits organiques adsorbés à la surface de TiO₂ ou pour former de nouveaux types d'éléments oxydants, comme par exemple ceux découlant des réactions décrites par les équations III.6 à III.8 [9].



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, la recombinaison des charges (paires électron-trou) aura lieu, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme de chaleur. Cette recombinaison explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [10].

En fonction des caractéristiques physico-structurales du photocatalyseur, ces recombinaisons auront lieu dans le volume ou à la surface des particules de TiO_2 , comme l'illustre la figure III.2.

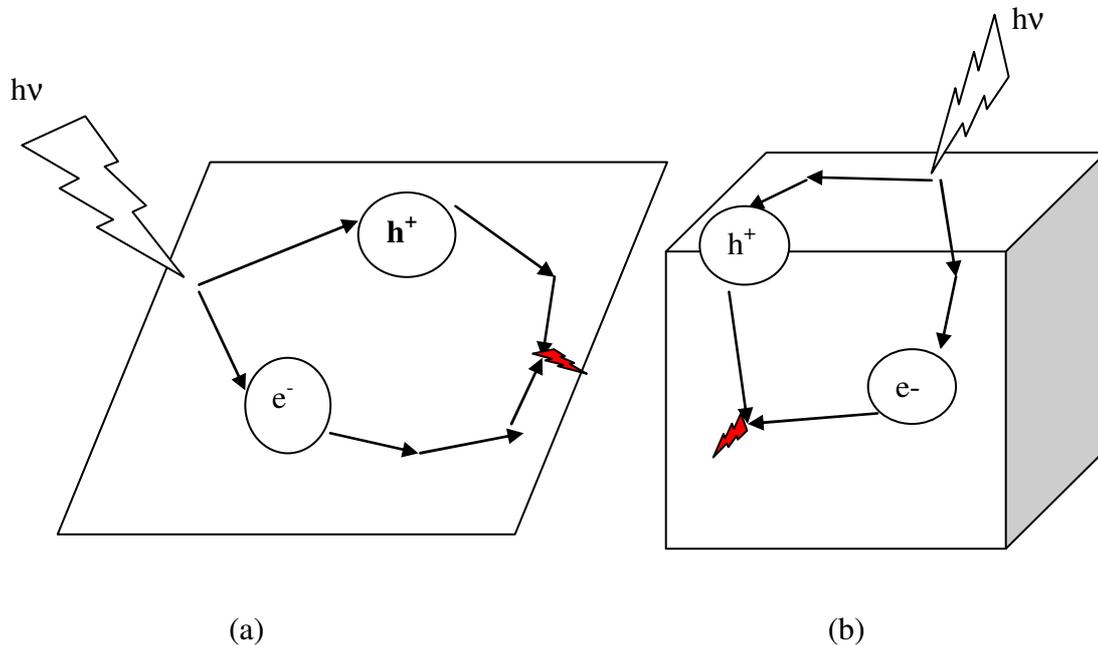


Figure III.2: Voies de recombinaisons des paires électron-trou, (a) recombinaison en surface, (b) recombinaison en volume.

Dans le passé, l'activité photocatalytique de TiO_2 a été étudiée de manière extensive en fonction des propriétés structurales des photocatalyseurs élaborés sous forme de poudre. Des études théoriques ont en particulier montré l'existence d'une taille de particules optimale de l'ordre de quelques nanomètres [11]. Cette taille optimale résulte de la combinaison d'effets opposés dus aux aspects suivants:

i/ l'activité photocatalytique augmente lorsque la taille des particules diminue, grâce à une diminution du taux de recombinaisons en volume liée au fait que le trajet des porteurs de charge pour atteindre la surface est diminué,

ii/ le rendement quantique augmente lorsque la taille des particules augmente, i.e. plus les particules sont grosses et plus la probabilité d'absorption d'un photon augmente,

iii/ le taux de recombinaisons de surface augmente lorsque la taille des particules diminue, i.e. une augmentation de la surface spécifique des particules réduit l'activité photocatalytique [12].

La taille des particules détermine donc essentiellement le mode de ces recombinaisons électrons/trous et en conséquence, aura un impact important sur l'efficacité photocatalytique.

Les données expérimentales obtenues sur des poudres confirment l'existence d'une taille optimale de particules de TiO₂ qui se situerait aux alentours de 10 nm [13]. A cette échelle, de faibles variations du diamètre des particules donnent de grandes modifications du ratio

surface/volume. Le contrôle de la taille des particules constituant les photocatalyseurs en poudre sera donc le paramètre primordial pour l'optimisation de l'activité.

Dans le cas des photocatalyseurs immobilisés sous forme de couches minces sur un support, les considérations précédentes ne sont plus forcément valables car elles s'agrémentent d'aspects supplémentaires. M. Simonsen et al ainsi que R. Scotti et al [14,15] ont montré que l'activité photocatalytique n'est pas essentiellement dépendante de la surface spécifique du catalyseur, mais plutôt de la disponibilité de sites actifs.

De plus, des propriétés telles que la structure cristalline, la taille des pores, la densité de groupes OH, l'acidité de surface, le nombre et la nature des sites de capture et les caractéristiques d'adsorption/désorption jouent un rôle important dans l'efficacité de photocatalyseurs en couches minces [15, 16]. Les avantages liés à sa simplicité de mise en œuvre et son bas coût, le procédé sol-gel permet d'élaborer des matériaux sous forme de poudre ou de couches minces dont les propriétés telles que la taille de cristaux, la porosité, la surface spécifique ou la structure cristallographique sont aisément contrôlables. Il s'agit donc d'une méthode d'élaboration particulièrement bien adaptée à la réalisation de matériaux pour des applications photocatalytiques.

Au vu de ce qui précède, les mécanismes fondamentaux de la photocatalyse sont en grande partie élucidés. Les recherches actuellement menées sur ce thème visent principalement à explorer de nouvelles voies permettant de maximiser l'activité de TiO₂.

Ainsi, le gap du TiO₂ correspondant à une énergie de photons UV, une des voies extrêmement prospectée au cours des dernières années vise à étendre l'activité de TiO₂ à une exposition sous la lumière visible de façon à mieux tirer profit du rayonnement solaire, ou étendre l'activité photocatalytique à des applications en intérieur.

Dans ce but, le dopage de TiO₂ est une des pistes les plus explorées. En fonction des éléments dopant choisis et de la méthode utilisée, le dopage peut être interstitiel ou agir par substitution. Le dopage a été étudié avec des cations métalliques (métaux de transition ou de terres rares) ou des anions (N, F, C ...) [17]. Lorsque le dopage agit efficacement, il permet d'élargir le domaine de lumière utilisable à la partie visible du spectre électromagnétique. En effet, les éléments dopants créent des niveaux énergétiques intermédiaires au sein de gap de TiO₂ permettant ainsi des transitions électroniques de plus faible énergie.

Le dopage est qualifié de type-p quand le dopant introduit a une valence inférieure à celle du titane (qui est de quatre dans le cas du TiO₂ anatase), alors qu'il est de type-n quand il s'agit d'un ion de valence supérieure à quatre (4). Les dopants de type-p agissent comme des centres accepteurs qui captent les photoélectrons. De manière opposée, les dopants de type-n agissent comme des centres donneurs. Dans les deux cas, les réactions photocatalytiques ne pourront prendre place que si les porteurs de charges captés (électrons ou trous) peuvent par la suite être évacués du matériau. Par conséquent, les ions dopants doivent se situer à proximité de la surface de TiO₂ pour un meilleur transfert de charges.

Dans le cas d'un dopage en profondeur, il a généralement été observé que les ions dopants agissent comme des centres de recombinaisons entre les porteurs de charges [18]. Un moyen d'obtenir un dopage adéquat est de bombarder la surface de TiO₂ par les ions dopants accélérés par un champ électrique intense, mais cette technique demeure coûteuse et difficile à mettre en œuvre [19]. Cependant, il a été observé que, contrairement aux cations métalliques, les anions (tels que N, F, C, et S) ont moins tendance à former des centres de recombinaisons et permettent donc une augmentation de l'activité photocatalytique plus efficace [20, 21].

Une autre voie est explorée afin d'augmenter l'activité photocatalytique des dépôts TiO₂ et/ou la rendre possible sous lumière visible, réside dans la fonctionnalisation de la surface de Photocatalyseur. Cette fonctionnalisation peut, entre autre, être effectuée via l'utilisation d'un colorant (comme par exemple la rhodamine-B ou un complexe tel que H₂PtCl₆) chemisorbé ou physisorbé à la surface de TiO₂ [22]. Sous illumination visible, le colorant est excité et génère un électron. Les colorants utilisés sont généralement capables de produire des agents réducteurs à l'aide des électrons ainsi photogénérés. Cependant, en l'absence de couplage avec le TiO₂, les porteurs photogénérés se recombinent très rapidement induisant une activité photocatalytique négligeable [23]. Si le potentiel rédox du colorant sous illumination est plus négatif que celui de la bande de conduction du TiO₂, alors l'électron sera transféré dans la bande de conduction. Ce couplage permet d'initier les réactions photocatalytiques du système.

L'inconvénient de ce type de fonctionnalisation est que les colorants employés à l'heure actuelle se dégradent rapidement. De plus, ils ont tendance à être lessivés lors de leurs utilisations en milieu aqueux. Il est aussi possible de coupler un semiconducteur avec le TiO₂. Ce couplage produit les mêmes effets que ceux mentionnés précédemment dans le cas des colorants [23, 24].

Un autre moyen de diminuer le taux de recombinaison des porteurs de charge photogénérés lors de leur migration vers la surface du photocatalyseur est le dépôt de particules métalliques en surface. Ce dépôt induit la formation d'une diode *Schottky* à chaque interface métal/semiconducteur. Ces diodes vont créer des champs électriques attirant les électrons vers le métal et repoussant les trous vers la surface libre de semiconducteur. Ainsi, si le niveau de *Fermi* du métal est inférieur au niveau de la bande de conduction de TiO₂, les électrons seront transférés de TiO₂ aux particules métalliques [23, 25]. Les trous seront quant à eux évacués du TiO₂ vers l'électrolyte avec lequel ils seront susceptibles de réagir par réaction photocatalytique. Les électrons accumulés au sein du métal réagiront avec les protons ou l'oxygène adsorbé à la surface du métal, permettant ainsi leur évacuation (figure III.3).

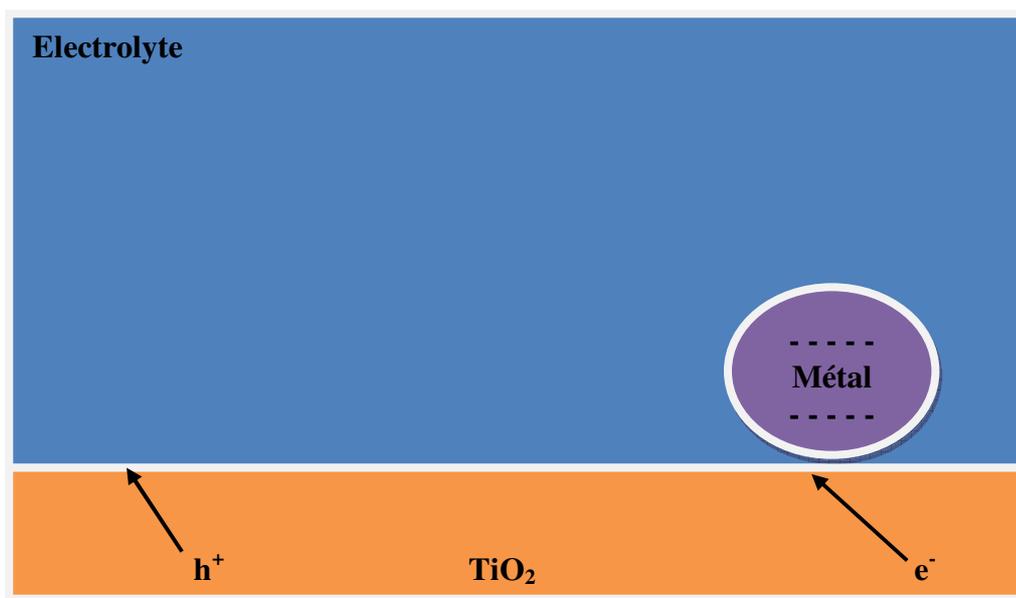


Figure III.3: Principe de la séparation des porteurs de charge induite par la formation d'une diode Schottky.

III.3. Paramètres influençant l'activité photocatalytique

Plusieurs paramètres peuvent modifier l'activité photocatalytique d'un catalyseur. Nous représentons ici quelques paramètres qui peuvent modifier d'une manière ou d'une autre la réaction photocatalytique.

III.3.1. Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend largement de la méthode de synthèse du catalyseur (TiO_2) et des conditions d'élaboration [26]. La différence entre l'activité photocatalytique l'anatase et celle du rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison (trou/électron) sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile [27]; la vitesse (de recombinaison h^+/e^-) étant beaucoup plus grande pour le rutile, l'anatase est considérée comme la forme la plus active [28]. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants, car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions comme on l'a vu précédemment.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés:

- la surface hydratée (hydroxylée) du catalyseur est le paramètre le plus important [29] car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence des groupements hydroxyles à la surface du TiO₂ favorise l'adsorption de O₂ qui est réductible par capture d'électrons photoproduits;
- la taille des particules est un autre paramètre important [30];

III.3.2. Influence du traitement thermique

Le matériau obtenu après la synthèse par voie sol gel est généralement amorphe. Une calcination du gel amorphe est nécessaire pour que la transformation vers une phase cristalline ait lieu.

Le traitement thermique contrôle également la taille des cristallites [41] ont montré que cette taille augmente avec la température de calcination. Cependant, le domaine de température rapporté dépend largement de la méthode de synthèse. Il influence également sur l'évolution de la bande interdite et par conséquent sur l'activité photocatalytique.

III.3.3. Influence du rapport précurseur/agent structurant

Le rapport molaire précurseur/agent structurant utilisé dans le procédé sol gel modifié largement les propriétés finales des matériaux obtenus. Un matériau à basse teneur en agent structurant donne des tailles de cristallites élevées et opaque aux rayonnements ultraviolet.

III.3.4. Catalyseur en suspension - catalyseur supporté

L'utilisation de TiO₂ comme un photocatalyseur peut être effectuée par deux manières différentes: en suspension ou sur un support:

L'utilisation de TiO₂ sous forme de poudre comme un photocatalyseur en suspension entraîne plusieurs problèmes, parmi lesquelles: la séparation de photocatalyseur des polluants liquides après traitement devient plus difficile, surtout avec les nanopoudres. Une séparation et recyclage de catalyseur est économiquement non rentable à grande échelle.

La séparation de catalyseur par décantation peut résoudre partiellement le problème de séparation. Mais; ce procédé nécessite l'utilisation de grands bassins de décantation pour traiter des volumes importants des polluants liquides.

L'utilisation d'un catalyseur supporté est peut être la solution à cette difficulté de mise en œuvre. Cette solution consiste à immobiliser le catalyseur sur un support adéquat. Plusieurs supports de TiO₂ photocatalyseur peuvent être envisagés comme les substrats de quartz, en verre pyrex ou ordinaire, les supports métalliques ou les polymères.

L'inconvénient de ce mode de dépôt est le déchaussement de photocatalyseur de son support sous l'effet de lixiviation, le pH et la température de la solution polluante. Ce qui nous ramène à un aux problèmes de photocatalyseur en suspension.

Références bibliographiques

- [1] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications". *Nano Energy* 2 (2013) 1031-1045.
- [2] P. Suppan; *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994; Vol. 5.
- [3] A. Mills and S. Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis". *J. Photochem. & Photobio. A*, vol. 108, N°1 (1997) 1-35.
- [4] S. Von Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundblad and A. E. C. Palmqvist, "Evaluation of TiO₂ as catalyst support in Pt-TiO₂/C composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell". *J. Power Sources*, vol. 180, issue 1 (2008) 185-190.
- [5] S. Permpoon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthomé, B. Baroux, J. C. Joud and M. Langlet, "Natural and persistent super-hydrophilicity of SiO₂/TiO₂ and TiO₂/SiO₂ bi-layer films". *Thin Sol. Films*; N°516 (2008) 957-966.
- [6] A. Piscopo, D. Robert, J. Weber, "Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts". *J. Photochem and Photobio. A: Chemistry* 139 (2001) 253-256.
- [7] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catal. Today*, N°53 (1999) 115-129.
- [8] S. Tsai, S. Cheng, "Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants". *Catalysis Today*, vol. 33, issues 1-3 (1997) 227-237.
- [9] Y. Wang and C. Hong, "TiO₂ mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: The role of O₂". *Water Research*. vol. 34, N°10 (2000) 2791-2797.
- [10] A. Okte, M. Resat, Y. Inel, "Quantum yields and relative photonic efficiencies of substituted 1,3-dihydroxybenzenes". *J. Photochem and Photobio. A: Chem.* 134 (2000) 59-70.
- [11] C. Almquist and P. Biswas, "Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity". *J. catal.* 212 (2002) 145-156.

- [12] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse and G.B. Marin, "Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by dc magnetron sputtering". *Thin Solid Films: Process and Applications*, (2008) 189-227.
- [13] D. Song-Yuan and W. Kong-Jia, "Optimum nanoporous TiO₂ film and its application to dye-sensitized solar cells". *Chin. Phys. Lett.* vol. 20, N°6 (2003) 953.
- [14] M. Simonsen, Z. Li, E. Sogaard, "Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol-gel TiO₂ film". *Appl. Surface Science* 255 (2009) 8054-8062.
- [15] R. Scotti, M. D'Arienzo, F. Morazzoni, I. Bellobono, "Immobilization of hydrothermally produced TiO₂ with different phasecomposition for photocatalytic degradation of phenol". *Applied Catal. B: Environmental* 88 (2009) 323-330.
- [16] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi and D. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.* vol. 95, issue 1 (1995) 69-96.
- [17] M. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad, "Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods". *Global nest journal*, vol. 10, N°1 (2008) 1-7.
- [18] S. Klosek and D. Raftery, "Visible light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and Its photooxidation of ethanol". *J. Phys. Chem. B* 105, issue 14 (2001) 2815-2819.
- [19] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi and M. Anpo, "Characterization of metal ion implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation". *J. synchrotron rad.* N° 6 (1999) 451-452.
- [20] S. Rawal, A. Chawla, R. Jayaganthan and R. Chandra, "Structural, wettability and optical investigation of titanium oxynitride coatings: Effect of various sputtering parameters". *J. Mater. Sci. Technol.* 28(6) 2012, 512-523.
- [21] S. Buzby, M. Barakat, H. Lin, C. Ni, S. Ismat Shah , S. Rykov and J. Chen, "Visible light photocatalysis with nitrogen-doped titanium dioxide nanoparticles prepared by plasma assisted chemical vapor deposition". *J. Vac. Sci. Technol. B* 24(3) 2006.

- [22] I. Konstantinou, T. Albanis, "TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review". *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 49, issue 1 (2004) 1-14.
- [23] A. Feil, P. Migowski, F. Scheffer, M. Pierozan, "Growth of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: Photocatalysts for hydrogen production". *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, N°7 (2010) 1359-1365.
- [24] M. Kang, H. Jung, K. Kim, "Effect of chloride ions on 4-chlorophenol photodegradation in the absence and presence of titanium silicalite-2". *J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry* 136 (1-2) (2000) 117-123.
- [25] Y. Shiraishi, M. Ikeda, D. Tsukamoto, S. Tanaka and T. Hirai, "One pot synthesis of imines from alcohols and amines with TiO₂ loading Pt nanoparticles under UV irradiation". *Chem. Communications* (16) 2011, 4811-4813.
- [26] M. Petit, L. Michez, J. Raimundo, T. Malinowski and P. Dumas, "An introduction to photocatalysis through methylene blue photodegradation". *European Journal of Physics*, Vol. 37, N° 6 (2016)
- [27] S. Martin, H. Herrmann, W. Choi and M. Hoffmann, "Time resolved microwave conductivity. Part 1: TiO₂ photoreactivity and size quantization". *J. chem. Soc. Faraday Transactions*, vol.90, issue 21(1994) 3315.
- [28] D. Hanaor, C. Sorrell, "Sand supported mixed phase TiO₂ photocatalysts for water decontamination applications". *Advanced Engineering Materials* 16(2) 2014, 248 -254.
- [29] S. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, and S. Awatsu, "Highly porous (TiO₂-SiO₂-TeO₂)/Al₂O₃/TiO₂ Composite nanostructures on glass with enhanced photocatalysis fabricated by anodization and sol-gel process". *J. Phys. Chem. B*, 107 (27) 2003, 6586-6589.
- [30] X. XH, X. JL, Y. Yun, "Effects of common inorganic anions on the rates of photocatalytic degradation of sodium dodecylbenzenesulfonate over illuminated titanium dioxide" *J Environ Sci (China)*. 14(2) 2002, 88-94.

Chapitre 4

Chapitre 4

Méthodes de caractérisation de TiO_2

Méthodes de caractérisation de TiO_2

Plusieurs méthodes de caractérisation de TiO_2 sont utilisées dans le domaine de la recherche et l'industrie. Elles visent à caractériser les nanoparticules en solution, les films issus de cette solution et les poudres générées après la précipitation du sol.

IV.1. 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 présence ou l'absence des phases cristallines déterminées. La diffraction des rayons X est mise en œuvre pour la détermination de la structure cristalline et la taille des cristallites.

IV.1.1. Principe de la méthode [1]

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 (IV.1).

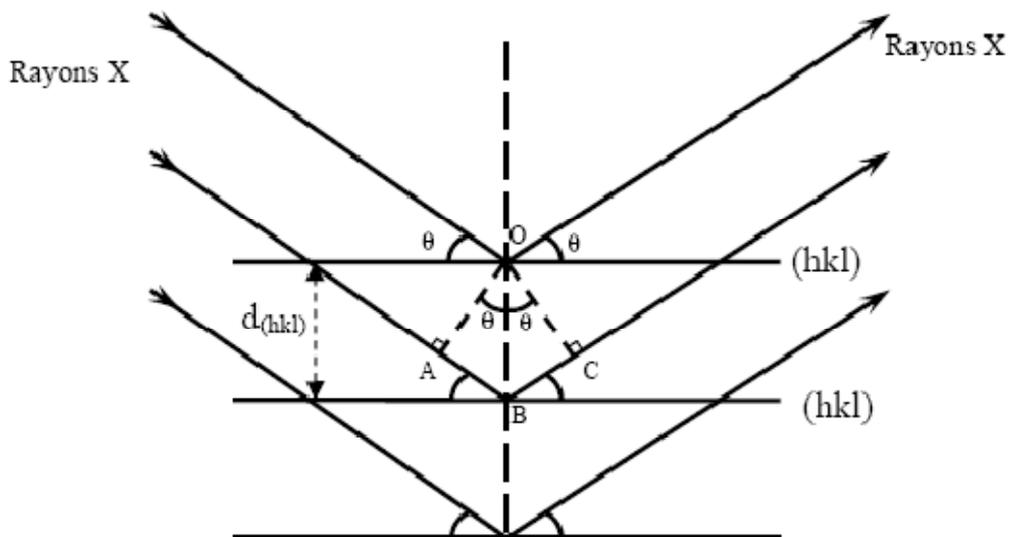


Figure. IV.1: Principe de diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) [2]

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [3]:

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

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

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

λ : la longueur d'onde de faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

La diffraction de rayon X peut fournir les informations suivantes [4]:

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) [5].

La figure IV.2 représente le principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

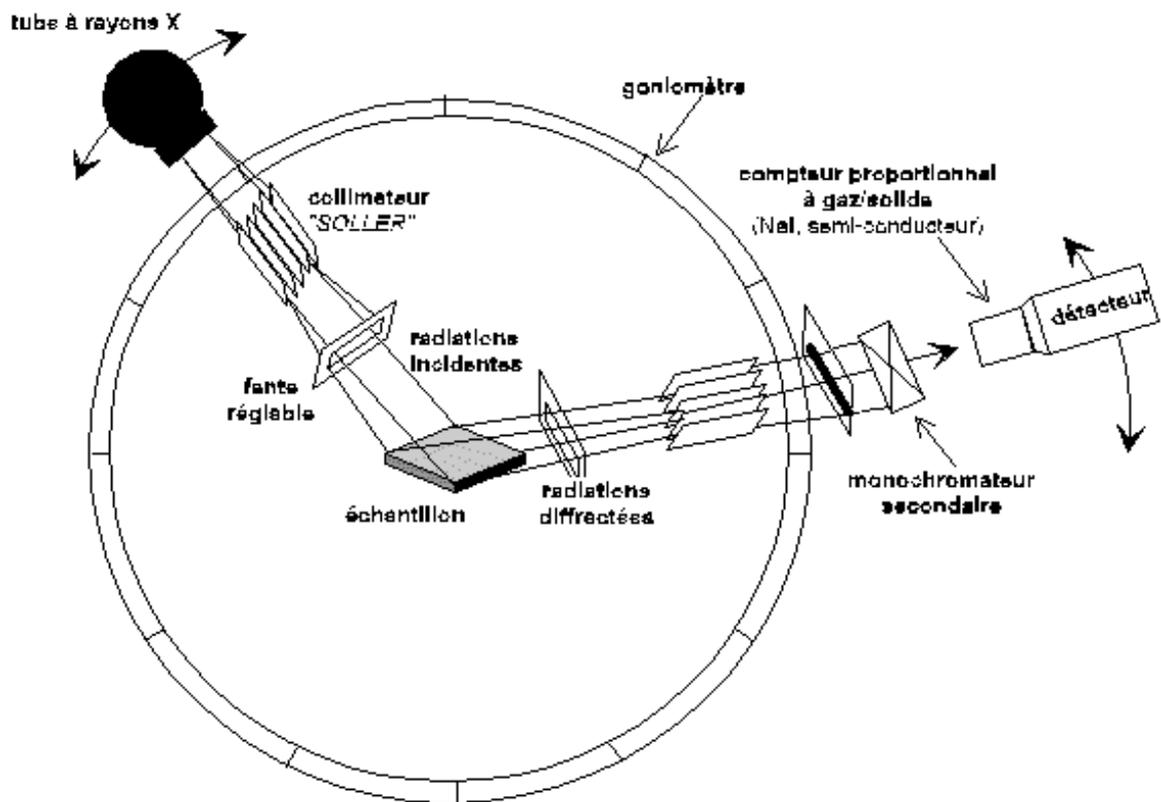


Figure IV.2: Principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

Après amplification et intégration le signal du détecteur est enregistré sur un écran qui affiche un spectre dit de diffraction $I(2\theta)$ formé par des pics caractéristiques avec un spectre continu [6].

IV.1.2. 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 [7]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{IV.2})$$

L: taille moyenne de cristallites (Å)

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

θ : angle de Bragg (en radian)

β : largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage.

IV.2. Spectroscopie Raman

IV.2.1. Principe de la spectroscopie Raman

Est une spectroscopie vibrationnelle basée sur l'effet Raman; phénomène de diffusion inélastique de la lumière: lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou la diffusion dit de Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman.

La figure IV.3 illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies Raman et infrarouge. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente, $h\nu_0$.

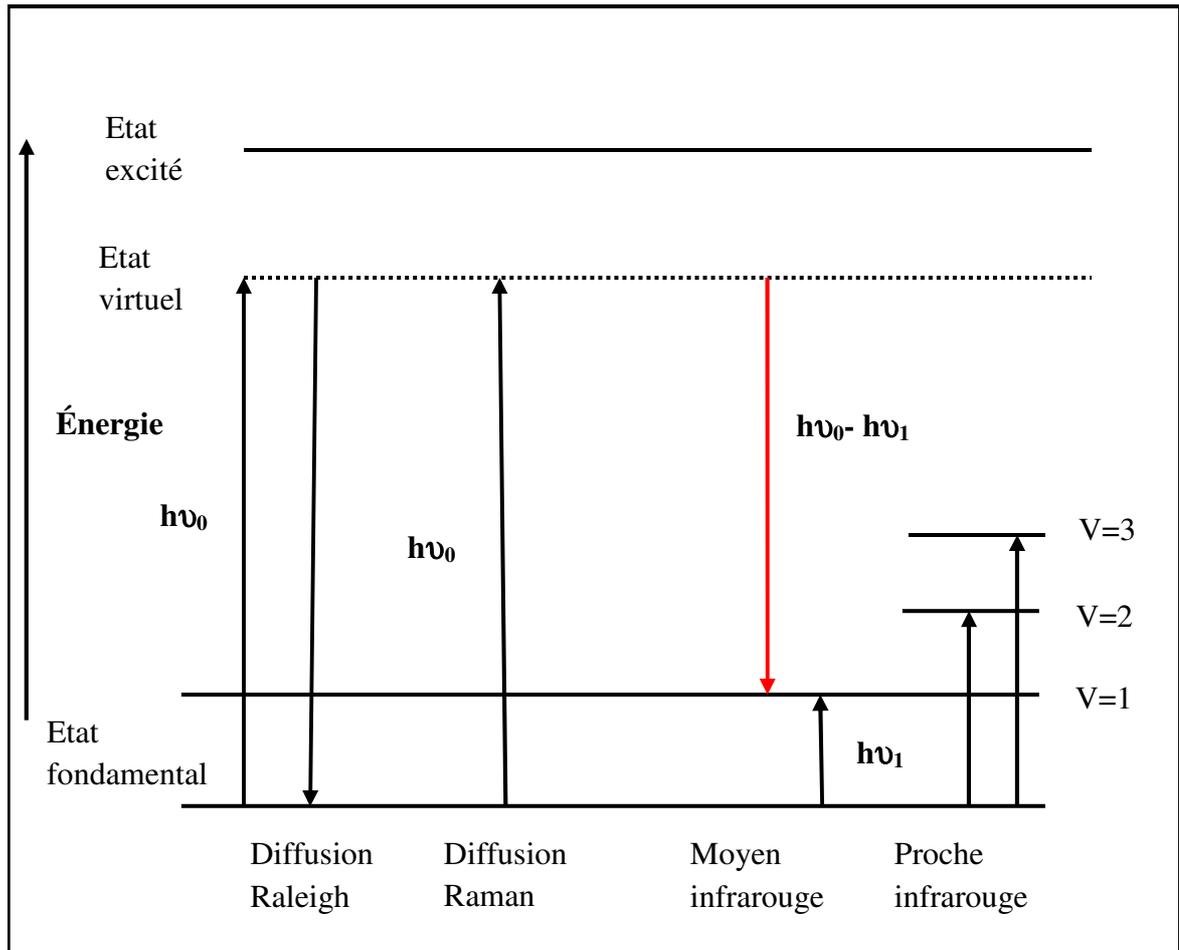


Figure IV.3 : Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie Vibrationnelle

IV.2.2. Modes de vibrations de TiO₂ anatase et rutile en spectroscopie Raman

La figure IV.4 représente le spectre Raman de deux formes cristallines de TiO₂: la forme anatase et la forme rutile.

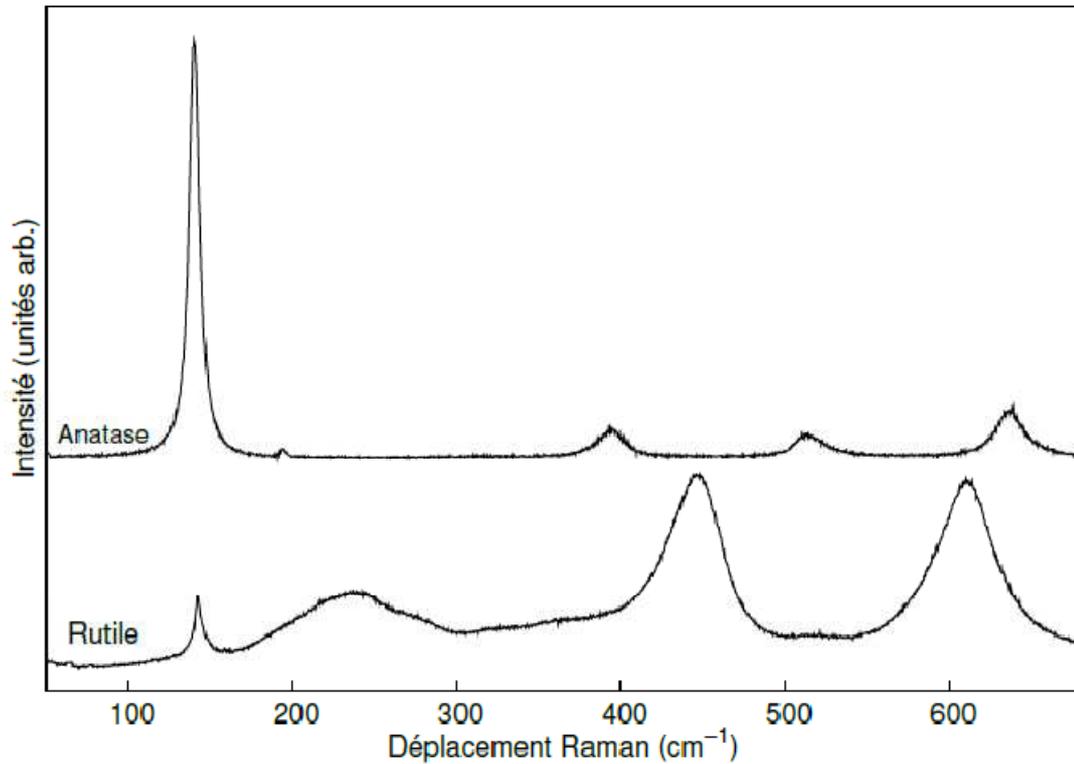


Figure IV.4: Spectres Raman de TiO₂ rutile et TiO₂ anatase [8].

La maille d'anatase est tétragonale et appartient au groupe d'espace $D_{4h}^{19} \left(I \frac{41}{a} md \right)$. La maille primitive de l'anatase (rutile) possède deux groupements TiO₂ (donc 6 atomes) par maille ce qui conduit à 15 modes de vibration possibles ($3 \times 6 - 3$). La théorie des groupes donne la représentation suivante pour les vibrations optiques de l'anatase:

$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad (\text{IV.3})$$

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopie Raman et en infrarouge.

Il y a donc 6 modes de vibrations permis en spectroscopie Raman [9]. Comme l'anatase, le rutile est tétragonal et appartient au groupe d'espace $D_{4h}^{14} \left(P \frac{42}{m} nm \right)$. Les 15 modes de vibration ont la représentation suivante:

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u \quad (\text{IV.4})$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g , les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode A_{2g} est silencieux [10].

IV.2.3. Etude de TiO₂ anatase par spectroscopie Raman dans la littérature.

La bande située à 144 cm^{-1} , dans le spectre Raman de l'anatase est la bande qui subit les plus grandes modifications lors de la réduction de taille des cristaux. Ainsi il est possible de quantifier le déplacement et l'élargissement de cette raie en fonction de la taille des cristaux.

De nombreux auteurs [11-14] ont rapporté le déplacement et l'élargissement de la bande E_g à 144 cm^{-1} pour des nanocristaux de TiO₂ synthétisés par différentes voies (chimie douce, pyrolyse). Leurs résultats montrent que le déplacement et l'élargissement de cette bande sont notables pour des tailles de cristallites inférieures à 15 nm. Au-delà de cette taille, aucune modification du spectre n'est observée. La bande E_g à 144 cm^{-1} sert de référence et sera appelée $E_{g(\text{ref})}$ dans la suite de ce travail.

Des résultats issus de la littérature sont repris afin d'illustrer concrètement l'effet de taille sur la bande Raman $E_{g(\text{ref})}$; Kelly et al. [11] observent que la diminution de la taille (gamme 5-25 nm) des cristaux d'un aérogel de TiO₂ entraîne un élargissement asymétrique et un déplacement vers les hautes fréquences: $E_{g(\text{exp})} > E_{g(\text{ref})}$.

La taille, la distribution de taille ainsi que la morphologie de cet aérogel sont modifiées par des traitements thermiques. A une taille moyenne fixée, un élargissement de la distribution de taille produit un faible déplacement vers les basses fréquences. Ainsi, l'élargissement de la distribution de taille et la diminution de la taille moyenne de nanocristaux entraînent un déplacement de la bande $E_{g(\text{ref})}$ dans des sens opposés.

En outre, cet élargissement est plus marqué pour une taille de 4 nm que pour une taille de 11 nm. Cependant, le déplacement dû à l'élargissement de la distribution de taille est beaucoup plus faible que celui dû à l'effet de taille. La taille des nanocristaux influence donc plus la position de la bande $E_{g(\text{ref})}$.

En résumé, la diminution de la taille des nanocristaux de TiO₂ entraîne le déplacement de la bande E_{g(ref)} vers les hautes fréquences ainsi que son élargissement, qui est asymétrique. La confrontation du modèle théorique avec l'expérience permet de montrer l'influence de la taille de nanocristaux sur la position et la largeur de la bande E_{g(ref)} de l'anatase. L'écart entre la théorie et l'expérience peut être expliqué par la distribution de taille de nanocristaux ou par leur non-stœchiométrie en oxygène [12].

IV.2.4. Effet de la taille des nanocristaux sur le spectre Raman

La diffusion Raman dans un cristal est régie par les lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde (équation IV. 5).

$$w_i = w_d \pm \Omega \text{ et } \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q} \quad (\text{IV.5})$$

W_i et K_i caractérisent le rayonnement incident, W_d et K_d le rayonnement diffusé et Ω et q la vibration de réseau.

Si l'énergie est toujours conservée dans le processus Raman lorsque la taille des cristaux diminue, en revanche la symétrie de translation est rompue et le vecteur d'onde n'est plus conservé. En conséquence, le spectre Raman d'un nanocristal sera sensiblement différent de celui d'un cristal infini du même matériau. La modification se traduit par le déplacement et l'élargissement des bandes Raman.

IV.2.5. Effets de la non-stœchiométrie sur la bande E_{g(ref)}

Le déplacement de la bande E_{g(ref)} souvent attribué à un effet de taille peut aussi être dû à la non-stœchiométrie ou à un effet de pression induit par la taille nanométrique. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la non-stœchiométrie par des méthodes de synthèses différentes de celles utilisées pour étudier l'effet de taille. Ainsi, d'après Parker et Siegel [13], l'origine de déplacement de la bande E_{g(ref)} est la non-stœchiométrie de TiO₂.

La synthèse de TiO₂ s'effectue, dans leur cas par évaporation-condensation. Des clusters de titane sont formés par évaporation de titane dans de l'hélium gazeux puis ces clusters sont rapidement oxydés dans un flux d'oxygène. Ce procédé de synthèse conduit à une hétérogénéité de l'échantillon avec la présence de la phase anatase et de la phase rutile mais aussi à une non-stœchiométrie due à l'oxydation rapide et incontrôlée de TiO₂.

En effet, à l'issue de la synthèse, ils estiment le rapport O/Ti à 1,89. Généralement, la non-stœchiométrie influence la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ mais certains auteurs [14] montrent que en plus de l'élargissement de la raie, la sous-stœchiométrie induite par la méthode de synthèse non contrôlée, entraîne un déplacement de la bande $E_{g(ref)}$. L'évaporation-condensation de clusters de titane et la pyrolyse de l'isopropoxyde de titane conduisent à des poudres de TiO₂ sous-stœchiométriques. En effet, les poudres, à l'issue de la synthèse, ont une couleur bleue claire et non blanche, ce qui indique une poudre fortement sous-stœchiométrique. Dans ce cas, la bande $E_{g(ref)}$ s'élargit et se déplace vers les plus hautes fréquences. Pour une poudre légèrement sous-stœchiométrique, la modification n'interviendrait que sur la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$.

IV.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation vibrationnelle largement utilisée pour identifier les espèces chimiques 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 [15]. En outre, elle 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 chimique [16]. En résumé, Cette technique permet de caractériser les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux qui constituent une matière.

IV.3.1. Nombre de vibrations d'un cristal

Une molécule possédant N atomes par maille possède $3N$ degrés de liberté selon les trois directions de l'espace x , y et z . Parmi ces $3N$ degrés de liberté, trois (03) sont des translations appelées modes acoustiques, le reste correspond aux vibrations.

Le nombre de vibrations de cette molécule est donc égal à $3N - 3$. Il s'agit des modes optiques (vibrations de la molécule).

IV.3.2. Types de vibration

Il existe différents types de vibration: les vibrations d'élongation (symétrique ou anti-symétrique). Sont des vibrations moléculaires au cours de lesquelles deux atomes se rapprochent et s'éloignent le long de leur axe commun [17].

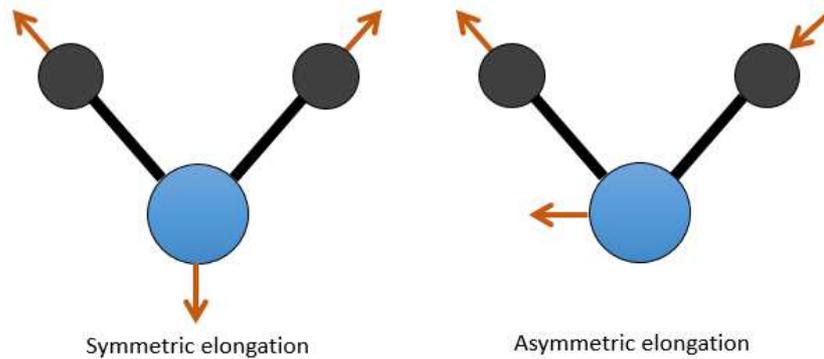


Figure IV-5: Vibration d'allongement

Les vibrations de déformation angulaire (le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion). Dans ce type de vibrations; ceux sont les angles entre les liaisons qui se modifient.

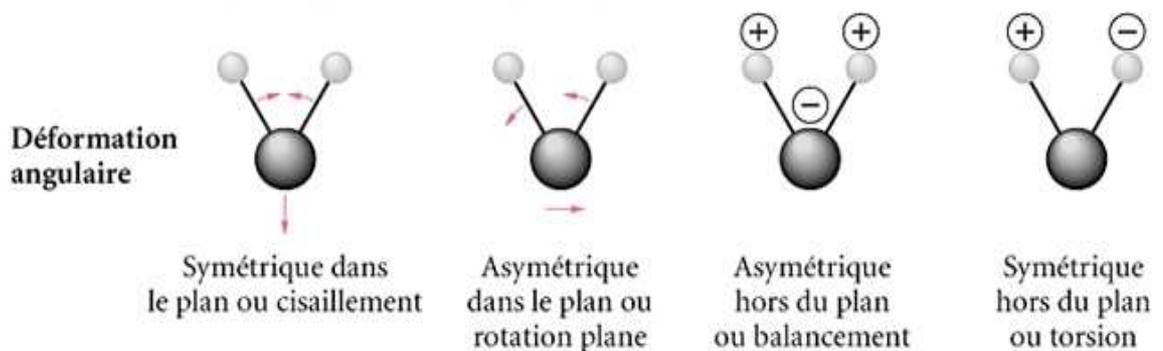


Figure IV-6: Fréquences de déformation angulaire

Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors le plan [18].

V.3.3. Principe de la méthode

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 de rayonnement infrarouge concorde avec la fréquence naturelle de vibration de la molécule, elle absorbera le rayonnement. L'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi.

L'approche classique de la spectroscopie d'absorption infrarouge permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire $\vec{\mu}$, formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption infrarouge. En d'autres termes, les modes de vibration centro-symétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption infrarouge.

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée afin de suivre l'élimination des composés organiques contenues dans le matériau durant sa calcination; outre, la formation de nouveaux types de liaisons au sein du matériau est détectable par cette technique de caractérisation.

IV.3.4. Conditions expérimentales

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de la marque Bruker Equinox 55, en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais attenuation total reflexion). Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 512 - 4000 cm⁻¹ avec une source irradiant dans le moyen infrarouge.

IV.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectrométrie UV-visible est une méthode d'analyse et caractérisation simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux.

La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer la transmittance ($T=I/I_0$) ou l'absorbance ($A = \log (1/T)$), où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité mesurée après la traversée du film. Une ligne de base est soustraite aux spectres mesurés en mesurant la transmission d'un substrat vierge placé sur le trajet du faisceau préalablement aux mesures sur échantillons. La spectroscopie permet aussi de déduire le coefficient d'absorption molaire (ϵ) qui est le rapport entre l'absorbance d'une solution et la longueur du trajet optique traversé par un rayonnement monochromatique dans un milieu donné.

La loi de Beer-Lambert permet de calculer ce coefficient en utilisant la relation suivante:

$$\epsilon = \frac{A}{c.d} \quad (\text{IV-6})$$

Avec A l'absorbance de la solution traversée, C sa concentration molaire exprimée en mol.L⁻¹ et d l'épaisseur du milieu traversé par le rayonnement, exprimée en cm.

La spectroscopie UV-visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et 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'une énergie supérieure [19]. 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 [20]. 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 et la largeur de la bande interdite [21, 22].

Les films utilisés pour la détermination de la bande interdite et ceux utilisés dans les tests photocatalytiques sont préparés dans des conditions identiques.

Une quantité de la solution colloïdale est prélevée par une pipette de Pasteur puis, elle est déposée sur un substrat en quartz par la méthode spin-coating; dans les conditions suivantes: (vitesse de rotation = 2500 tours/ minute et pendant 90 secondes).

Avant le dépôt, le substrat est précédemment nettoyé par l'acétone et l'eau distillée pendant 15 minutes dans un bain ultrasons. Après dépôt, les films sont traités à différentes températures, maintenus une demi-heure à la température maximale de calcination et enfin laisser se refroidir jusqu'à l'ambiante.

IV.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) est une technique d'imagerie et analyse très utile dans le domaine de la nanotechnologie. Il a le même principe que le microscope optique: les électrons jouent un rôle similaire à celui des photons. Des électrons accélérés par une haute tension possèdent une longueur d'onde de l'ordre du picomètre (10^{-12} m) ; il se caractérise alors par une haute résolution [23].

Le MET se compose d'une colonne sous vide, d'une source d'électrons, de diaphragmes, de lentilles électromagnétiques, d'un écran fluorescent et de système d'acquisition de signaux de natures variées (en imagerie: c'est une caméra CCD, en spectroscopie: c'est un détecteur EDX (Electron Dispersive X ray) et spectromètre de pertes d'énergie des électrons). Les images et les diffractions proviennent essentiellement des électrons diffusées élastiquement (figure IV.7) [24].

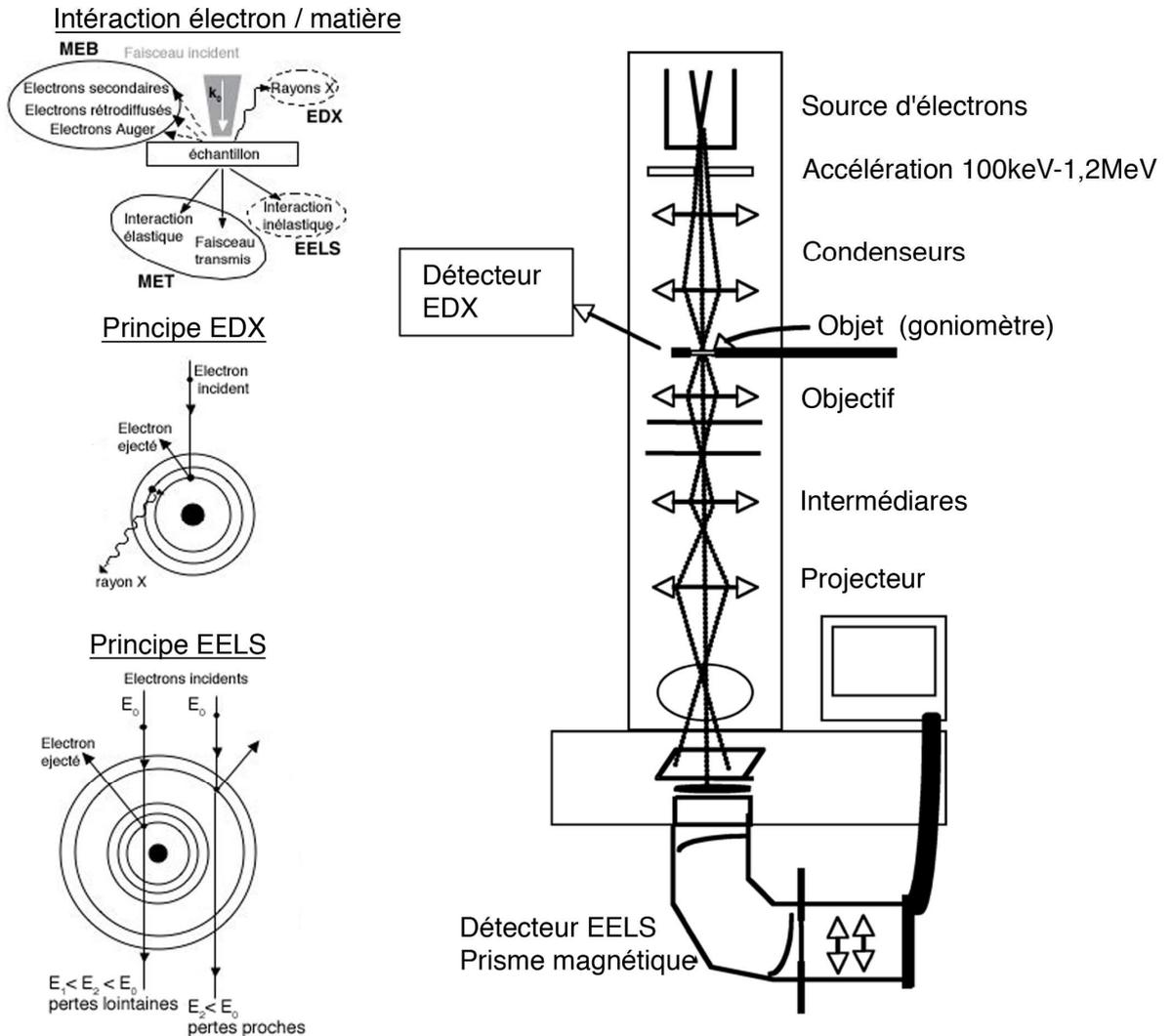


Figure IV.7: Schéma d'un MET avec ses analyseurs chimiques EDX et spectromètre de pertes d'énergie des électrons et leur principe [25, 26].

Références bibliographiques

- [1] R. Das, M. Eaqub Ali and S. Hamid, "Current applications of X-ray powder diffraction –A review". *Rev. adv. Mater. Sci.* 38 (2014) 95-109.
- [2] R. Ouahès "Eléments de radiocristallographie", O. P. U Alger 1995.
- [3] J. Li, Y. Qin, C. Jin, Y. Li, D. Shi, L. Schmidt, L. Gan, J. Yang, "Highly ordered monolayer/bilayer TiO₂ hollow sphere films with widely tunable visible-light reflection and absorption bands". *Nanoscale* 7, 5 (11) 2013.
- [4] G. Hyett, M. Green, P. Parkin, "X-ray Diffraction Area Mapping of Preferred Orientation and Phase Change in TiO₂ Thin Films Deposited by Chemical Vapor Deposition". *J. Am. Chem. Soc.* 128 (37) 2006, 12147-12155.
- [5] D. Yong Lee and J. Cho, "Insertion of a TiO₂ buffer layer for the fixation of electrospun TiO₂ nanofibers on glass substrates". *J. Korn. Phys. Soc.* vol. 55, N°1 (2009) 84-88.
- [6] K. Reyes-Gil, A. Enrique, R. García, and D. Rafteryz, "Photoelectrochemical analysis of anion doped TiO₂ colloidal and powder thin film electrodes". *J. Electrochem. Soc.* 153 (7) 2006, A1296-A130.
- [7] E. Mahdi, M. Hamdi, M. Meor Yusoff and P. Wilfred, "XRD and EDXRF analysis of anatase nano-TiO₂ synthesized from mineral precursors". *Adv. Mater. Res.* vol. 620 (2013) 179-185.
- [8] S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, "Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂". *Phys. Rev.* vol. 154, N°2 (1967) 522-526.
- [9] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, " Raman spectrum of anatase, TiO₂". *J. of Raman Spectroscopy* 7(6), 321 (1978).
- [10] A. Felske, W.J. Plieth, "Raman spectroscopy of titanium dioxide layers". *Electrochimica Acta*, vol. 34, Issue 1 (1989) 75-77.
- [11] L. Baia, A. Peter, V. Cosoveanu, E. Indrea, M. Baia, J. Popp, V. Danciu, "Synthesis and nanostructural characterization of TiO₂ aerogels for photovoltaic devices". *Thin Solid Films*, vols 511-512, issue 26 (2006) 512-516.
- [12] S. Sahoo, A. Arora and V. Sridharan, "Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO₂ nanocrystals". *J. Phys. Chem. C* 113 (39) 2009, 16927-16933.
- [13] J. C. Parker and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* 56, 1246 (1990).

- [14] M. J. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin, Z. D. Dohcevic, Z. V. Popovic, "Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable temperature Raman spectroscopy". *Science of Sintering*, vol. 41 Issue 1 (2009) 67-73.
- [15] F.X. Perrin, V. Nguyen & J.L. Vernet, "FTIR spectroscopy of acid modified titanium alkoxides: Investigations on the nature of carboxylate coordination and degree of complexation". *J. Sol-Gel Science and Technology*, vol. 28, Issue 2 (2003) 205-215.
- [16] D. C. Garratt, P. G. Marshall, "The application of infrared spectroscopy to pharmaceutical analysis". *J. P. P.* vol. 6, Issue 1 (1954) 950-961.
- [17] M. Peltre, J. Guignard et H. Pezerat, *J. Chim. Phys.* vol. 76 (1979) 104-106.
- [18] N. R. Walker, R. S. Walters, E. D. Pillai, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of V⁺(H₂O) and V⁺(D₂O) complexes: Solvent deformation and an incipient reaction". *J. chem. Phys.* 119, issue 20, 10471 (2003)
- [19] H. H. Perkampus, *uv-vis and its applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1992.
- [20] T. A. Egerton, "UV-Absorption, —The Primary Process in Photocatalysis and Some Practical Consequences". *Molecules* 19 (2014) 18192-18214.
- [21] I. Tanabe and Y. Ozaki, "Far and deep ultraviolet spectroscopic investigations for titanium dioxide: electronic absorption, Rayleigh scattering, and Raman spectroscopy". *J. Mater. Chem. C*, 4 (2016) 7706-7717.
- [22] P.K. Manoj, P. Koshy, V.K. Vaidyan, *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, Issue 2 (2012) 79-85.
- [23] C. Colliex. *La microscopie électronique*. PFU Que sais-je ?, 1996.
- [24] P. Hawkes, "Electrons et microscopes vers les nanosciences". CNRS éditions, Belin (1995).
- [25] R. F. Egerton, "Physical principles of electron microscopy an introduction to TEM, SEM and AEM". Springer (2005).
- [26] D. B. Williams and C. B. Carter "Transmission electron microscopy". Plenum Press, New York (1996).

Chapitre 5
Chapitre 5

Partie expérimentale
Partie expérimentale

V.1. Introduction

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des poudre et des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode sol gel à partir du tétraisopropoxyde de titane ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) comme une source de titane et l'hydroxyde de tétraméthylammonium ($C_4H_{13}NO$) en tant qu'agent structurant.

V.2. Définition des produits utilisés

V.2.1. Tétraisopropoxyde de titane ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)

Le précurseur employé pour la synthèse de l'oxyde de titane est un alcoxyde de titane nommé tétraisopropoxyde de titane, de formule brute $C_{12}H_{28}O_4Ti$. Sa formule topologique est donnée sur la figure V. 1. Le TTIP est le plus utilisé comparativement aux autres alcoxydes de titane en raison de sa faible viscosité à température ambiante.

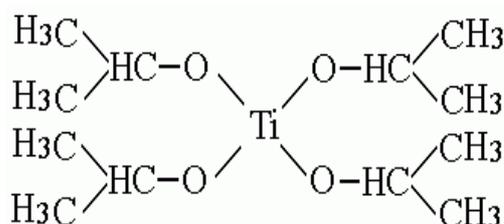


Figure V.1: Structure moléculaire du TTIP

Quelques propriétés de cet alcoxyde sont reportées dans le tableau V.1. Le TTIP réagit facilement avec l'eau en formant des polymères infinis de TiO_2 .

Masse molaire	284,2 g/mol
Masse volumique	0,96 g/cm ³
Densité à 25 °C	0,995
Indice de réfraction à 20°C	1,464
Viscosité à 15 °C (cp)	2,11-2,29
$\Delta H_f^{\circ} (s \rightarrow l)$ (Kcal.mol ⁻¹)	-377±2,29
$\Delta H_f^{\circ} (l \rightarrow v)$ (Kcal.mol ⁻¹)	14,7
$\Delta S_{(15^\circ C)}$ (cal.°C ⁻¹ .mol ⁻¹)	40,5

Tableau V.1: Propriétés physiques du précurseur TTIP

V.2.2. Hydroxyde de tétraméthylammonium ($C_4H_{13}NO$)

C'est une base organique de formule chimique brute est $C_4H_{13}NO$; utilisée pour stabiliser le sol et catalyser l'hydrolyse des alcoxydes. Sa formule topologique est donnée sur la figure V.2.

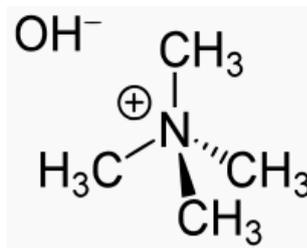


Figure V.2: Structure moléculaire du TAMOH.

L'utilisation de TMAOH comme un catalyseur basique donne des solutions colloïdales, et des films transparents au rayonnement uv-visible même après un traitement thermique. Le TMAOH peut ajuster la taille des nanocristaux de TiO_2 obtenu.

Le TMAOH fournit un cation organique $^+N(CH_3)_4$ pour assister et diriger le processus de nucléation et croissance, en conservant une structure intermédiaire. Nous rapportons dans le tableau V.2 les propriétés essentielles de cette base organique. C'est un agent structurant largement utilisé dans la synthèse des nanoparticules.

Formule chimique	$(CH_3)_4NOH$
Masse molaire	91,15 g /mol
Densité	1,015
Etat physique	Liquide
Couleur	Incolore ou de couleur paille
Point d'ébullition	60-65 ° C
pH	> 13
Point d'éclair	> 100 ° C
Pression de vapeur	23,33 hPa à 20°C
Stabilité	Stable. Inflammable.

Tableau V.2: Propriétés physiques et chimiques de TAMOH

V.2.3. 2-isopropanol

Les alcoxydes de titane sont très réactifs avec l'eau. Donc il est nécessaire d'utiliser un solvant comme 2-isopropanol, pour permettre la réaction de l'alcoxyde avec l'agent structurant.

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

Nous présentons dans le tableau V.3 quelques propriétés de l'alcool parent de l'alcoxyde utilisé dans ce travail.

Produit	2-isopropanol
Formule chimique	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
Masse molaire	60,10 g/mol
Pureté	99,5%

Tableau V.3: Propriétés physiques de 2-isopropanol.

V.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** a pour but d'obtenir un gel à partir de la solution colloïdale précédemment préparée.

Le procédé de synthèse du matériau peut être simplifié par l'organigramme suivant:

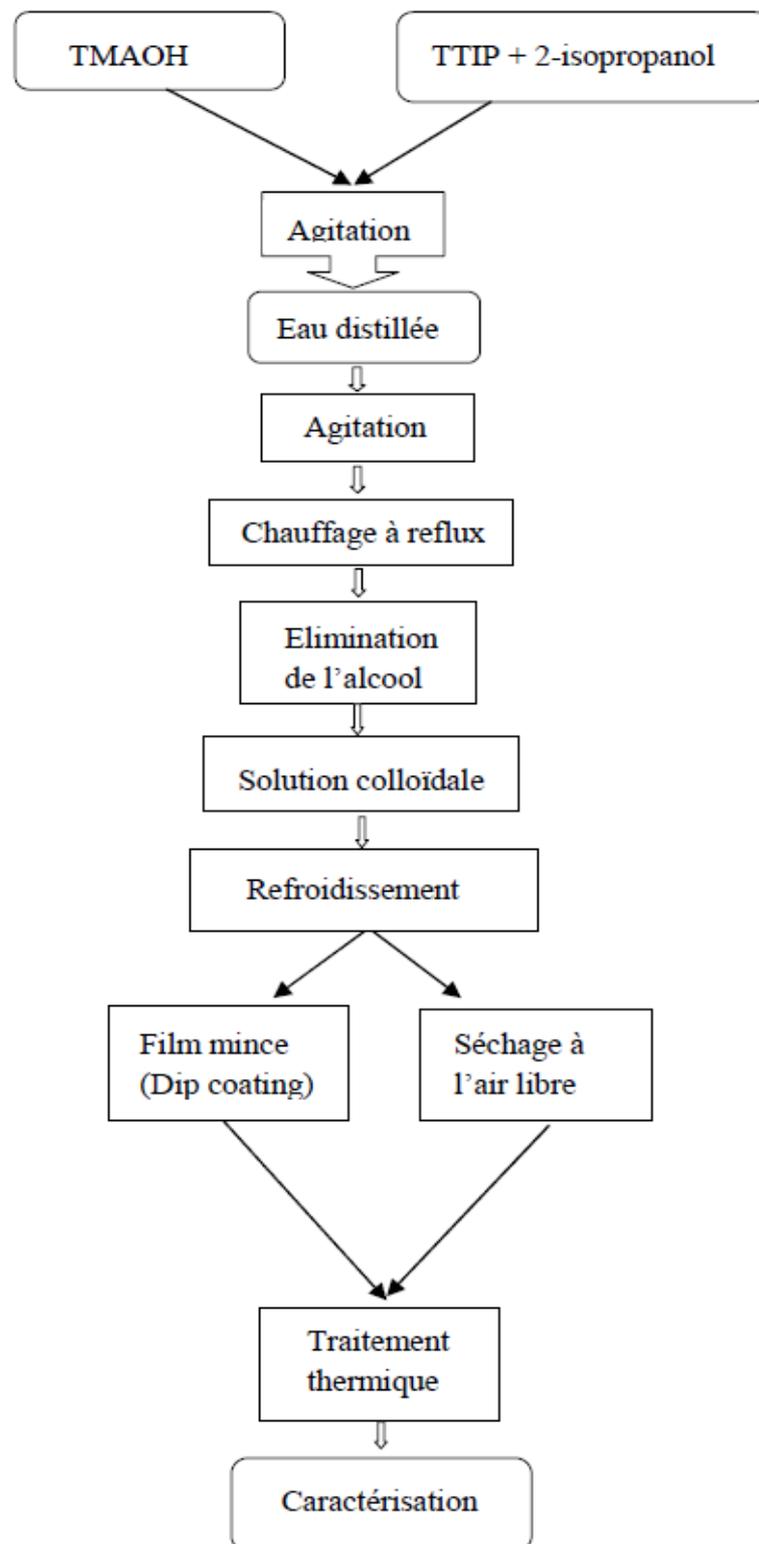


Figure V.3: Synthèse de TiO_2 par la méthode sol gel.

V.3.1. Préparation de la 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 [1].

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 V.4: Formation d'une solution blanchâtre.

D'autre part, 150 ml de l'eau distillée est introduit dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermomètre, le troisième col se trouve fermé.

On ouvre le col fermé et à l'aide d'un entonnoir on introduit la solution blanchâtre dans le ballon tricol qui est soumis à un chauffage et une agitation permanents. Le troisième col est ensuite fermé après l'introduction de la solution blanchâtre.

Avec la progression de chauffage du mélange réactionnel sous agitation (TTIP, TMAOH, le 2-isopropanol et l'eau) la solution devienne transparente.

Quand la température de la solution atteindra 83-90 °C [2], l'isopropanol est retiré de la solution par distillation avec un réfrigérant droit (la température d'ébullition de l'isopropanol est de 82,6°C).

Au-delà de cette température le mélange réactionnel dans le ballon est pratiquement exempt de l'isopropanol. La quantité de l'alcool retirée du ballon sera ensuite mesurée par une

éprouvette graduée; elle est égale à 30 ml. Le réfrigérant droit est remplacé par un réfrigérant serpentín vertical.

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



Figure V.5: Montage pour l'élimination de l'alcool

Après refroidissement, nous obtenons la solution colloïdale. Une partie de cette solution colloïdale est évaporé à l'air libre pendant plusieurs jours pour être ensuite calciné à fin d'obtenir des poudres de TiO_2 .

L'autre partie de la solution colloïdale est utilisée pour élaborer des films minces par la méthode spin-coating.



Figure V.6: Montage expérimentale après élimination de l'alcool.

Les matériaux élaborés par voie sol-gel sont généralement amorphes. La structure cristalline est obtenue après un traitement thermique adéquat [3].

V.3.2. Préparation de la poudre de TiO_2

Pour obtenir le TiO_2 sous forme de poudre, les solutions colloïdales sont évaporées à l'air libre pendant plusieurs jours. Les gels obtenus sont soumis aux traitements thermiques afin d'éliminer les produits organiques qui restent enfermés dans la phase minérale et pour favoriser la cristallisation de TiO_2 amorphe.

Le four utilisé pour la calcination des échantillons est de marque "Niive MF 120"



Figure V.7: Four utilisé pour le traitement thermique.

V.3.3. Traitement thermique des échantillons

Le matériau est soumis à une calcination à différentes températures.

Le but de ce procédé est l'élimination des produits organiques utilisés lors de la préparation des matériaux et la transformation de titanates amorphes au TiO_2 anatase. Plusieurs vitesses de calcination ont été essayées. Les vitesses de traitement thermique les plus rapides ont l'inconvénient d'avoir des températures de début de cristallisation élevées. Elles donnent également des matériaux de couleurs noires, parce que l'élimination totale des composés organiques contenues du mélange réactionnel initial n'a pas eu lieu. Finalement, nous avons adopté une vitesse de calcination égale à $0,83 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ avec un palier de maintien de 6 heures à la température maximale de traitement.

A chaque température deux échantillons dont le rapport (Ti /TMAOH) est différent sont calcinés pour la comparaison.

Pour le matériau $\text{Ti}/\text{TMAOH}=2/2$, nous avons 200, 300, 400, 500, 550 $^\circ\text{C}$.

Pour le matériau $\text{Ti}/\text{TMAOH}=2/1$, nous avons 200, 300, 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 vous montrons les photographies des échantillons suivants:



Ti/TMAOH=2/1



Ti/TMAOH=2/2

Figure V.8: les deux types de matériaux avant traitement thermique



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 400°C



Ti/TMAOH=2/2 calciné à 400°C



Ti/TMAOH=2/1 calciné à 500°C



Ti/TMAOH=2/2 calciné à 500°C

Figure V.9: Les deux types de matériaux après traitement thermique

V.3.4. Préparation de films de TiO_2

Les films de TiO_2 sont déposés sur des substrats de quartz par la méthode de spin-coating (vitesse de rotation = 2500 tours par minute et pendant 90 secondes). Avant le dépôt, les substrats sont nettoyés par l'acétone et l'eau distillée pendant 15 minutes dans un bain ultrasons. Après dépôt, les films sont traités à différentes températures, maintenus une demi-heure à la température maximale de calcination. Enfin, on les laisse se refroidir jusqu'à l'ambiante.

V.4. Caractérisation de la poudre de TiO₂

V.4.1. Par diffraction des rayons X

Cette technique de caractérisation peut donner des informations très utiles sur les phases cristallines existantes dans les différentes poudres durant leurs traitements thermiques.

Les diffractogrammes résultants peuvent mettre en évidence; la température de cristallisation, les phases cristallines qui apparaissent ou disparaissent au cours du traitement thermique à différentes températures, ainsi que la taille des cristallites relative à chaque température de calcination.

Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation des échantillons est un "X'PertPro" de la marque Panalytical utilisant les raies K α et K β 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 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV– 30 mA. Les mesures sont effectuées sous un angle d'attaque 0.54°, un pas angulaire de 0.017° avec un temps d'acquisition 0.05s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 20^\circ$ et 80° .

V.4.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement utilisée pour caractériser les phases présentes dans un échantillon. Elle est facile à mettre en œuvre, elle nécessite seulement une très petite quantité de matière et aucune préparation spéciale n'est nécessaire. Par cette technique de caractérisation, nous pouvons suivre l'évolution des matériaux durant leur traitement thermique. En outre, on peut obtenir des informations importantes sur l'influence de la concentration de l'agent structurant dans le matériau durant sa transformation de titanate de tétraméthylammonium au TiO₂ anatase.

En tenant compte des composés restant dans le gel final après chauffage à reflux et évaporation à l'air pendant plusieurs jours. Pour simplifier: on va étudier l'évolution de matériaux pendant la calcination à partir de la température ambiante jusqu'à 300°C, dans un premier temps. Puis, dans un deuxième temps, nous allons les étudier à partir de 400°C jusqu'à 550°C.

V.4.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de la marque Bruker Equinox 55, en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais). Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 512 - 4000 cm^{-1} avec une source irradiant dans le moyen infrarouge.

V.4.4. Le microscope électronique en transmission.

La morphologie d'un échantillon traité à 500°C et dont le rapport Ti/TMAOH est de 2/2 a été examinée par le microscope électronique en transmission PHILIPS CM 12. La tension d'accélération des électrons peut atteindre 100 kV.

Avant son observation, le matériau est réduit en poudre, introduit dans un tube à essai qui contient de l'eau distillée puis dispersé à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 10 minutes, dans le but d'éviter tous phénomènes d'agglomérations de la poudre. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre et séché à l'air avant l'observation en microscopie.

V.4.5. Spectroscopie UV-visible

Cette méthode est employée dans ce travail pour deux raisons: la détermination de quelques propriétés des films comme l'évolution de la bande interdite en fonction de la température de calcination et l'évaluation de l'activité photocatalytique.

Les films utilisés pour la détermination de la bande interdite et ceux utilisés dans les tests photocatalytiques sont préparés dans des conditions identiques: Une quantité de la solution colloïdale est prélevée par une pipette de Pasteur puis, elle est déposée sur un substrat en quartz par la méthode spin-coating; dans les conditions suivantes: (vitesse de rotation = 2500 tours/ minute et pendant 90 secondes). Avant le dépôt, le substrat est précédemment nettoyé par l'acétone et l'eau distillée pendant 15 minutes dans un bain ultrasons. Après dépôt, les films sont traités à différentes températures, maintenus une demi-heure à la température maximale de calcination et enfin laisser se refroidir jusqu'à l'ambiante.

V.4.6. L'activité photocatalytique de différents films.

Pour les mesures d'activité photocatalytique que nous avons procédé comme suit: une solution de bleu de méthylène (0,053mol/l) est préalablement préparée. Un substrat en quartz sur lequel est posée une couche (des couches) mince est introduit dans cette solution. Avant irradiation, le système est maintenu dans le noir pendant deux jours afin d'obtenir un équilibre d'adsorption du colorant à la surface du photocatalyseur.

Après deux jours l'échantillon est retiré de la solution, lavée par l'eau distillée et séchée à l'aide de l'air comprimé.

Avant l'irradiation par une source de rayonnement ultraviolet, un premier spectre UV-visible est immédiatement enregistré. La face recouverte par la couche mince de TiO_2 (face active) est positionné sur un support de téflon permettant de la maintenir à 50 mm devant une lampe UV (Philips PLS 11W). Cette lampe émet un spectre continu dans le domaine des UV, avec un maximum d'émission situé à 365 nm.

Le système échantillon et lampe UV est placé dans un endroit recouvert totalement par un papier d'aluminium très réfléchissant afin de permettre une irradiation maximale de l'échantillon.

L'irradiation de l'échantillon a lieu pendant 30 secondes ensuite; un spectre UV-visible est enregistré. Cette opération (irradiation durant 30 secondes et enregistrement du spectre UV-vis) est répétée jusqu'à la dégradation totale du colorant.

V.5. Conclusion

En adaptant les conditions expérimentales (rapport molaire Ti/TMAOH et vitesse de calcination), il a été possible de synthétiser la phase anatase à l'échelle nanométrique. En utilisant différentes méthodes de caractérisation, nous avons pu connaître la température de début de cristallisation, l'évolution de la taille des cristallites au cours de traitement thermique, l'influence du rapport Ti/TMAOH sur la taille des cristallites ainsi que sur la qualité des matériaux obtenus et sur son activité photocatalytique.

Références bibliographiques

- [1] M. Mahr, T. Hübert, M. Sabel, B. Schartel, H. Bahr, H. Militz, "Fire retardancy of sol-gel derived titania wood-inorganic composites". *J. Mater. Science*, vol. 47, Issue 19 (2012) 6849-6861.
- [2] R. Moussaoui, K. Elghniji, M. Mosbah, E. Elaloui, Y. Moussaoui, "Sol-gel synthesis of highly TiO₂ aerogel photocatalyst via high temperature supercritical drying". *J. Saudi Chem. Soc.* 21, issue 6 (2017) 751-760
- [3] F. Sayilkan, M. Silturk, H. Sayilkan, Y. Onal, M. Akarsu and E. Arpac, "Characterization of TiO₂ synthesized in alcohol by a sol-gel process: The effects of annealing temperature and acid catalyst". *Turk. J. Chem*, 29 (2005) 697-706.

Chapitre 6

Chapitre 6

Résultats & discussions

Résultats & discussions

Cette section a pour but la détection et la caractérisation des phases cristallines existantes dans les différentes poudres durant leurs traitements thermique.

VI.1. Technique de caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes résultants peuvent mettre en évidence; la température de cristallisation, les phases cristallines qui apparaissent ou disparaissent au cours du traitement thermique à différentes températures, ainsi que la taille des cristallites.

Les figures VI.1 et VI.2 représentent les diffractogrammes des échantillons où $Ti/TMAOH=2/1$ et $Ti/TMAOH=2/2$; calcinés à 200, 300, 400, 500 et 550°C. La vitesse de calcination choisie pour cette caractérisation est fixée à 0,83°C/min.

Entre 200 et 300°C, les matériaux ne montrent aucune diffraction caractéristique; ils sont complètement amorphes [1].

A partir de 400°C, les deux matériaux commencent à se cristalliser. Cette cristallisation s'améliore avec l'augmentation de la température.

Dans le domaine de la température exploré par le traitement thermique (400°C - 550°C), le matériau cristallise exclusivement sous forme de l'anatase pur.

A 400°C, la cristallisation de l'échantillon où le rapport $Ti/TMAOH=2/1$ est plus rapide que celle de deuxième type. On peut observer et indexer tous les pics de l'anatase à 2θ [25,57° (101); 37,18°(103); 38,17°(004); 38,84°(112); 48,50°(200); 54,20°(105); 55,43°(211); 63,00°(204); 69,01°(116) ; 70,72°(220); et 75,34°(215)], fiches numéros (01-073-1764).

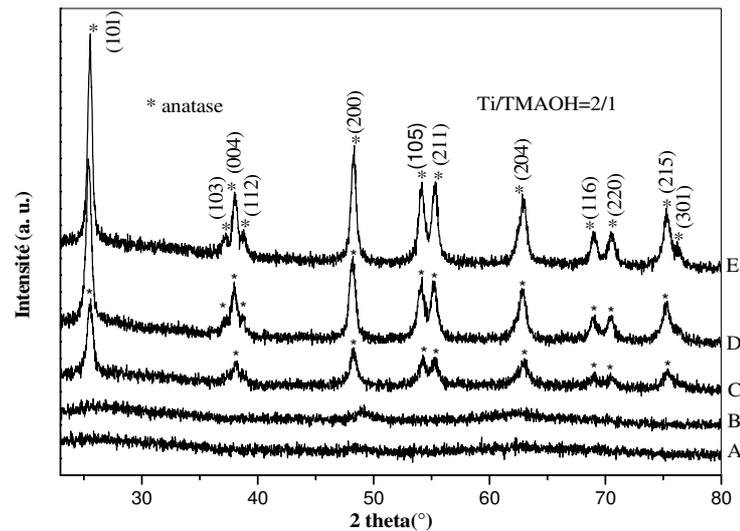


Figure VI.1: Diffraction des Rayons X : A) 200°C, B) 300°C, C) 400°C, D) 500°C et E) 550°C. Ti/TMAOH=2/1

Par contre, dans l'échantillon où le rapport Ti/TMAOH=2/2, les pics de la anatase à $2\theta = 38,17^\circ$; $69,01^\circ$; $70,72^\circ$ n'apparaissent encore pas à cette température (400°C).

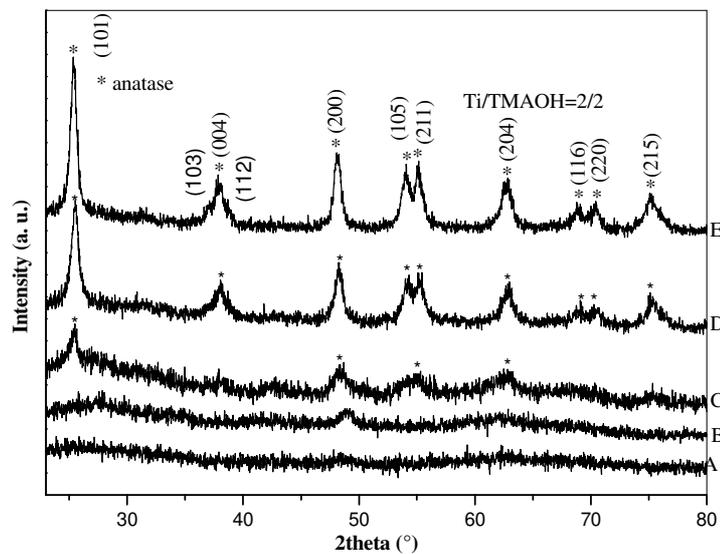


Figure VI.2: Diffraction des Rayons X: A) 200°C, B) 300°C, C) 400°C, D) 500°C et E) 550°C. Ti/TMAOH=2/2.

La cristallisation commence alors initialement dans le matériau où le rapport Ti/TMAOH=2/1. Le pic à $2\theta = 76,28^\circ$ (301) commence à apparaître à partir de 500°C et devient plus clair à 550°C, ce pic n'apparaît plus dans le matériau à haut teneur en TMAOH.

Cette différence de cristallisation est due à la concentration de TMAOH, qui est connu par son effet retardateur de la cristallisation [2].

La diffraction des rayons X a permis de calculer la taille des cristallites de l'oxyde de titane par l'équation de Scherrer: $L = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos \theta}$; Où L: est la taille moyenne des cristallites; K: est une constante (K = 0,9); λ : est la longueur d'onde ($\lambda_{Cu} = 1.5406$); β : est la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense; θ : L'angle de diffraction.

Le tableau VI.1 regroupe les données nécessaires issues de l'affinement de différents diffractogrammes à différentes températures pour le calcul de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination, avec un angle de Bragg $2\theta=25,378^\circ$. L'affinement aura lieu à l'aide du logiciel approprié "high-score".

Température de calcination (°C)	Largeur à mi hauteur	
	Ti/TMAO H=2/1	Ti/TMAO H=2/2
400	0,61639	1,1371
500	0,50627	0,34627
550	0,42694	0,325

Tableau VI.1: Données nécessaires pour le calcul de la taille des cristallites.

Les valeurs de la largeur à mi hauteur (FWHM) sont estimées également par un logiciel "X'Pert HighScore". Nous remarquons une diminution continue de la largeur à mi hauteur (FWHM) avec l'augmentation de la température de calcination, ce phénomène est une indication sûre de l'augmentation de la tailles des particules au cours de l'élévation de la température [3]. Le pic le plus intense de TiO₂ anatase (101) est choisi pour les calculs de la taille de cristallites.

L'évolution de la taille des cristallites de deux types de matériaux en fonction de la température de calcination est représentée dans la figure ci-dessous.

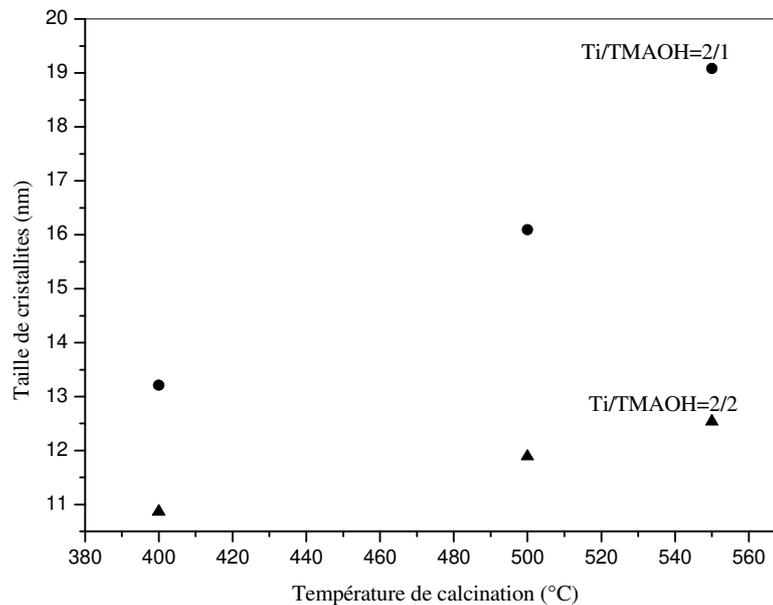


Figure VI.3: Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination et du rapport Ti/TMAOH.

Nous observons une augmentation continue de la taille des cristallites avec la température de calcination. Dans le matériau à bas teneur en TMAOH, la taille de cristallites augmente de 13,21 jusqu'à 19,08 nm; dans le matériau à haut teneur en TMAOH, la taille évolue de 10,87 à 12,54 nm. L'effet bénéfique de la température sur la taille des cristallites est très bien connu dans la littérature [4]; elle augmente généralement sous l'effet de croissance des cristaux, surtout lorsqu'il n'y a pas de transformation entre les phases cristallines dans le matériau. La différence de la taille de cristallites à la même température entre les deux types de matériau est due à la différence de concentration de TMAOH largement connu par son effet retardateur de cristallisation [5].

VI.2. Spectroscopie Raman

L'intérêt de cette section est de suivre l'évolution des matériaux durant leur traitement thermique par la spectroscopie Raman. En outre, on va mettre en évidence l'influence de la concentration de l'agent structurant sur la transformation de titanate de tétraméthylammonium au TiO_2 anatase.

En tenant compte des composés restant dans le gel final après chauffage à reflux et évaporation à l'air pendant plusieurs jours. L'isopropanol est retiré pendant la préparation de la solution colloïdale.

Pour simplifier: on va étudier l'évolution des matériaux au cours de leurs calcinations à partir de la température ambiante jusqu'à 300°C, dans un premier temps. Puis, dans un deuxième temps, nous allons les étudier à partir de 400°C jusqu'à 550°C.

Il est connu que l'ion tétraméthylammonium possède une molécule de symétrie tétraédrique (Groupe ponctuel de symétrie T_d). La théorie des groupes donne la représentation suivante: $\Gamma_{vib} = 3a_1 + 1a_2 + 4e + 4f_1 + 7f_2$. Où: a_1 , a_2 , e et f_1 sont actifs dans la spectroscopie Raman [6], tandis que le mode f_2 est actif dans l'infrarouge.

La figure VI.4 représente les spectres Raman du matériau calciné à 100, 200 et 300°C du matériau dont le rapport Ti/TMAOH est 2/1.

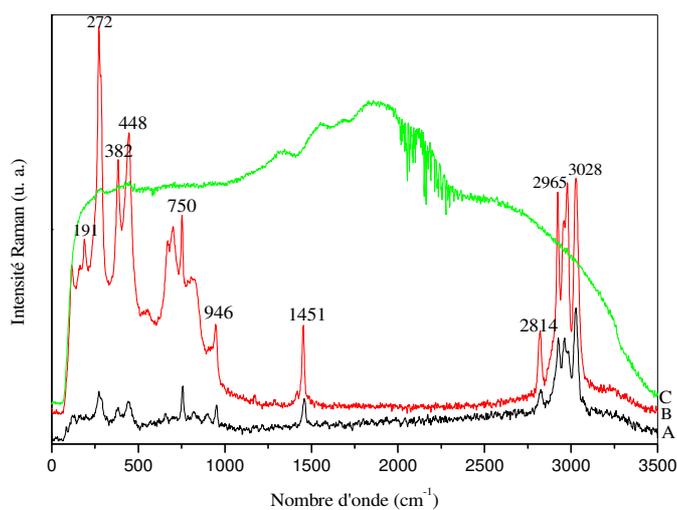


Figure VI.4: Spectres Raman de la poudre: A) poudre séchée à 100°C, B) traitée à 200 °C, C) calcinée à 300°C.

Les pics situés à 382 et 448 cm^{-1} sont attribués aux modes de déformation de la liaison N-C [7]. Les vibrations symétriques et asymétriques de balancement du groupe (C-N) sont à 750 et 946 cm^{-1} respectivement [7-9]. Les deux pics situés à 1451 et 2818 cm^{-1} sont attribués à la déformation symétrique et asymétrique de CH_3 [8].

Les vibrations de balancement symétriques et asymétriques du groupe précédent sont à 2965 et 3028 cm^{-1} , respectivement [8]. Les pics situés à environ 191 et 272 cm^{-1} ne sont pas caractéristiques ni de l'agent structurant (TMAOH) ni de TiO_2 ou son alcoxyde, ce qui nous mène à penser que la solution de départ n'est pas une dispersion colloïdale simple de TIP et TMAOH, mais elle contient sans doute des complexes de titane et de l'hydroxyde de tétraméthylammonium [10].

L'examen grossier des spectres des deux matériaux montre qu'ils sont identiques. Mais un examen plus minutieux montre certaines différences importantes. La figure VI.5 nous montre quelques différences significatives.

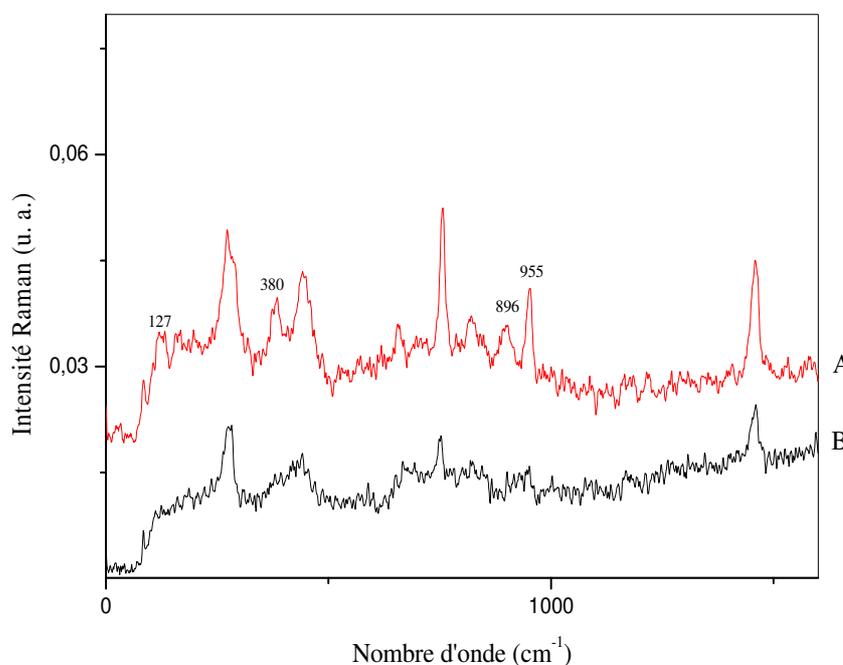


Figure VI.5: Spectre Raman des matériaux bruts: A) $\text{Ti/TMAOH}=2/1$, B) $\text{Ti/TMAOH}=2/2$.

Sur la figure VI.5, on représente les deux types de matériaux bruts (c-à-d, après leurs séchages à l'air libre, pendant plusieurs jours et avant leurs traitements thermiques). On observe que l'hydroxyde de tétraméthylammonium dans le matériau à basse teneur en TMAOH ($\text{Ti/TMAOH}=2/1$) cristallise mieux que la poudre à haute teneur en TMAOH ($\text{Ti/TMAOH}=2/2$).

Les pics autour de 127, 380, 896, 956 cm^{-1} dans les deux spectres n'ont pas la même hauteur d'autres qui n'apparaissent encore pas. Cela, nous indique que les deux matériaux ne sont pas identiques de point de vue de la microstructure.

À partir de 400°C, les spectres des deux matériaux deviennent plus identiques et ne se différencient pas. C'est pour cette raison que nous montrons ici uniquement les spectres relatifs au matériau qui possède une meilleure activité photocatalytique.

On représente sur la figure VI.6 les spectres Raman des poudres de titanate de tétraméthylammonium calcinées à des températures 400, 500 et 550°C pour le matériau dont le rapport $\text{Ti/TMAOH}=2/2$.

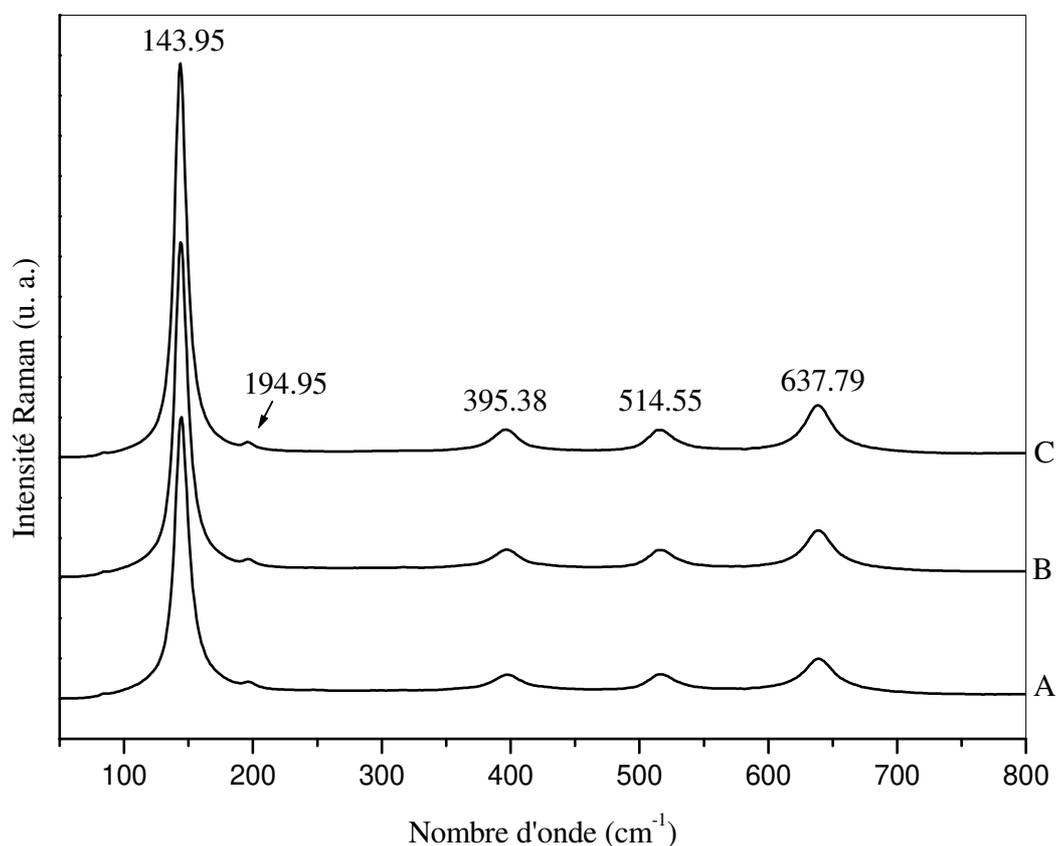


Figure VI.6: Spectres Raman du matériau recuit à: A) 400 °C, B) 500 °C, C) 550 °C.

La transformation de titanate de tétraméthylammonium vers l'oxyde TiO_2 (anatase) se produit à 400°C . La finesse de pics peut être liée à la taille de cristallites et au degré de cristallinité de l'oxyde [11]. Oshaka et al [12] ont rapporté que l'existence de six (06) principaux pics Raman à 144 , 197 , 399 , 513 , 519 , et 639 cm^{-1} , indiquent la présence d'oxyde TiO_2 sous sa forme anatase pur. Les deux pics situés à 513 et 519 cm^{-1} apparaissent à basse température (73 K). Mais, à la température ambiante, ils sont confondus en un seul pic qui apparaît à environ 514 cm^{-1} .

VI.3. Spectroscopie infrarouge

Les échantillons sont soumis à des calcinations à différentes températures, afin d'éliminer les produits organiques qui restent piéger dans la phase minérale. Les spectres FTIR de deux matériaux calcinés de la température ambiante jusqu'à 400°C sont présentés sur les figures VI.7 et VI.8.

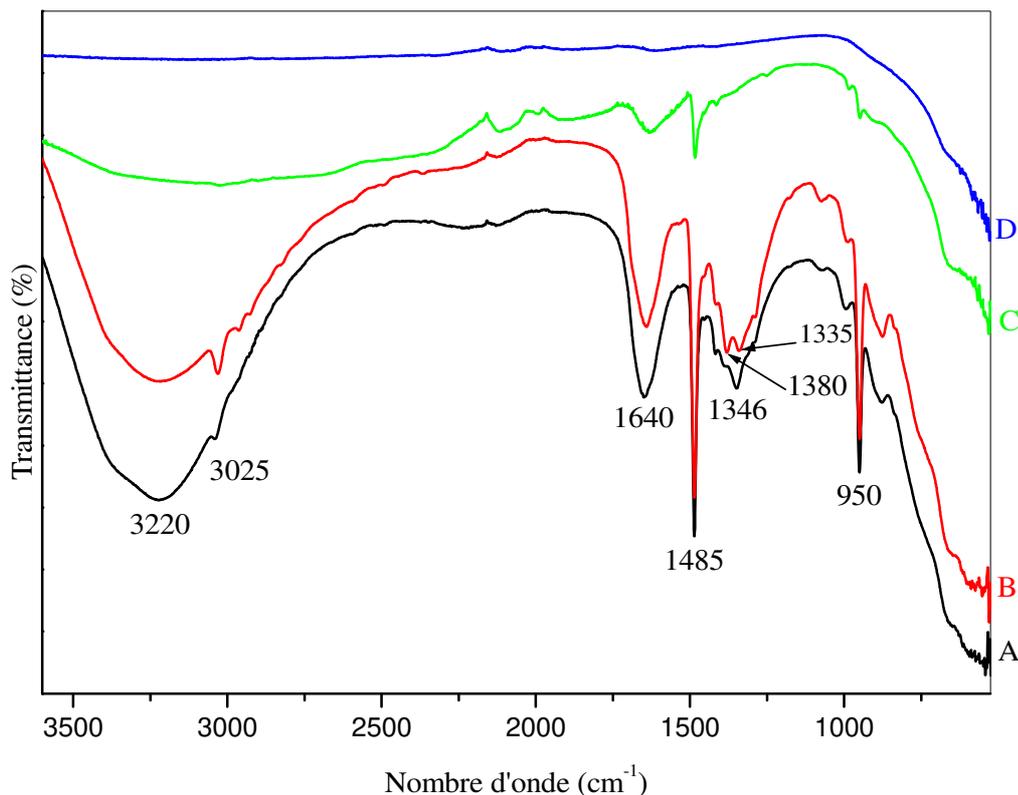


Figure VI.7: Spectres FTIR du matériau $\text{Ti/TMAOH}=2/1$ recuit à : A) température ambiante, B) 100°C , C) 300°C , D) 400°C .

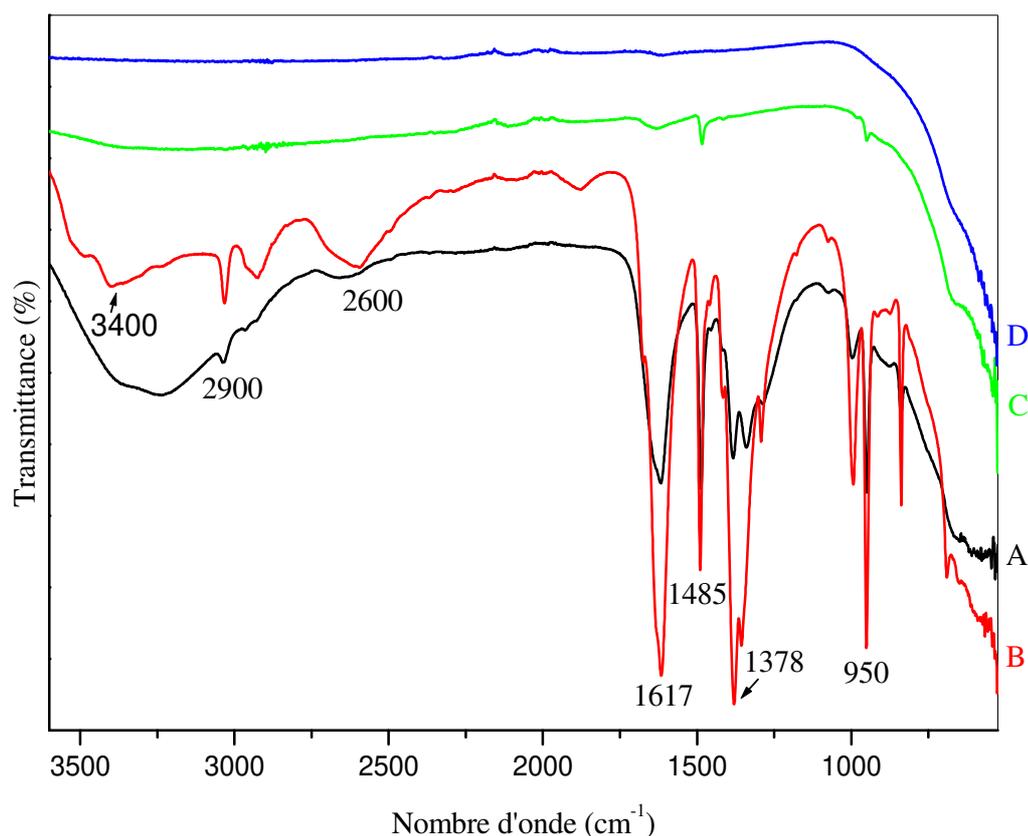


Figure VI.8: Spectres FTIR du matériau Ti/TMAOH=2/2 recuit à : A) température ambiante, B) 100°C, C) 300°C, D) 400°C.

Le pic à 950 cm^{-1} est assigné aux vibrations d'élongations symétriques de la liaison C-N, le pic situé à $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ est attribuée au mode de balancement de la liaison C-H dans le radical CH_3 , tandis que les pics situés à 1417 et 1487 cm^{-1} pourraient être affectés aux déformations symétriques et asymétriques du groupement CH_3 , respectivement [13]. Il est rapporté que l'augmentation de l'intensité de trois bandes situées à 950 , 1417 et 1487 cm^{-1} , confirme que le TiO_2 possède une charge de surface négative [14].

Ce phénomène est plus prononcé de l'ambiante jusqu'à 100°C , puis il devient moins important à 300°C , pour s'annuler complètement à 400°C . Cette température est la température de cristallisation comme nous avons montré précédemment par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. La bande centrée à 1640 cm^{-1} révèle la présence de groupes hydroxyles liés au titane (Ti-OH) et celles de l'eau moléculaire [15].

Lorsque la température de calcination est dans la gamme de 400 à 500 °C, la bande précédente devient très faible et se déplace jusqu'à environ 1625 cm^{-1} . À partir de ce qui précède; on peut conclure que les groupes hydroxyles ne peuvent jamais être entièrement éliminés des matériaux obtenus par cette méthode de synthèse, ils persistent même à des températures supérieures à 500°C [16]. Une large bande avec trois maxima à 1615 et 1630 cm^{-1} caractéristique de CO_2 absorbé sur la surface de TiO_2 , tandis que celle à $\sim 1675 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée au bicarbonate [17]. Les deux pics centrés à 3500 et 3400 cm^{-1} sont attribuées au CO_2 adsorbé sur la surface de TiO_2 [18].

Les bandes qui se situent à 1380 et 1356 cm^{-1} sont attribuées au groupement carbonates [19]. Les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de la liaison C-H dans le radical CH_3 sont autour de 2925 et 2962 cm^{-1} , respectivement [20]. Une large bande entre 3600 à 2900 cm^{-1} , est généralement attribuée aux groupements hydroxyles (OH) de l'eau moléculaire et de Ti-OH [21], diminue rapidement par traitement thermique et disparaît à 400°C.

Les spectres infrarouges de deux matériaux sont généralement similaires, mais ils montrent certaines différences significatives: dans le matériau où Ti/TMAOH est de 2/1, les bandes situées entre 3600 et 2900 cm^{-1} et 1750-1520 cm^{-1} [21], caractéristiques des groupes hydroxyles sont plus intenses; cela peut nous donner une idée sur la quantité d'eau et de groupes hydroxyles que le matériau peut la fixer sur sa surface.

Dans le matériau où Ti/TMAOH est équimolaire: la région située entre 3600 et 2900 cm^{-1} , montre une existence exclusive de deux pics centrés à ~ 3500 et 3400 cm^{-1} sont attribués au CO_2 absorbé sur la surface de Ti [17]. Peut-être, c'est parmi les raisons possibles pour lesquelles ce matériau possède une activité photocatalytique meilleure que le deuxième [22]. La bande entre 1750 et 1520 cm^{-1} est plus large et complexe. Les vibrations dues au CO_2 sont centrées à 1615 et 1630 cm^{-1} ; tandis que celle attribuée au bicarbonate se trouve autour de 1675 cm^{-1} [23]. La bande entre 1440 et 1200 cm^{-1} est plus intense, les pics les plus remarquables se situent à 1380 et 1356 cm^{-1} , ils sont attribués au carbonate [24].

Dans la région de fréquence aux dessous de 1200 cm^{-1} , les pics à environ 992, 950 et 838 cm^{-1} sont plus intenses. Il apparaît que les bandes caractéristiques de CO_2 et de carbonates sont plus intenses dans ce matériau.

A 400°C, les spectres infrarouge de deux types de matériaux, on remarque une disparition totale des toutes les bandes caractéristiques aux produits organiques et permettre le réseau inorganique de TiO_2 de se cristalliser sous forme d'anatase. Cette cristallisation a été confirmée précédemment par la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X (DRX).

VI.4. Le microscope électronique en transmission

La morphologie d'un échantillon traité à 500°C et dont le rapport Ti/TMAOH est de 2/2 a été examinée par le microscope électronique en transmission PHILIPS CM 12. La tension d'accélération des électrons peut atteindre 100 kV. Avant son observation, le matériau est réduit en poudre. Puis, introduit dans un tube à essai qui contient de l'eau distillée ensuite il est dispersé à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 10 minutes, dans le but d'éviter tous phénomènes d'agglomérations de la poudre. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre et séchée à l'air avant son observation en microscopie.

La figure VI.9 montre les premières observations au microscope électronique en transmission (MET). Certaines particules sont enrobées par une coque de carbone, qui correspond à la zone moins claire sur l'image. La présence de ce carbone est peut être expliquée par la décomposition incomplète des produits organiques issus de la réaction des alcoxydes de titane avec l'agent structurant.

Le carbone peut être présent d'une autre source. L'éthylène est présent comme un gaz sensibilisateur, on peut observer une décomposition partielle de la molécule d'éthylène lors de son interaction avec le laser, ce qui aboutit à une quantité de carbone supplémentaire dans les échantillons.

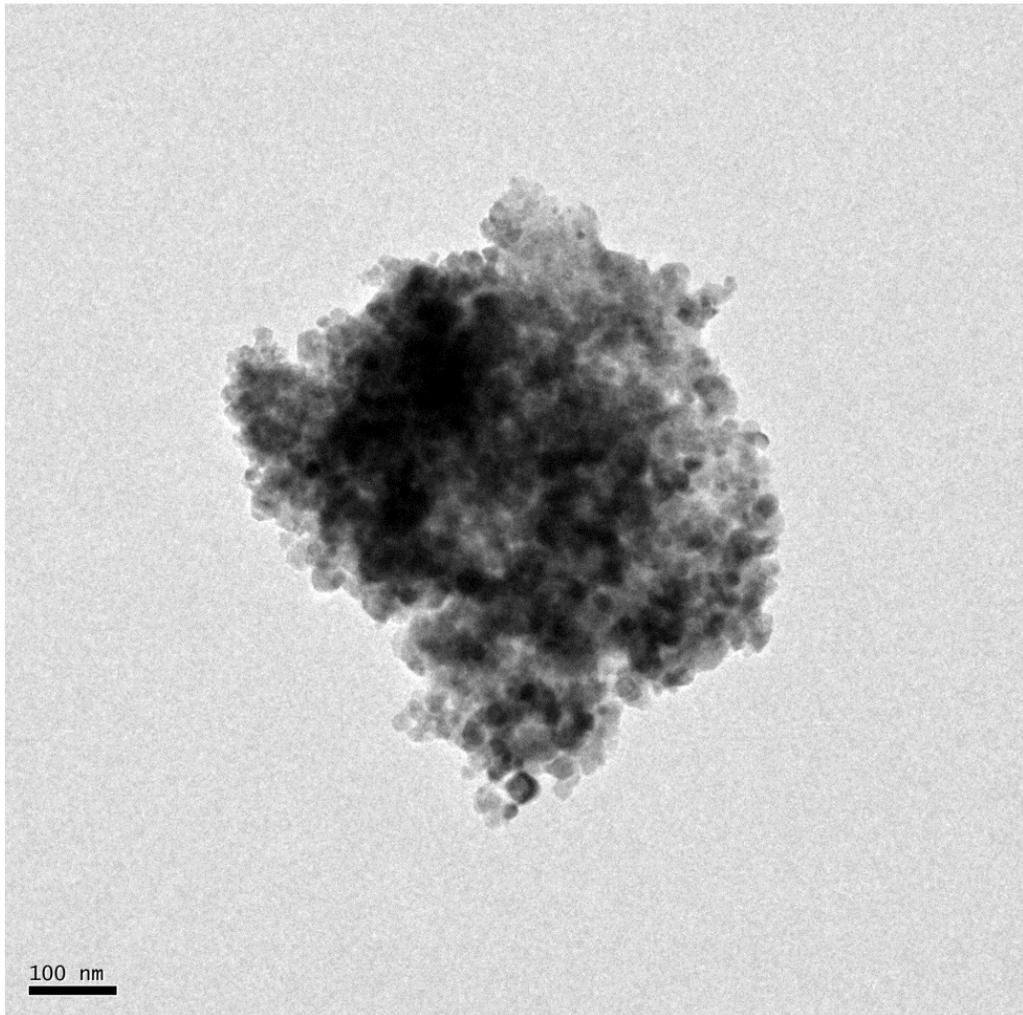


Figure VI.9: Illustration de présence de carbone dans un échantillon traité à 500°C.

La figure VI.10 montre des nanoparticules de TiO_2 pratiquement monodispersées et sans aucune forme bien définie.

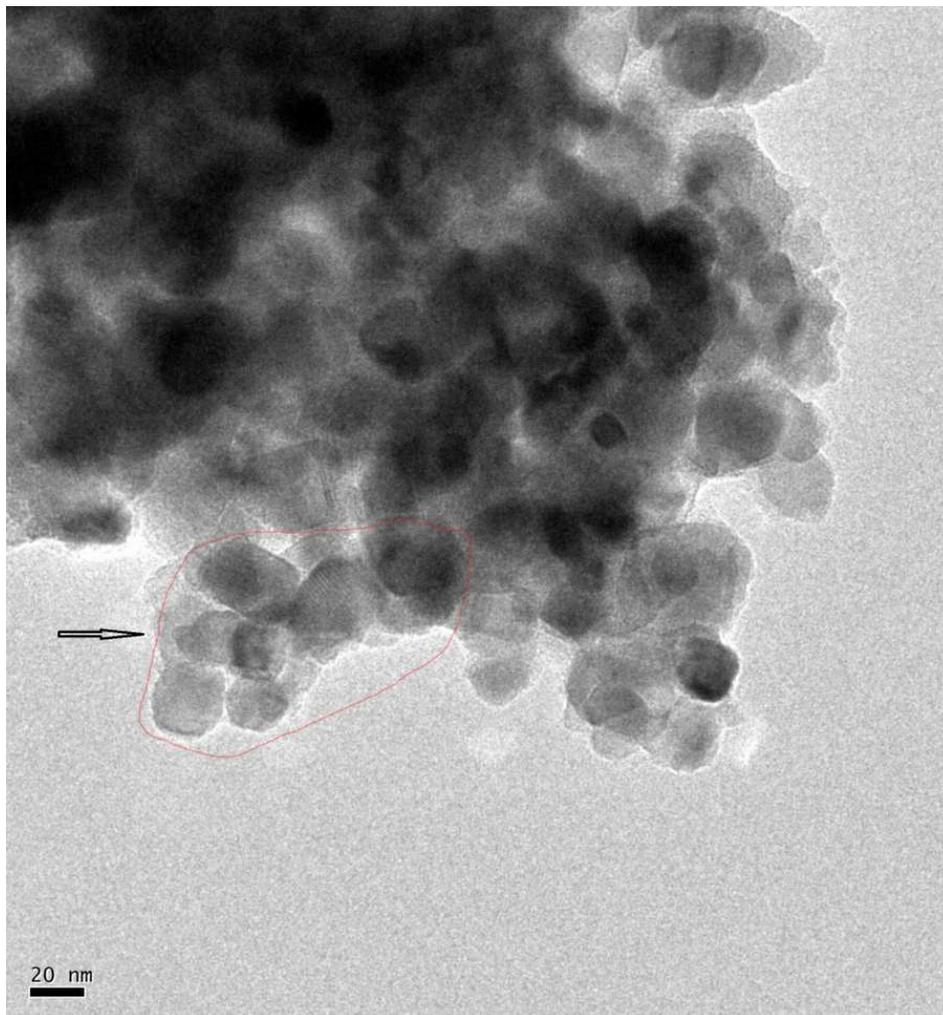


Figure VI.10: Nanoparticules de TiO_2 monodispersées.

La figure VI.11 montre deux informations plus importantes qui peuvent être retirées du MET

Le joint de grains et l'espace interréticulaire "d".

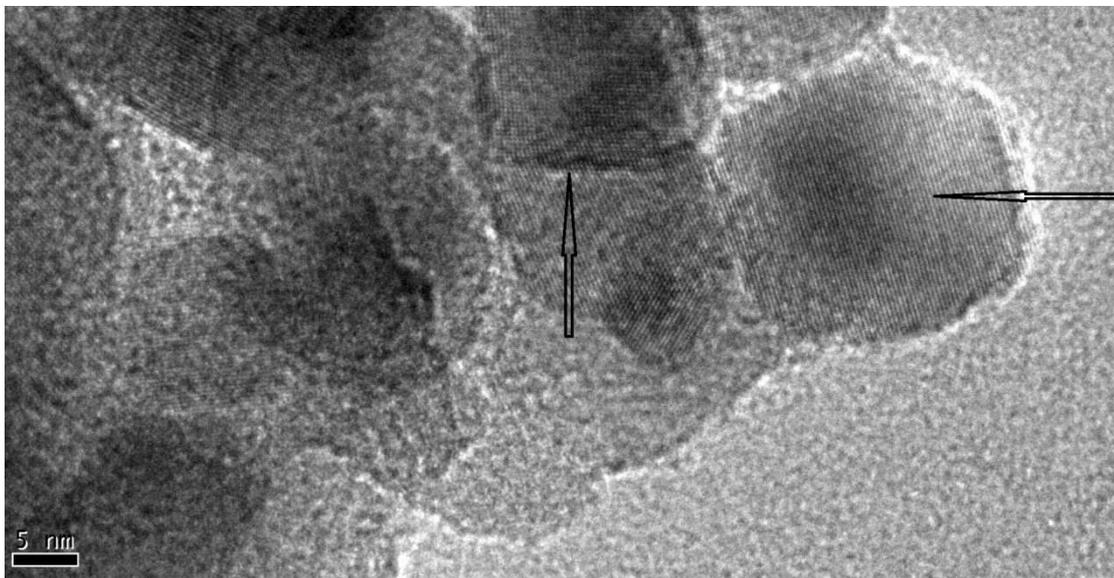


Figure VI.11: Joint de grains et espace interréticulaire "d".

L'espace interréticulaire "d" de cet échantillon a été calculé par le logiciel X'pert High score en se basant sur l'équation de Scherrer, il vaut 0,384 nm.

VI.5. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (Uv-visible) consiste à balayer l'échantillon avec un rayonnement dont la longueur d'onde varie de 200 à 900 nm. Pour les longueurs d'onde correspondant à la différence d'énergie entre une orbitale moléculaire occupée par un électron et une orbitale moléculaire inoccupée, une partie de rayonnement est absorbée par l'échantillon; l'électron effectue alors une transition depuis l'orbitale qu'il occupe vers l'orbitale vide.

La longueur d'onde à laquelle le rayonnement est absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires occupées et inoccupées de l'espèce chimique absorbant ce rayonnement. Toute espèce chimique pouvant absorber un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 900 nm est ainsi identifiable et quantifiable par spectroscopie ultraviolet-visible.

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectrophotomètre Uv-vis Perkin Elmer Lambda 35. Les échantillons sont sous forme des films déposés par la méthode "spin-coating" sur des substrats de quartz (vitesse de rotation = 2500 tours/ minute et pendant 90 secondes). Avant de procéder au dépôt des films; les substrats de quartz sont nettoyés par l'acétone et l'eau distillée pendant 15 minutes dans un bain ultrasons. Après le dépôt, les films sont calcinés à différentes températures, maintenus une demi-heure à la température maximale de calcination et enfin laisser se refroidir jusqu'à la température ambiante.

La largeur de la bande interdite de films (band gap) peut être estimée par plusieurs méthodes qui donnent à peu près les mêmes valeurs, les méthodes les plus utilisées sont:

1) Le spectre Uv-visible est représenté en mode d'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

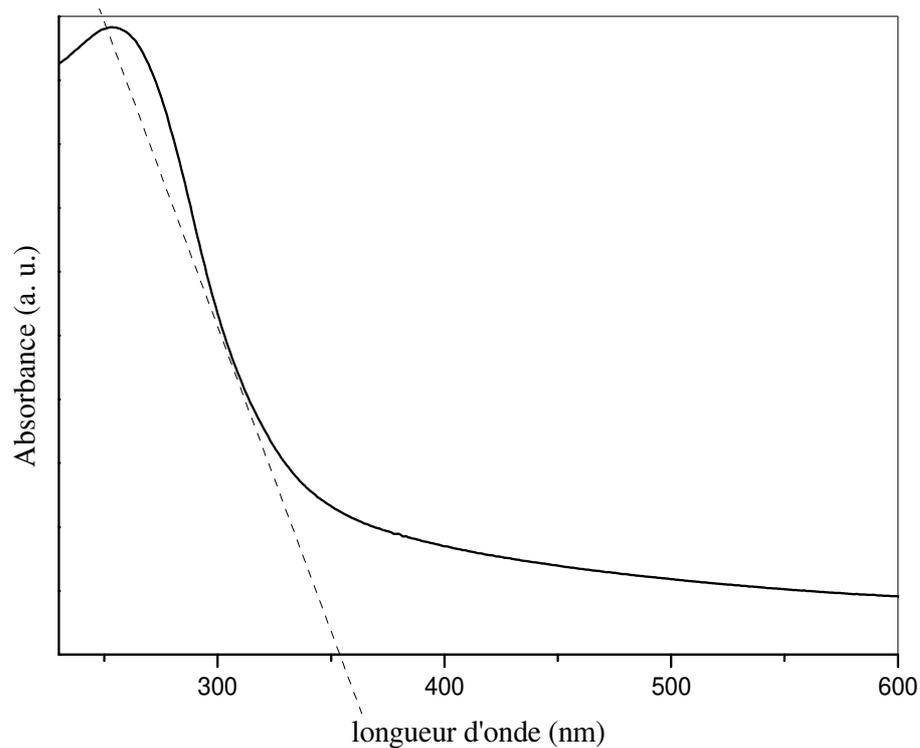


Figure VI.12: Calcul de la bande interdite en mode de l'absorbance.

Le point de début d'absorption de film pourrait être déterminé par le point d'intersection de la tangente du point d'inflexion avec l'axe de longueurs d'ondes [25]. La bande interdite est ensuite calculée par la relation suivante: $\lambda g = \frac{1240}{E_g}$, où E_g (eV) est l'énergie de la bande interdite; λ_g (nm) est la longueur d'onde qui correspond au début d'absorption [26]. Certains auteurs représentent l'équation précédente sous la forme suivante: $E(eV) = \frac{10^7}{\lambda_{8066}}$ [27].

2) On peut estimer l'énergie de la bande interdite (band-gap) à partir des spectres Uv-visible en passant de la longueur d'onde λ (nm) à l'énergie à l'aide de la méthode dite: méthode de Kubelka-Munk qui lie l'absorbance \mathbf{A} à la réflectance \mathbf{R} par l'équation $KM = \frac{(1-R)^2}{2R}$; où $R = 10^{-A}$ [28].

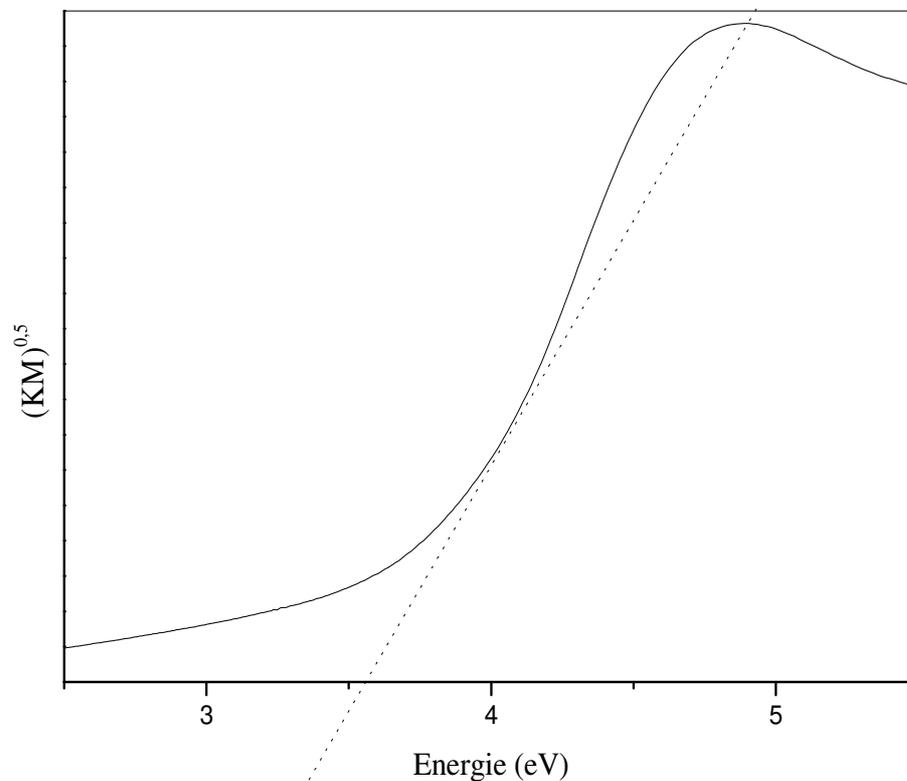


Figure VI.13: Estimation de la bande interdite par la méthode de Kubelka-Munk

L'interception de la tangente au point d'inflexion donne approximativement l'énergie de la bande interdite \mathbf{E}_g pour les matériaux à gap indirect comme le TiO_2 [29]. A titre de comparaison, les gaps de l'anatase et le rutile sous leurs formes massives, sont respectivement de 3,20 eV et 3,02 eV [30].

Les échantillons de films épais (4 films) issus de la solution colloïdale où $Ti/TMAOH=2/1$ ne sont pas accessibles par l'Uv-visible, nous représentons donc uniquement les spectres du matériau où le rapport $Ti/TMAOH$ est $2/2$.

Pour étudier l'influence de la température sur le spectre Uv-visible, nous allons nous intéresser principalement à la partie de spectre dont la longueur d'onde est entre 200 et 300 nm; c'est la partie la plus affectée par l'effet de la température. Nous préparons un film de deux couches qui sera calciné à différentes températures.

Nous savons que les films élaborés par la méthode de "spin-coating" sont loin d'être homogènes, pour remédier à ce problème: nous marquons l'un des cotés du substrat en quartz par la lettre (X); ce côté sera fixé sur un porte échantillon en téflon, ce dernier est posé entre deux lignes parallèles tracées sur le porte échantillon dans le spectromètre pour assurer la collection des spectres à partir du même point pour chaque température de calcination et assuré ainsi la l'homogénéité de film en ce point.

Le film est calciné pendant une heure à: 200, 250, 300, 350, 400 et 450°C. La bande interdite estimée par la première méthode dite de la tangente; donne les valeurs suivantes: (3,94; 3,84; 3,69; 3,58; 3,45; 3,30 eV).

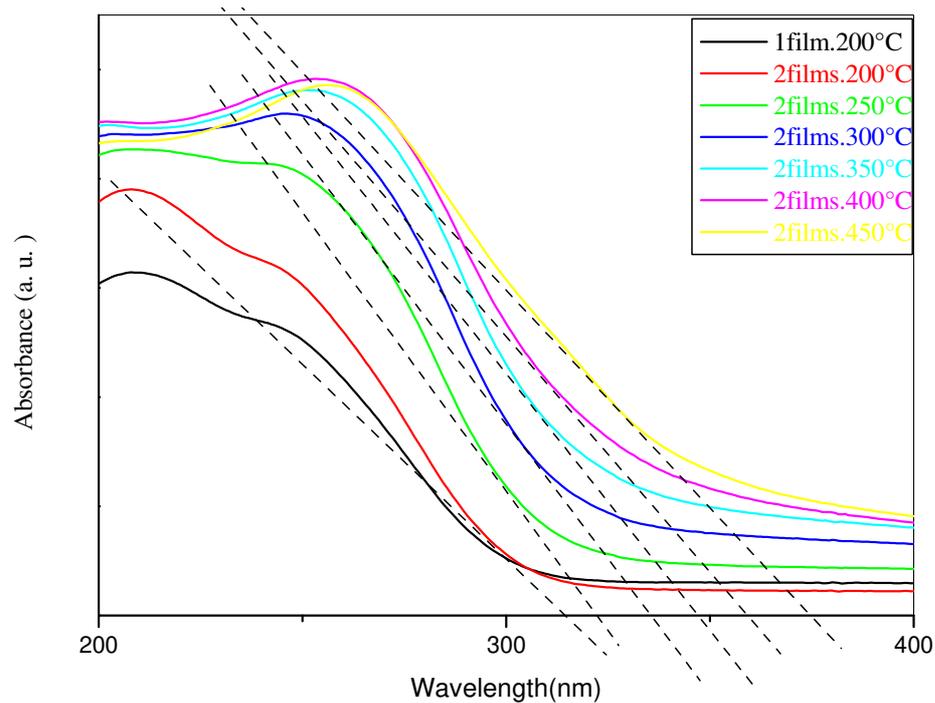


Figure VI.14: Spectres UV-Vis de films TiO_2 chauffés à différentes températures.

Le spectre relatif à un seul film traité à 200°C montre une absorption minimale. À la même température, l'intensité d'absorption de deux films augmente; ce phénomène est régi par la loi de Beer-Lambert $A = c\epsilon l$ [31]. A est l'absorbance, l est la longueur du trajet optique, ϵ est l'absorptivité molaire et c est la concentration du matériau.

Nous pouvons également remarquer l'effet de traitement thermique sur les intensités d'absorption sur la même figure. Nous constatons une augmentation de l'intensité d'absorption avec l'augmentation de la température jusqu'à 400°C , où la plus haute absorption est atteinte [32]. Cette température est la température de cristallisation de titanate de tétraméthylammonium amorphe en titane anatase, comme nous avons déjà le montré par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

Quand la température atteint 450°C , l'intensité d'absorption commence à diminuer; ce phénomène est peut être dû à la transformation complète de titanate de tétraméthylammonium amorphe au TiO_2 sous sa forme anatase [33, 34].

En outre, le décalage du seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (red shift), entraîne la réduction de la bande interdite de 3,94 eV à 200°C à 3,3 eV à 450°C, à cause de la formation de TiO₂ anatase également [33].

À une température constante 200°C, la transmutance de film à deux (02) couches est plus élevée que celle d'un seul film; une haute transmutance indique généralement une faible rugosité de surface et une bonne homogénéité de film [35].

Les films utilisés dans les testes photocatalytiques sont préparés par une méthode identique à celle des films précédents. Ils sont calcinés à des températures: 350, 400, 450 et 500°C, ils sont de deux types: films "minces" constitué par une seule couche et films "épais" élaborés par le dépôt de quatre (04) couches successives. Leurs bandes interdites sont estimées par la méthode de Kubelka-Munk, en fonction de la température de calcination:

La figure VI.15 représente l'évolution de la bande interdite d'un "film mince" en fonction de la température.

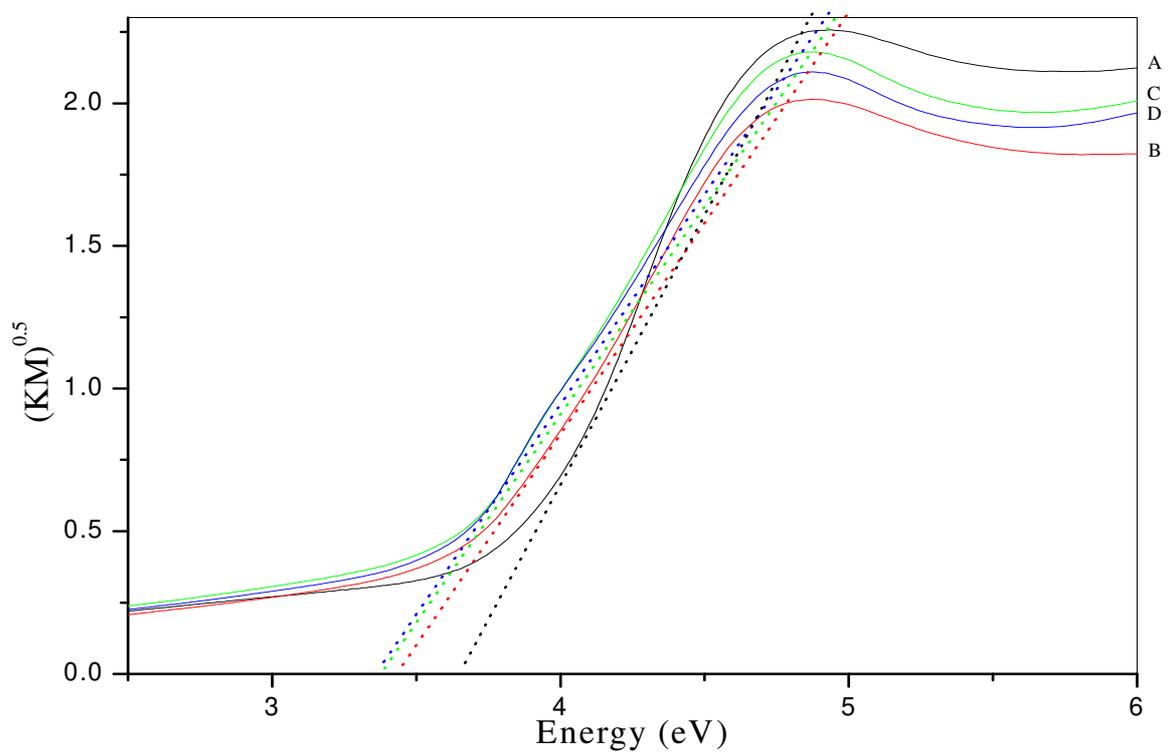


Figure VI.15: Evolution de la bande interdite d'un film mince en fonction de la température: A) 350°C ; B) 400°C ; 450°C ; 500°C.

Nous obtiendrons les valeurs: 3,58, 3,32, 3,29, et 3,28 (Ev), relatives aux températures de calcination: 350, 400, 450 et 500°C respectivement.

La figure VI.16 montre les spectres UV-visible relatifs aux films "épais", constitués par le dépôt de quatre (04) couches successives par la méthode de "spin-coating".

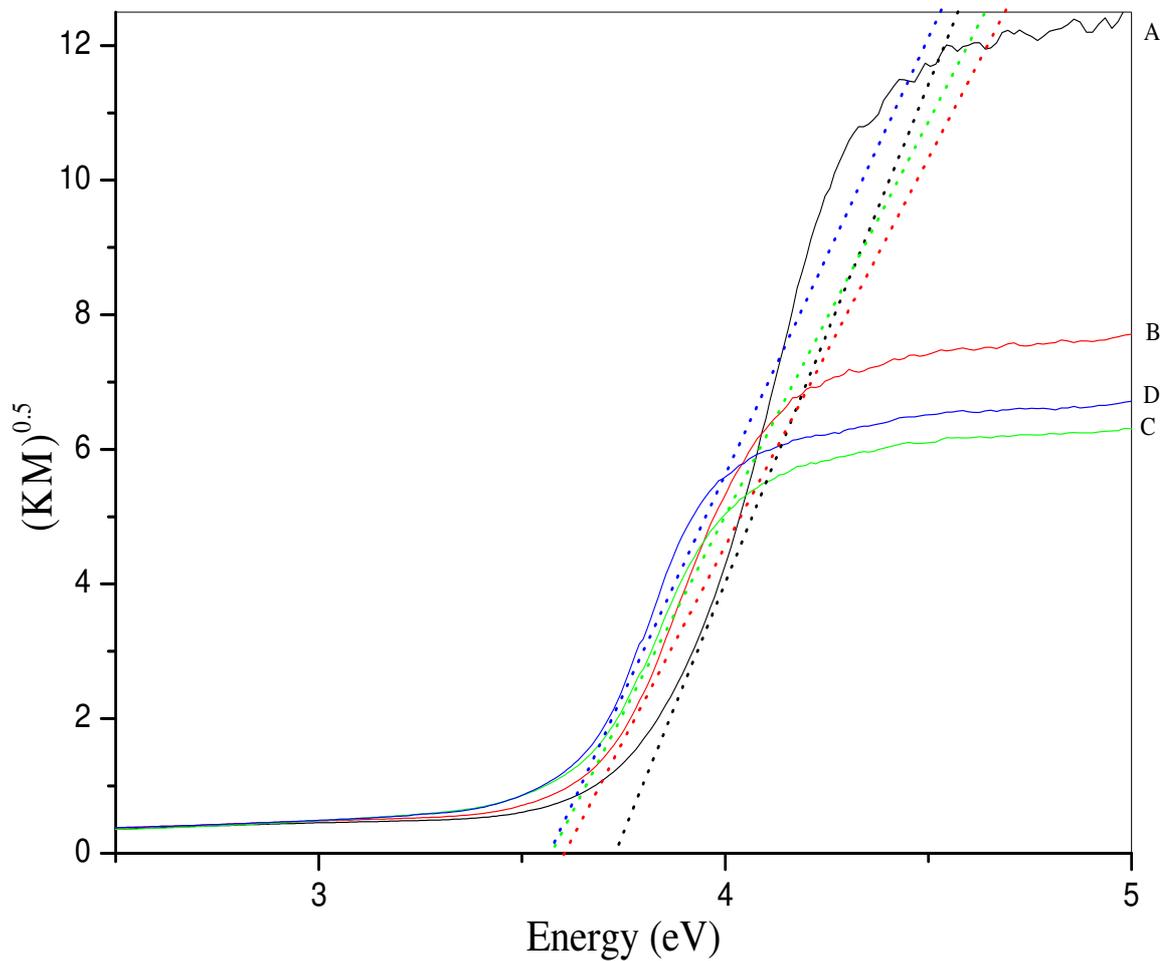


Figure VI.16: Evolution de la bande interdite d'un film "épais" en fonction de la température: A) 350°C ; B) 400°C ; 450°C ; 500°C.

Les valeurs de la bande interdite sont: 3,77; 3,62; 3,55; 3,53 (Ev), relatives aux températures 350, 400, 450 et 500°C.

Une comparaison de l'évolution des bandes interdites entre les deux types de films en fonction de la température de traitement thermique est présentée sur la figure VI.17 ci-dessous:

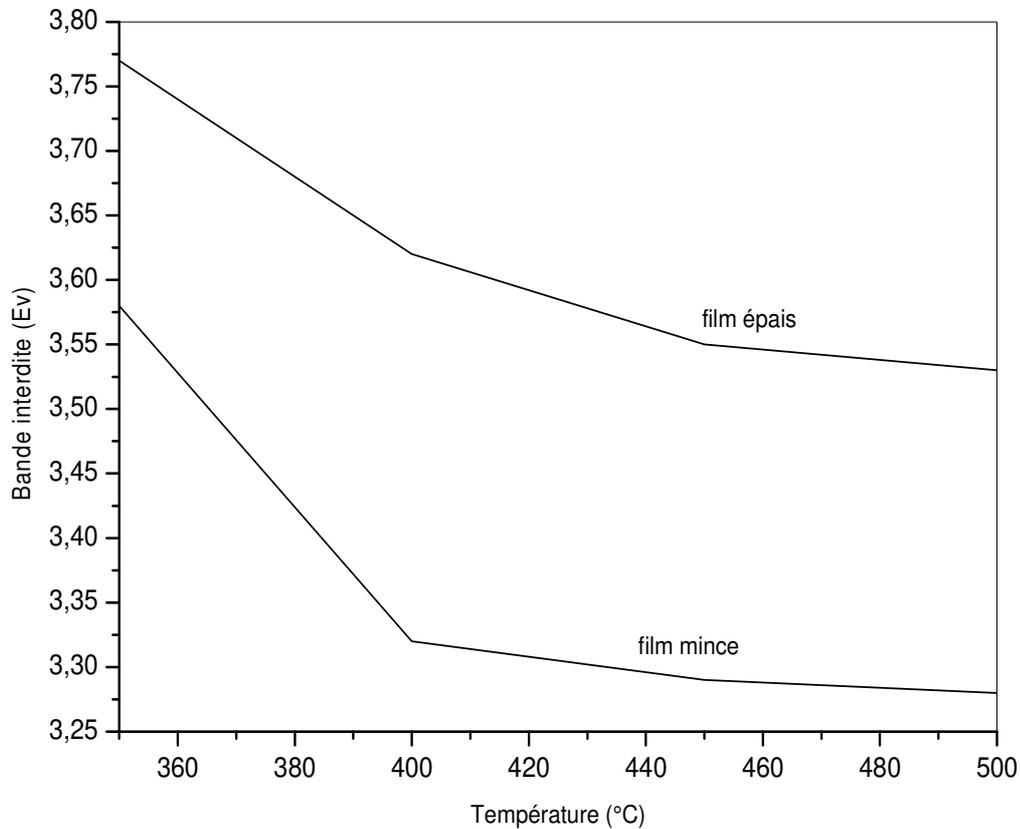


Figure VI.17: Variation des bandes interdites d'un film mince et celle d'un film épais en fonction de la température de calcination.

L'évolution de la bande interdite en fonction de la température de calcination dans les deux types de films aura lieu de la même manière: une variation rapide jusqu'à 400°C (température de transformation de titanates amorphes au titane cristallin (anatase), puis elle commence à se ralentir; mais elle est plus rapide dans le film mince que dans le film épais. La différence entre la bande interdite d'un film mince et celle d'un film épais à la même température de calcination est de l'ordre de 20 Ev.

VI.6 Activité photocatalytique

Les films utilisés dans les tests photocatalytiques sont préparés par la méthode de spin-coating citée dans un chapitre précédent "moyens de caractérisation". Avant irradiation par une lampe ultraviolette, les films (déposés sur de substrat en quartz et calcinés à des températures déterminées) sont immergés dans une solution de bleu de méthylène de concentration 0,053 mol/L pendant deux jours, puis ils sont lavés par l'eau distillée et enfin séchés par l'air sec et comprimé. Pour des raisons de simplification: le film élaboré par le dépôt d'une seule couche (1) est noté "film mince" et "film épais", celui élaboré par le dépôt de quatre (4) couches successives. Il est bien connu que lorsque le nombre de couches déposées augmente, l'épaisseur de film augmente automatiquement [36].

Le "film épais" issu de la solution dans laquelle ($Ti/TMAOH=1/2$) est opaque à la spectroscopie UV-visible, par conséquent, les tests photocatalytiques présentés ici ne concernent que des films issus de la solution où ($Ti/TMAOH=2/2$).

Pour les mesures de l'activité photocatalytique que nous avons procédé comme suit: 100 ml d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (0,053mol/l) sont versés dans un bécher. Un substrat en quartz sur lequel on a posé une couche (des couches) mince est introduit dans cette solution. Avant irradiation, le système est maintenu dans le noir pendant deux jours afin d'obtenir un équilibre d'adsorption du colorant avec la surface du photocatalyseur.

Après deux jours l'échantillon est retiré de la solution, lavé par l'eau distillée et séché à l'aide de l'air sec et comprimé.

Avant l'irradiation par une source de rayonnement ultraviolet, un premier spectre Uv-visible est immédiatement enregistré. La face recouverte par la couche de TiO_2 (face active) est positionné sur un support de téflon permettant de la maintenir à 50 mm devant une lampe UV (Philips PLS 11W). Cette lampe émet un spectre continu dans le domaine des ultraviolets, avec un maximum d'émission situé à 365 nm. Le système échantillon et lampe UV est placé dans un endroit recouvert totalement par un papier d'aluminium très réfléchissant afin de permettre une irradiation maximale de l'échantillon.

L'irradiation de l'échantillon a lieu pendant 30 secondes ensuite; un spectre Uv-visible est enregistré. Cette opération (irradiation durant 30 secondes et enregistrement d'un spectre Uv-visible) est répétée jusqu'à la dégradation totale du colorant de la face active du film.

La photodégradation de bleu de méthylène sur le film mince de TiO_2 à différentes températures (350-500°C) et en fonction de temps d'irradiation est présentée sur la figure VI.18. La cinétique de dégradation de bleu de méthylène est obtenue en représentant le temps d'irradiation en fonction du rapport (C/C_0); C_0 et C désignent les concentrations de bleu de méthylène avant et après irradiation de film par la lumière ultraviolette respectivement. Elles sont estimées à partir de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{max} de bleu de méthylène [37, 38].

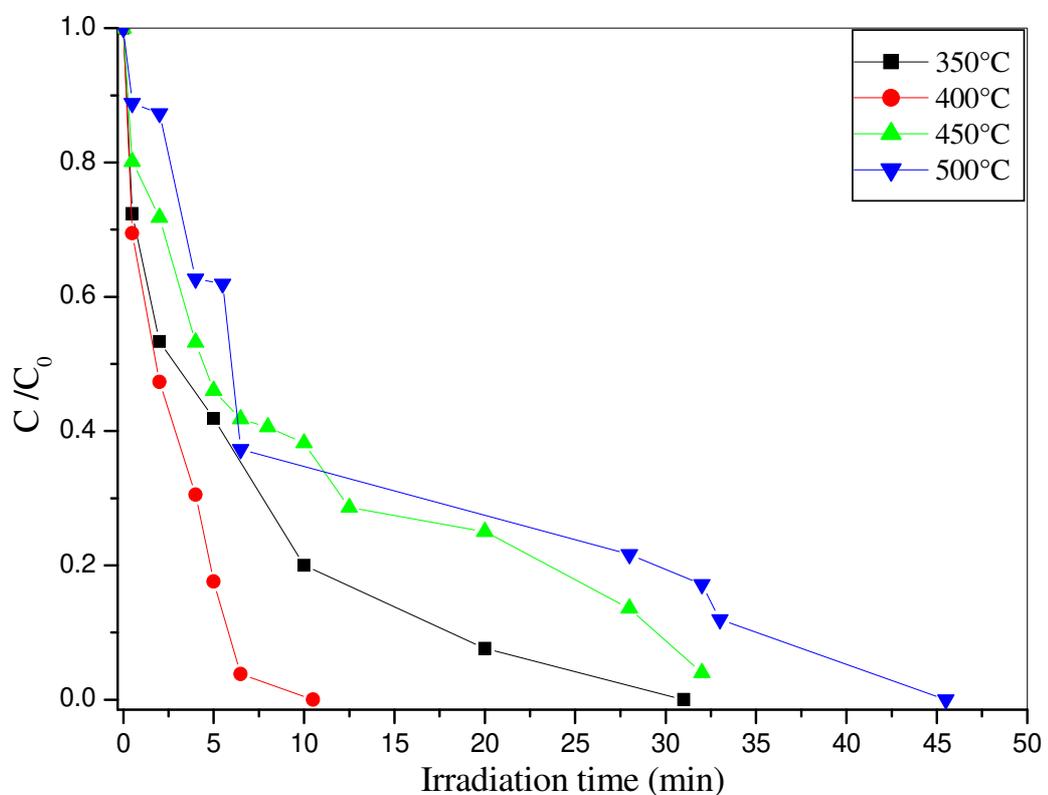


Figure VI. 18: Photodégradation de (MB) sur le film mince (Ti/TMAOH = 2/2) en fonction du temps d'irradiation et à différentes températures.

Avant la dégradation de 50% du colorant; les courbes relatives aux températures 350 et 400°C sont presque confondues. Celles relatives à 450 et 500°C, commencent à se séparer dès la dégradation de 20 à 25% de colorant.

La dégradation de 50% de bleu de méthylène (temps de demi-vie, $t_{1/2}$) est utilisée comme paramètre de comparaison, c'est le temps dans lequel la moitié de la quantité de bleu de méthylène absorbée sur le film est dégradée [39]. Des temps de demi-vie de 3, 2, 5, et 6 minutes sont remarqués sur les films minces recuits à 350, 400, 450 et 500°C respectivement.

Le film calciné à 400°C montre la plus haute activité photocatalytique et automatiquement le plus court temps de demi-vie de réaction photocatalytique pour la décomposition de bleu de méthylène puis, les films traités à 350, 450 et enfin 500°C respectivement. Comme nous avons vu précédemment, 400°C est la température de cristallisation de TiO_2 sous la forme anatase. Cela peut être dû à l'atteinte d'une température de calcination et une taille de cristallite optimales pour la dégradation rapide de colorant [40]. La décomposition de bleu de méthylène est généralement plus rapide dans le domaine où le rapport C/C_0 est compris entre 1 et 0,5. Au-dessous de 50% ($C/C_0 < 0.5$) de dégradation, les différences entre les films commencent à apparaître plus clairement, avec un temps d'équilibre d'environ 7 minutes.

Les temps de dégradations totales de bleu de méthylène sont 30, 10, 35 et 46 minutes, pour les températures de calcination 350, 400, 450 et 500°C respectivement.

La figure VI.19 représente la photodégradation de bleu de méthylène sur les films épais en fonction de la température et le temps d'irradiation par la lumière ultraviolet. Les quatre courbes sont confondues jusqu'à la photodégradation de 50% du colorant. La courbe relative à 350°C, se sépare à près la dégradation de 50% du colorant tandis que celle relative à 500°C se sépare après la dégradation de 75% du colorant. La dégradation de colorant sur les films traités à 400 et 450°C reste identique jusqu'à la dégradation de 90% du colorant.

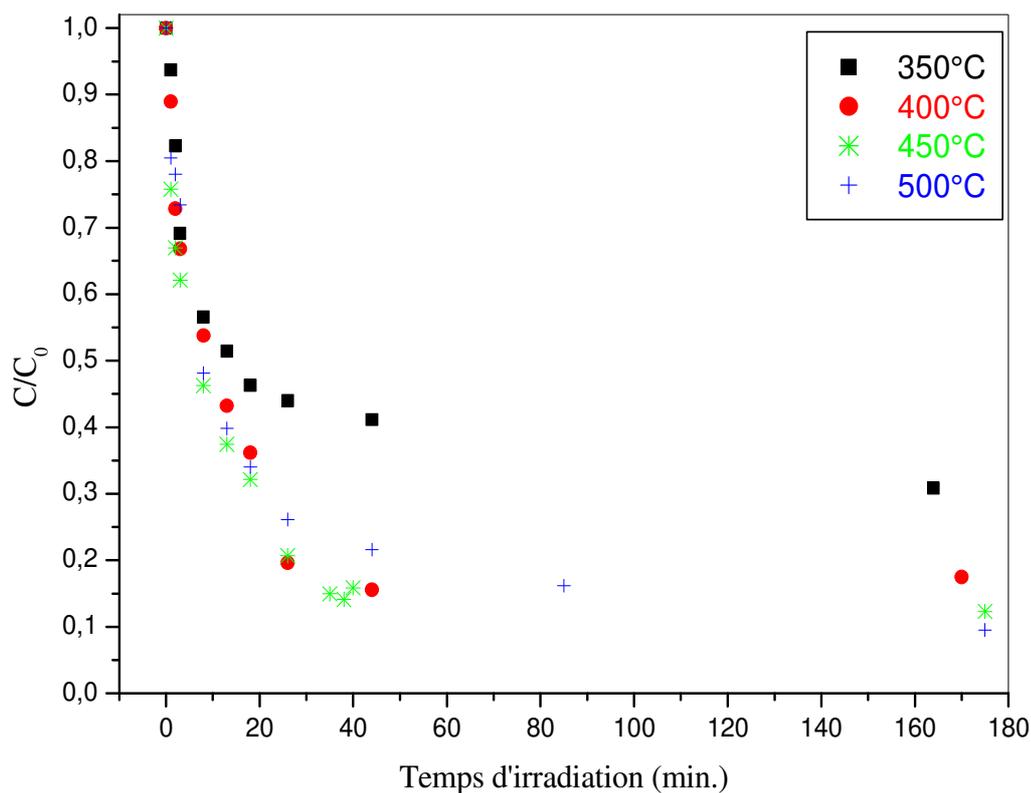


Figure VI.19: Photodégradation de (MB) sur le film épais (Ti/TMAOH = 2/2) en fonction du temps d'irradiation et à différentes températures.

Après la dégradation d'environ 85% de colorant (40 minutes d'irradiation), ce processus devient négligeable, c'est-à-dire le film catalyseur ne fonctionne plus; même après l'irradiation pendant plus de deux heures; la dégradation totale ne dépasse pas 95% de la quantité totale de colorant absorbé sur le film.

La comparaison entre les films minces et épais est présentée sur la figure VI.20. Elle montre que la dégradation de colorant est plus rapide et par conséquent, l'activité photocatalytique serait mieux sur les films minces.

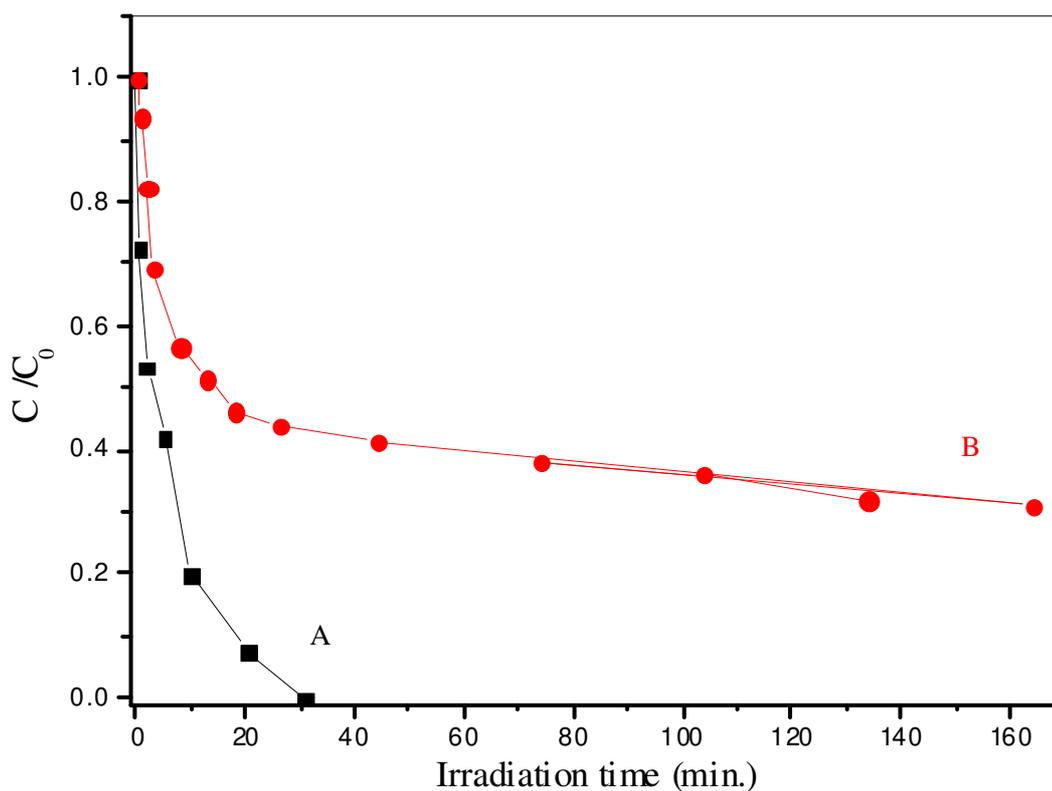


Figure VI.20: Photodégradation de (MB): comparaison entre A) film mince, B) film épais, recuit à 350°C.

Ce phénomène s'explique par la diminution de la transparence des films épais qui empêchent la pénétration de l'irradiation ultraviolette [41]. En fin, La dégradation de bleu de méthylène sur les films épais (TiO_2) suit la même allure, mais avec une vitesse plus faible que celles dans les films minces.

VI.7. Conclusion

Les moyens de caractérisation utilisés dans ce travail ont permis de savoir la possibilité de l'obtention d'une seule phase de TiO_2 , sa température de début de cristallisation et la température de traitement thermique optimale pour avoir une activité photocatalytique maximale.

Références bibliographiques

- [1] I. C. Baek, M. Vithal, J. Chang, J. Yum, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Facile preparation of large aspect ratio ellipsoidal anatase TiO₂ nanoparticles and their application to dye-sensitized solar cell". *Electrochem. Communications* 11 (2009) 909-912.
- [2] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, and A. Chemseddine, "Nanostructured Crystalline TiO₂ through Growth Control and Stabilization of Intermediate Structural Building Units". *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8052-8053.
- [3] Yu-Chun Wu, Yu-Chuen Tai; *Journal of Nanoparticle Research*, June 2013, 15:1686
- [4] T. Ohya, M. Ito, K. Yamada, T. Ban, and Y. Takahashi, "Aqueous titanate sols from Ti alkoxide- α -hydroxycarboxylic acid system and preparation of titania films from the sols". *J. sol-gel Sci. & Technol.* 30 (2004) 71-81.
- [5] J. T. Macdonald & T. Nann, "Review Quantum Dot Sensitized Photoelectrodes". *Nanomaterials* vol.1 (2011) 79-88.
- [6] P. Van Loosdrecht and A. Janner, "A Raman and FIR spectroscopic study of the solid solution (N(CH₃)₄)₂ZnCl_{4-x}Br_x". *J. Phys. Condens. Matter* 3, issue 41 (1991).
- [7] P. Dutta, B. Del Barco and D. Shieh, "Raman spectroscopic studies of the tetramethylammonium ion in zeolite cages". *Chem. Phys. Letters*, 127, N°3 (1986) 200-204.
- [8] P. Michaud and D. Babic, "A Raman study of etching silicon in aqueous tetramethylammonium hydroxide". *J. Electrochem. Soc.* 145, N°11 (1998) 4040-4043.
- [9] A. Shiguihara, M. Bizeto and V. Constantino, "Chemical modification of niobium layered oxide by tetraalkylammonium intercalation". *J. Braz. Chem. Soc.* 21, N° 7 (2010) 1366-1376.
- [10] Y. Chen, X. He, X. Zhao, Q. Yuan, X. Gu, *J. Colloid and Interf. Sci.* 310 (2007).
- [11] Z. Lockman, C. Kit and S. Sreekantan, *J. Nucl. & Relat. Technol.* 6, N°1, Special edition (2009).
- [12] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase, TiO₂". *J. Raman Spectroscopy* 7 (1978).
- [13] R. Wollestofer Berg, *Spectrochimica Acta*, 34 A (1977).
- [14] A. Peiro, J. Peral, X. Domenech and J. Ayllon, "Low-temperature deposition of TiO₂ thin films with photocatalytic activity from colloidal anatase aqueous solutions". *Chem. Mater.* vol.13, issue 8 (2001) 2567-2573.
- [15] M. Hosseingholi, M. Pazouki, A. Hosseinnia and S. Aboutalebi, "Room temperature synthesis of nanocrystalline anatase sols and preparation of uniform nanostructured TiO₂ thin films: optical and structural properties". *J. phys D: Appl. Phys* 44, issue 5 (2011).

- [16] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, X. Zhao, C. Yu, and W. Ho, "The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition". *J. Phys. Chem. B* 107, issue 50 (2003) 13871-13879.
- [17] J. Wu, C. Huang, *Front. Chem. Eng. China* 4(2) (2010).
- [18] L. Liao, C. Lien, D. Shieh, M. Chen, and J. Lin, "FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbon dioxide, carbonate, and formate on TiO₂". *J. Phys. Chem. B* 106, issue 43 (2002) 11240-11245.
- [19] P. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. Patton, B. Chwiero, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills, and S. Akbar, "Interaction of carbon monoxide with anatase surfaces at high temperatures: optimization of a carbon monoxide sensor". *J. Phys. Chem. B* 103, issue 21 (1999) 4412-4422.
- [20] [20] R. Nakamura, A. Imanishi, K. Murakoshi and Y. Nakato, "In situ FTIR studies of primary intermediates of photocatalytic reactions on nanocrystalline TiO₂ films in contact with aqueous solutions". *J. Am. Chem. Soc.* 125, issue 24 (2003).
- [21] K. Khalil, T. Baird, M. Zaki, A. El-Samahy, A. Awad, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 132 (1998).
- [22] P. M Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states". *Thin Solid Films*, vol. 358, issues 1-2 (2000) 122-130.
- [23] I. Dolamic, T. Bürgi, "Photocatalysis of dicarboxylic acids over TiO₂: An in situ ATR-IR study". *J. Catalysis* 248 (2007) 268-276.
- [24] J. Baltrusaitis, J. Schuttlefield, E. Zeitler, V. Grassian, "Dioxide adsorption on hydroxylated oxide nanoparticle surfaces". *Chem. Engine. J.* 170, issues 2-3 (2011) 471-481.
- [25] H. Jiamu, L. Yuexia, C. Xiaoping, Z. Pei, "Photocatalytic activities of amorphous TiO₂-Cr thin films prepared by magnetron sputtering". *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.* vol. 23, N°5 (2008) 610-616.
- [26] V. Stengl, S. Bakardjieva & N. Murafa, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 217-226.
- [27] P. Cox, "Transition Metal Oxide". Oxford Science Publications, New York, 1992, p. 105.
- [28] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium". *Phys. Status Solidi* 15, issue 2 (1966) 627-637.
- [29] J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, L.Z. Zhang, "Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders". *Chem. Mater.* 14 (2002) 3808-3816.
- [30] A. I. Ekimov, "Optical properties of semiconductor quantum dots in glass matrix". *Physica Scripta*, vol. 4, T 39 (1991).

- [31] Z. Li; L. Xing, and Z. Zhang, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2012(2012).
- [32] M. Danish, S. Ambreen, A. Chauhan, A. Pandey, "Optimization and comparative evaluation of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared via sol-gel method". *J. Saudi Chem. Soc.* vol.19, Issue 5 (2015) 557-562.
- [33] R. Suci, E. Indrea, T. Silipas, S. Dreve, M. Rosu, V. Popescu, G. Popescu and H. Nascu, "TiO₂ thin films prepared by sol-gel method". *J. Phys. Conference series* 182, issue 1 (2009) 012080.
- [34] T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada and M. Watanabe, "Titania nanostructured films derived from a titania nanosheet/polycation multilayer assembly via heat treatment and UV irradiation". *Chem. Mater.* 14, issue 4 (2002) 3524-3530.
- [35] G. Yildirim, S. Bal, M. Gulen, E. Varilci, A. Budak and M. Akdogan, "Substrate effect on microstructure and optical performance of sputter-deposited TiO₂ thin films". *Cryst. Res. Technol.* 47, N°2 (2012) 195- 201.
- [36] S. K. Kim, S. H. Eifert, M. Reiners, and R. Waser, "Relation Between Enhancement in growth and thickness dependent crystallization in ALD TiO₂ thin films". *J. electrochem. Soc.* 158 (1) D6-D9 (2011).
- [37] I. Fatimah, P. R. Shukla and F. Kooli, "Combined photocatalytic and fenton oxidation of methyl orange dye using iron exchanged titanium pillared montmorillonite". *J. appl. Sci.* 9 (20) 2009, 3715-3722.
- [38] T. Ban, S. Kondoh, T. Ohya, Y. Ohya, Y. Takahashi, "Photocatalysis of a transparent titanate aqueous sol prepared from titanium tetraisopropoxide and tetramethylammonium hydroxide". *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 156, issues 1-3 (2003) 219-225.
- [39] C. Ling, A. Mohamed, S. Bhatia, "Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream". *Chemosphere* 57, issue 7 (2004) 554-554.
- [40] R. Sonawane, S. Hegde, M. Dongare; *Mater. Chem. and Phys.* 77 (2002).
- [41] P. M Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states". *Thin Solid Films*, 358, issues 1-2 (2000) 122-130.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Cette étude a permis l'obtention des nanocristaux de dioxyde de TiO_2 sous forme d'anatase pur, par la méthode sol-gel et à partir des alcoxydes de titane (TIPT) et le TMAOH comme agent structurant.

Il y a plusieurs méthodes par lesquelles nous pouvons élaborer ce matériau. Chacune d'elles possède des avantages et des inconvénients; mais le procédé sol-gel reste le plus facile à mettre en œuvre.

Le rapport molaire alcoxyde/agent structurant (TIPT/TMAOH) possède une influence primordiale sur la qualité de matériaux obtenus: à une teneur élevée, donne naissance à des solutions et des films transparents aux rayonnements Uv-visible. Il donne également des tailles de cristallites modérées et des nanoparticules pratiquement monodispersés. Ces effets sont très significatifs pour l'activité photocatalytique de matériau final. Mais, il a l'inconvénient de retarder la cristallisation de TiO_2 anatase à partir TiO_2 amorphe; ce qui entraîne un traitement thermique dans des températures élevées et par conséquent des dépenses importantes à l'échelle économique et industrielle.

Un traitement thermique adéquat est une étape délicate et nécessaire pour avoir le TiO_2 sous forme anatase à partir de titanates amorphes.

Les résultats de diffraction X, la spectroscopie Raman, FTIR et de la microscopie électronique à transmission confirment bien l'apparition de la phase nanocristalline et monodispersée de l'anatase à partir de 400°C .

Les meilleurs résultats de point de vue activité photocatalytique ont pu être observés sur le matériau de rapport équimolaire (2/2).

Enfin, l'activité photocatalytique des nanostructures de TiO_2 anatase est mise en évidence par la photodégradation de bleu de méthylène sous irradiation ultraviolette; les films minces calcinés à 400°C présente l'activité photocatalytique la plus élevée.

Perspectives
Perspectives

Les alcoxydes de titane malgré leur prix de revient élevé restent les meilleurs précurseurs pour la synthèse de TiO_2 .

Dans le futur, nous envisagerons la Synthèse de TiO_2 à partir d'autres précurseurs moins onéreux comme TiCl_4 par exemple.

L'optimisation de l'activité photocatalytique des ces nouveaux matériaux est également apercevoir.

Nous pensons que l'utilisation de ces matériaux dans le traitement des eaux usées sera utile.

Le dopage de TiO_2 par d'autres éléments (Ag, C, S, P, B, F) pour déplacer l'absorption vers le visible et éviter la nécessité des rayonnements ultraviolets.