

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**SYNTHÈSE D'OXYDES DE TITANE PAR LE PROCÉDÉ SOL-
GEL. LEUR APPLICATION EN MASSIF ET EN COUCHE
MINCE.**

Génie des procédés
Option : Génie des Matériaux
Année 2010

Par

Mme BOUZEBBOUCHA Sabrina

Directeur de mémoire :

Pr. H. SATHA

Devant le jury :

A. M AFFOUNE	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	président
H. SATHA	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
R. NEMAMCHA	M C (A) Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Examineur
H. BENHAMZA	M C (A) 08 Mai 1945 Guelma	Examineur

A ma mère et mon mari pour m'avoir accompagné jusqu'ici..

A la mémoire de mon père

A mon fils Ali

A mes sœurs, mes neveux et nièces

A mes beaux frères

A Nadjette Bengourna et Hadria Ferdenech

*Qui ont tous joué, chacun à leur niveau, un rôle important et
qui ont rendu cette période vraiment inoubliable.*

A tous ceux qui sont chers à mon cœur surtout Taki Eddine.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherches et d'analyses industrielles et Génie des matériaux de l'Université de Guelma.

Je suis extrêmement honorée que Monsieur Hamid Satha professeur à l'université de Guelma ait accepté de rapporter ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour ses remarques scientifiques très enrichissantes. Toutes ces compétences, ses qualités humaines, son optimisme m'ont été d'un soutien inestimable pour mener ce travail. Je le remercie également pour toute son aide, pour le temps qu'il a consacré à cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur A. M Affoune professeur à l'université de Guelma, d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur H. Benhamza. Professeur à l'université de Guelma pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse d'une part et pour son aide très précieuse d'autre part.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Mr R. Nemamcha, professeur à l'université de Guelma en acceptant de faire partie du jury. Qu'il reçoive toute ma sympathie et gratitude pour l'aide qui m'a apporté aux moments difficiles surtout pour la diffraction des rayons X.

Je remercie chaleureusement Mr R. Oumeddour, professeur à l'université de Guelma pour son aide concernant la spectroscopie infrarouge. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier particulièrement Mme Nadjette Bengourna, de m'avoir facilité la tâche aux moments difficiles au cours de ce travail, pour son amitié, ces conseils et son dévouement.

Je remercie également Soraya Nigri, pour son aide précieuse, et je lui adresse toute ma sympathie et reconnaissance sans oublier Mme Hayet, Mona Nacef, Houda l'Ingénieur du laboratoire, Tahar DRABLA et Mme Hassiba.

Mes remerciements vont également à Gandouz Abdalah du département de Mécanique concernant l'utilisation de la polisseuse pour l'élaboration de la couche mince. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Un grand merci pour fatima Rouabhia et Hadria Ferdeneche amies pour toujours.

Je remercie énormément Mr Gouli Ammar et le Dr Belaffrit Ferhat de l'université de Jijel pour leur aide concernant l'analyse des échantillons par la diffraction des rayons X.

Enfin, mes derniers remerciements vont à mon mari et ma mère pour m'avoir accompagner jusqu'ici.

FIGURES	PAGES
Figure 1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.....	4
Figure 2 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ (milieu neutre, sans catalyseur).....	5
Figure 3 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	7
Figure 4 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	7
Figure 5 : Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	7
Figure 6 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	8
Figure 7 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxyde métalliques $M(OR)_n$	9
Figure 8 : Mécanisme d'ololation des alcoxyde métallique $M(OR)_n$	9
Figure 9 : Schématisation des étapes de formation du gel.....	10
Figure 10 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse	10
Figure 11 : Représentation de l'oligomérisation d'alcoxydes métalliques.....	12
Figure 12 : Représentation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés.....	15
Figure 13 : Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque en fonction de l'angle de mouillage.....	16
Figure 14 : Fractures dues à l'inhomogénéité de la taille des pores.....	18
Figure 15 : Diagramme binaire d'un corps pur.....	19
Figure 16 : Schématisation de la structure interne d'un aérogel.....	20
Figure 17 : Illustration des étapes d'extraction au CO_2 liquide.....	23
Figure 18 : Principe d'extraction par CO_2 supercritique.....	24
Figure 19 : Profil des températures et pressions au cours des étapes d'extraction au CO_2 Supercritique.....	24
Figure 20 : Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut.....	26
Figure 21 : Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.....	27
Figure 22 : Dépôt de couches minces par dip-coating.....	27

Figure 23 : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (représente la vitesse de rotation du substrat).....	29
Figure 24 : Spin-coater P-6708D de chez Speedline Technologies. La vitesse de rotation peut varier entre 100 et 8000 tours par minute.....	29
Figure 25 : Dépôt de couches minces : enduction laminaire.....	30
Figure 26 : Situation de mouillage partiel et mouillage total.....	31
Figure 27 : Ménisque liquide entre particules.....	32
Figure 28 : Structure du $Ti(OPr)_4$	35
Figure 29 : Structure de l'alcoxyde de titane chélaté par l'acide acétique.....	38
Figure 30 : Transitions de phase de l'oxyde de titane TiO_2	39
Figure 31 : Structure cristalline de la phase rutile de l'oxyde de titane.....	40
Figure 32 : Structure cristalline de la phase anatase de l'oxyde de titane.....	40
Figure 33 : Structure cristalline de la phase brookite de l'oxyde de titane.....	41
Figure 34 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	49
Figure 35 : Interférogramme en sortie du détecteur.....	49
Figure 36 : Exemple de spectre infrarouge d'une couche de type silice.....	51
Figure 37 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	52
Figure 38 : Schéma des connexions dans l'installation DTA et courbe thermique correspondante.....	54
Figure 39 : Installation- type d'analyse thermique différentielle.....	55
Figure 40 : Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, couplées de type shumadzu DTG 60.....	57
Figure 41 : Four de la TGA 60 et emplacement des creusets.....	57
Figure 42 : Principe de la diffraction des rayons X.....	58
Figure 43 : Interférence des ondes diffusées par des atomes au sein d'un cristal.....	60
Figure 44 : Etapes successives lors d'une synthèse sol-gel.....	62
Figure 45 : Aspect du sol de TiO_2	65
Figure 46 : Aspect des gels après séchage.....	65
Figure 47 : Protocole sol-gel de synthèse du xerogels composite TiO_2-SiO_2	66
Figure 48 : Aspect des xerogels composites TiO_2-SiO_2 obtenus avec différentes compositions des deux précurseurs (a) : 0% de TiO_2 , (b) : 20% de TiO_2 , (c) : 40% de TiO_2 , (d) : 50% de TiO_2 , (e) : 60% de TiO_2	68
Figure 49 : Spectre IR des xerogels simples et composite de titane.....	69
Figure 50 : Thermogramme du xerogel de titane.....	72

Figure 51: XRD des xerogels simples et composites à base de Titane: (A) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 0-100, (B) : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 20-80, (C) : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 50-50, (D) : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 60-40, (E) : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 40-60, (F) gel de TiO_2	77
Figure 52: Microscope de type Hund 600.....	78
Figure 53 : vue sur une couche mince de TiO_2 à plusieurs endroits de la lamelle à travers un microscope de type Hund 600 avec un agrandissement de 100 (A10/0.25).....	79

TABLEAUX

PAGES

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des centres métalliques

Tableau 2 : Température critique (Tc) et pression critique (Pc) de quelques solvants.....

Tableau 3 : Exemples de valeurs de la tension de surface pour quelques solvants

Tableau 4 : Produits obtenus en accords avec la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation

Tableau : 5 Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane.....

Tableau 6: Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels composites de TiO₂-SiO₂.....

Tableau : 7 : Comportement de la décomposition thermique du gel de titane

TABLE DES MATIERES

Listes des figures	i
Listes des Tableaux	iv

Introduction générale

Historique.....	1
-----------------	---

Chapitre I : Etudes bibliographiques

I.1-La technique sol-gel.....	3
I.1.1- Introduction.....	3
I.2-Aspect chimique de la polymérisation sol-gel par voie métallo-organique.....	4
I.2.1-L'hydrolyse.....	5
I.2.2- Effet du catalyseur.....	6
I.2.2.1-Catalyse acide.....	6
I.2.2.2-Catalyse Basique.....	6
I.2.3-La condensation.....	7
I.2.3.1-L'alcoxolation.....	7
I.2.3.2- L'oxolation.....	8
I.2.4-La polymérisation par coordination.....	8
I.2.4.1-L'alcoolation	8
I.2.4.2-L'olation	9
I.3-La transition sol-gel.....	9
I.4-Paramètres réactionnels.....	10
I.4.1-Le pH du sol (choix du catalyseur).....	10
I.4.2-Le solvant.....	11
I.4.3-Type et concentration en alcoxyde	11
I.4.3.1- La nature du centre métallique	12
I.4.3.2- Influence des substituants alcoxy	12
I.4.4- La structure des précurseurs alcoxydes des métaux de transitions.....	12
I.4.5-La température... ..	13
I.4.6-Le taux d'hydrolyse.....	13
I.5- Les gels.....	14
I.6-Vieillessement des gels.....	15
I.7-Le séchage.....	16

I.7.1-Séchage évaporatif	16
I.7.1.1- Améliorations apportées au séchage évaporatif séchages.....	18
I.7.2-Autres séchages.....	19
I.7.2.1-La lyophilisation.....	19
I.7.2.2-Le séchage dans les conditions supercritiques du solvant.....	20
I.7.2.3-Séchage dans les conditions supercritiques du CO ₂ liquide.....	22
I.8-La calcination.....	25
I.9- Les techniques de dépositions de couches minces par voie sol- gel	25
I.9.1 - Le dip-coating ou « trempage–tirage ».....	26
I.9.2. Centrifugation ou spin-coating.....	28
I.9.3. L’enduction laminaire ou roll-coating.....	30
I.10- Forces induisant l’auto-organisation.....	30
I.10.1-Le mouillage et les forces de capillarité.....	30
I.10.2- Les forces de dispersion et les interactions de Vander Waals.....	32
1.10.3-Les répulsions stériques	33
Conclusion.....	33

Chapitre II : Matériaux utilisées

II.1- Le précurseur métalorganique de TiO ₂	35
II.1.1-Modification chimique des alcoxydes métalliques.....	36
II.1.2-L’acide acétique	37
II.2-Le dioxyde de Titane.....	38
II.3- Les différentes formes cristallines	39
II.3.1-Le rutile.....	39
II.3.2- L’anatase.....	40
II.3.3La brookite.....	40
II.4- Les applications du dioxyde de titane.....	41
II.4.1- La photochimie.....	42
II.4.2-L’optique.....	42
II.4.3-La cosmétique	42
II.4.4-L’épuration	43
II.4.5-L’architectonique	43
II.5-Principe des procédés d’obtention.....	43

II.5.1- Procédé « au sulfate».....	43
II.5.2-Procédé « au coke »	44
II.5.3-Procédé « au chlore ».....	44
II.6-Matières premières	45
II.7- Schémas technologiques ; conditions opératoires	45
II.7.1- Procédé « au sulfate »	45
II.7.2- Procédé « au chlore »	46
II.7.3- Traitements ultérieurs	46
Conclusion.....	47

Chapitre III : Techniques Expérimentales

III.1-La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	48
III.2.1-Instrumentation.....	51
III.2.2-Techniques d'échantillonnage.....	52
Conclusion.....	53
III.2- L'analyse thermique différentielle (D.T.A).....	53
III.1.1-L'aire de crochet.....	54
III.1.2-Température du crochet.....	54
III.1.3-Instrumentation.....	57
III.2- La diffraction des rayons X.....	58
III.2.1-Principe de la diffraction des rayons X	58
III.2.2- Champ d'application.....	59
III.2.3-Méthode.....	59
III.2.4-Interaction rayons X-matière	59
III.1.3-Instrumentation.....	61
Conclusion.....	61

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des xerogels

IV.1-Elaboration et caractérisation des xerogels simples et composites.....	62
IV.1.1- Gel de titane	62
IV.1.2-Xerogels composites " TiO ₂ -SiO ₂ ".....	66
IV.2-Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	68

IV.3-Caractérisation par analyse thermique différentielles et thermogravimétrie.....	71
IV.4- Caractérisation par diffraction des rayons X.....	73
IV.5-Elaboration des couches minces.....	77
Conclusion générale.....	80
Perspective.....	83
Références bibliographiques.....	84
Annexes	
Résumés	

INTRODUCTION

Historique

Le terme **sol-gel** a été décrit pour la première fois par le chimiste français **Ebelmen** vers la moitié du XIX^{ème} siècle lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845. Selon ses observations, «Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». [4]

Il se réfère donc à une méthode à basse température qui utilise les précurseurs chimiques pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. Le premier brevet sol-gel fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke [3]. Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959 ont été suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements anti reflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour les bâtiments.

Comme souvent dans le domaine verrier, l'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif que le développement technologique. Le premier congrès internationale « **Glasses and Glass Ceramics from Gels** » s'est tenu en 1981 à Padoue, sous l'initiative d'un petit groupe de scientifique parmi lesquels V.Gottardi, H.Scholze et J. Zarzyki. Depuis les progrès ont été rapides et les procédés sol-gel se sont étendus au domaine des céramiques, des hybrides organo-minéraux et même depuis peu aux biomatériaux.

Une propriété attrayante du procédé sol-gel réside donc dans la possibilité de produire les compositions ne pouvant pas être créés avec des méthodes conventionnelles. Un autre avantage est que l'homogénéité de la solution est maintenue dans le produit final, souvent à l'échelle moléculaire ou nanométrique, conférant au produit des propriétés spécifiques.

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films, utilisés dans les domaines de l'électronique, l'optique, la cosmétique ou le médical. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique ; des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet

sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV. [4]

Les alcoxydes (précurseurs) utilisés dans ce travail sont le tétraisopropoxide de titane $Ti [OCH(CH_3)_2]_4$ et le tétraméthoxysilane $Si(OCH_3)_4$ pour élaborer les gels simples de titane et de silice. Leur combinaison nous permet de synthétiser le gel composite TiO_2-SiO_2

Ce mémoire s'articule autour de IV principaux chapitres :

Chapitre 1 : est consacré aux aspects scientifiques du procédé sol-gel.

Chapitre 2 : se focalise sur les matériaux utilisés dans ce manuscrit et nous parle du dioxyde de titane : sa fabrication, ses propriétés physico-chimiques, ses formes cristallographiques etc.

Chapitre 3 : est consacré à la description des appareils et des techniques de caractérisation des gels de titane et du composite TiO_2-SiO_2 . Les techniques utilisées dans ce travail sont : Analyse par la diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) et la technique IR.

Chapitre 4 : est consacré à l'élaboration du gel de titane et le composite TiO_2-SiO_2 ainsi que leurs caractérisations sans oublier la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail.

Finalement ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1-La technique sol-gel :

I.1.1-Introduction :

De nouvelles méthodes de synthèse, connues sous le nom de « procédé **sol-gel** » se sont développées au cours du **XX^e** siècle, aussi bien dans les laboratoires de recherche académiques que dans les centres industriels, permettant d'obtenir des verres par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution sans passer par la fusion [4]. La voie sol-gel, entant que procédé d'élaboration de matériaux céramiques, se présente également comme une alternative aux techniques classiques de synthèse de poudres.

Depuis une vingtaine d'années seulement, on explore son application à la réalisation de nanomatériaux hybrides organo-minéraux pour l'optique. Dès lors, les progrès ont été rapides et les techniques sol-gel combinés à des nanotechnologies chimiques sont apparues comme fondamentales pour le développement de nouveaux matériaux et leurs applications industrielles dans les domaines aussi variés que la microélectronique l'optoélectronique, le stockage de l'information, la catalyse, l'industrie automobile, les sciences de la vie, etc.

La synthèse sol-gel s'effectue en milieu liquide et repose sur des processus d'hydrolyse et de condensation de précurseurs moléculaires dilués dans un solvant (sol : est une suspension de particule colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un Φ de 1 à 100 nm [6]). Ces deux réactions chimiques conduisent à la formation d'une structure solide mésoporeuse gonflée de liquide " gel " (gel : un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdale " un sol concentré " ou un polymère [6]) dont la porosité est contrôlable à l'échelle du nanomètre [5]. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). Dans le cas d'un séchage cryogénique ou hypercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas des revêtements, un séchage classique est opéré et en s'évaporant, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent finalement à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ». [1]

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

□ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse, soumise à des interactions (force coulombiennes et liaison hydrogène). Par éliminations du solvant ou augmentation du rayon de la sphère d'interaction des particules devenant impossible, le système se fige. On obtient un gel physique dont la cohésion est assurée par les interactions électrostatiques. On peut revenir à l'état sol par simple agitation

ou par ajout de solvant. : c'est un système thixotrope. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

□ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie (c'est cette seconde voie qui nous intéresse particulièrement). Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Le gel obtenu est un gel chimique ou gel fort. La figure 1 résume les étapes importantes du procédé sol-gel.

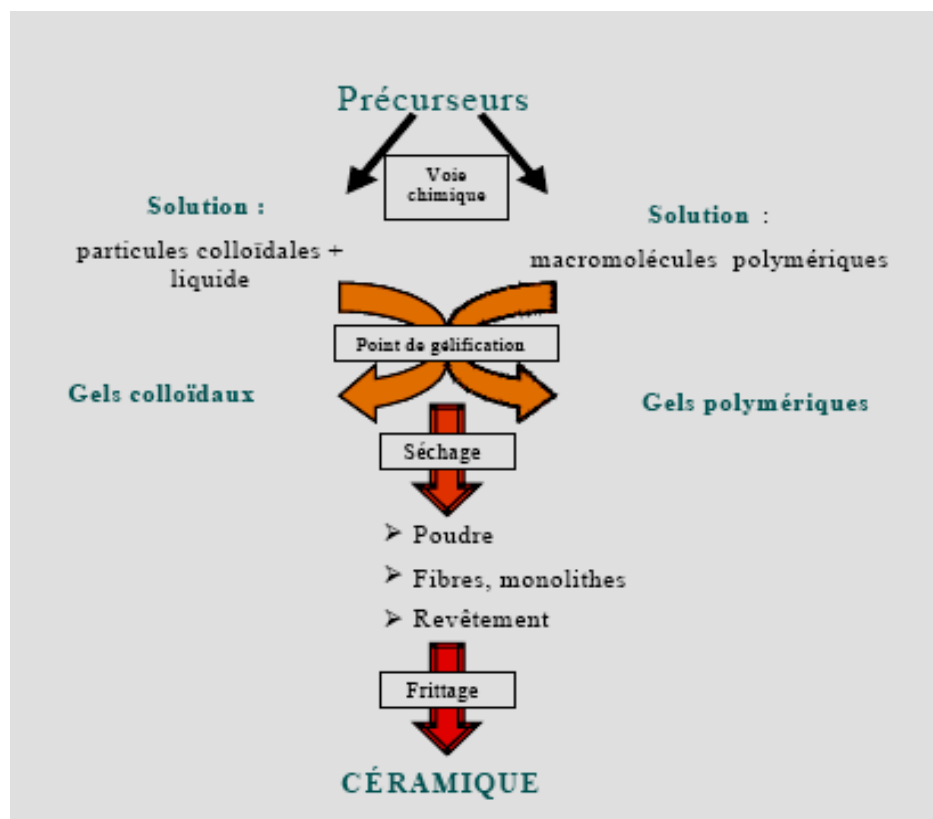


Fig.1: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [13]

I.2- Aspect chimique de la polymérisation sol-gel par voie métallo-organique :

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par le procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn...) et R un groupement organique alkyle (C_nH_{2n+1}). Cette polymérisation se déroule en deux étapes [7,8] :

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

I.2.I- L'hydrolyse : Elle est définie par l'équation suivante :



Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre. Il s'agit d'une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3), figure 2. Cette réaction d'hydrolyse est d'autant plus favorisée que :

- La molécule entrante est nucléophile $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$;
- Le centre métallique est électrophile $\delta(\text{O}) \ll 0$ $\delta(\text{M}) \gg 0$;
- Le groupe partant est nucléofuge $\delta(\text{ROH}) \gg 0$.

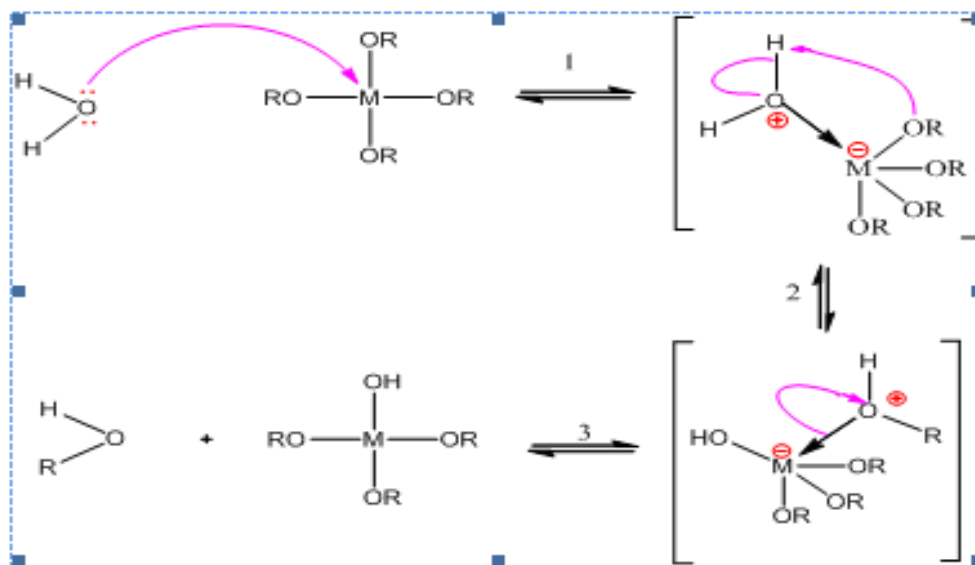


Fig. 2 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR)_n (milieu neutre, sans catalyseur)

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. De plus, la vitesse de la substitution nucléophile dépend de :

- L'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état

d'oxydation z . Plus $(N-z)$ est élevé plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible ;

-La capacité du proton à être transférée dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

I.2.2- Effet du catalyseur :

La réaction d'hydrolyse est accélérée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique de nature organique ou inorganique.

12.2.1- catalyse acide :

Dans ce cas [12], un groupe alcoxyde est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend plus électrophile. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe partant. (Figure 3) :

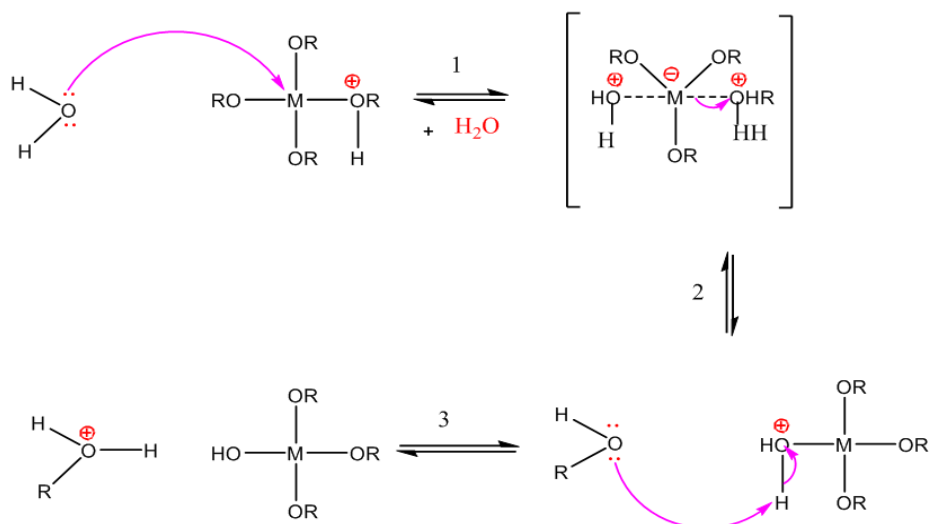


Fig. 3 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

I.2.2.2- catalyse Basique :

Pour les catalyses basiques l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée [9,10] (figure .4) :

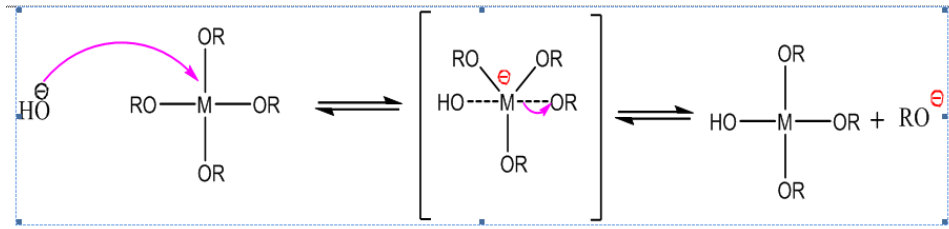


Fig.4 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

I.2.3- La condensation :

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. [11]. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont « "métalloxane" » (MO-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

I.2.3.1- L'alcoxolation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H_2O /alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (Figure 5) :

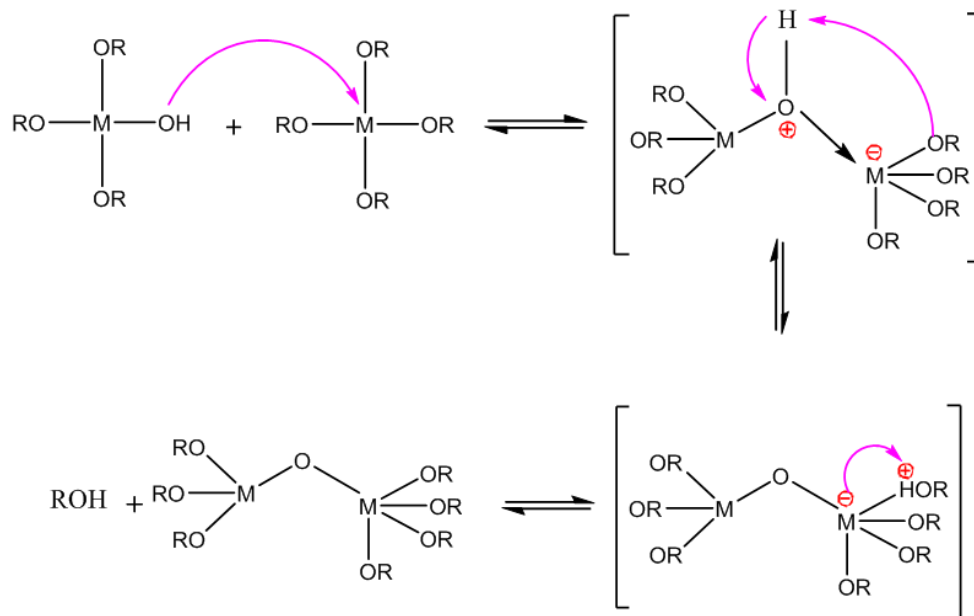


Fig.5 : Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

I.2.3.2- L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Figure 6) :

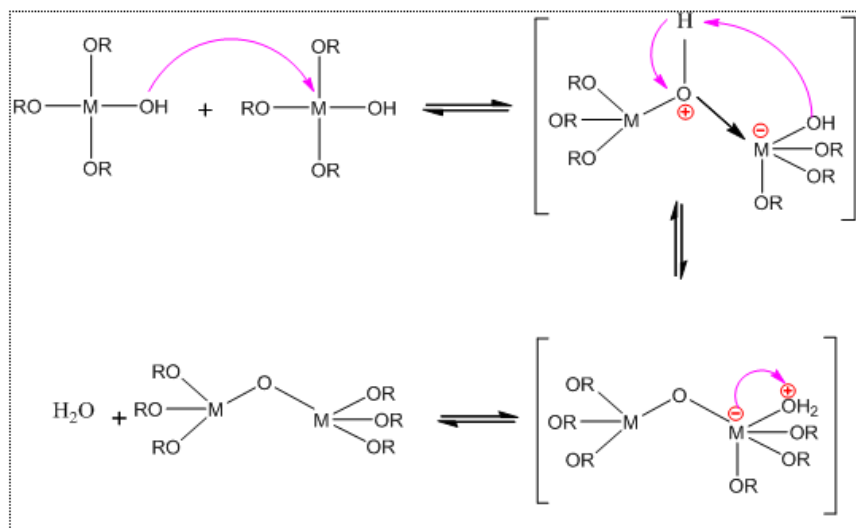


Fig.6 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

Comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente cependant pas sa coordinance. Ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoxyde.

I.2.4- La polymérisation par coordination :

Ces mécanismes ont lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde ($N-Z \neq 0$) un pont $M-OX-M$ peut se former (à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette), dans ce cas, deux mécanismes entrent en concurrence :

- L'alcoolation ;
- L'olation

Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

I.2.4.1- L'alcoolation : Elle n'a pas besoin d'hydrolyse pour se faire :



Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de Pont entre les centres métalliques (Figure.7) :

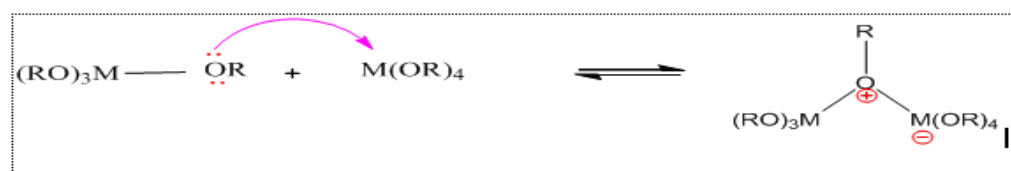


Fig.7 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxyde métalliques $M(OR)_n$

I.2.4.2-L'olation : Elle nécessite une hydrolyse des alcoxyde préalable d'un alcoxyde métallique :



Elle a le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle. (Figure.8):

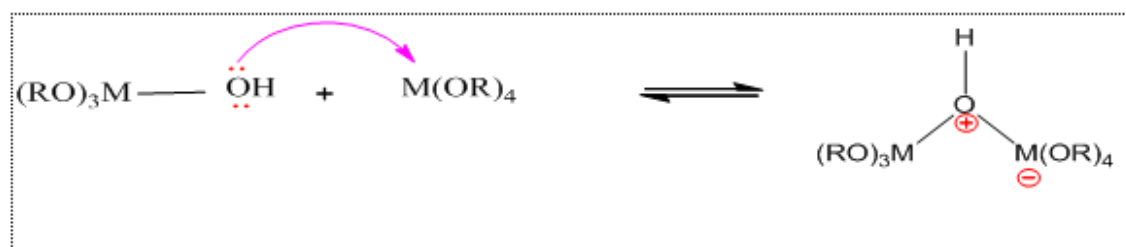


Fig.8 : Mécanisme d'olation des alcoxyde métallique $M(OR)_n$. [11]

I.3-La transition sol-gel :

Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de polycondensation, les monomères s'agrègent pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats (Figure9). Par poursuite de réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat. Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement et tend vers. l'obtention d'un gel [12] à t_g « temps nécessaire à l'obtention du gel aux conditions considérées. » Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change [1]. Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau). Puis le gel vieillit, par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs t_{gel} . On peut parfois observer une « synérèse » (c'est à dire une expulsion du solvant). [1]

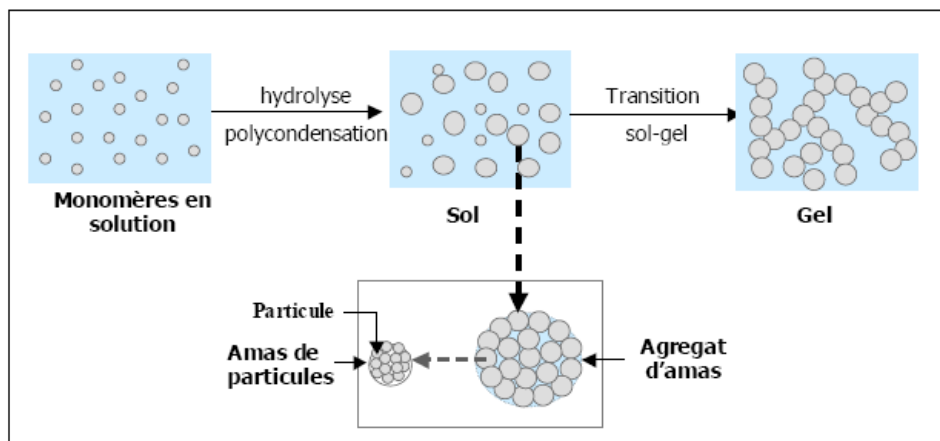


Fig.9 : Schématisation des étapes de formation du gel

I.4- Paramètres réactionnels :

Les mécanismes d'hydrolyse et de condensation, et par la suite, la transition sol-gel dépendent de plusieurs paramètres réactionnels tels que la nature du solvant de synthèse, la catalyse, la concentration en eau, la concentration en précurseur, la température, ... [2].

I.4.1- Le pH du sol (choix du catalyseur) :

Au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation, H_3O^+ attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation. La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [25, 26]

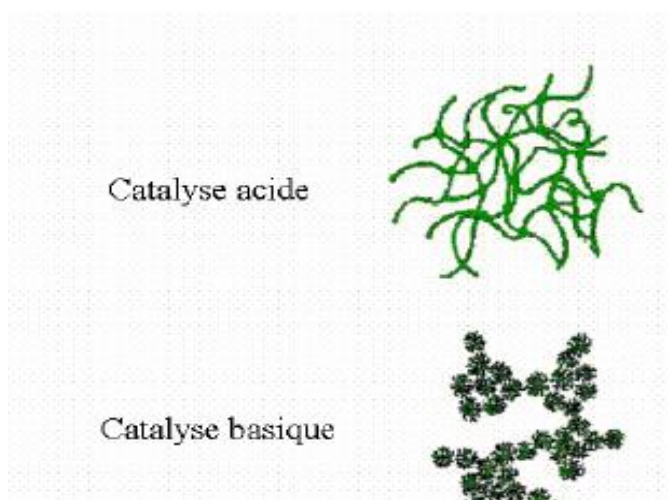


Fig.10 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [1].

Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales. Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas, caractérisés par une forme sphérique

I.4.2- Le solvant :

Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

Outre son pouvoir solvatant, les autres paramètres importants du solvant sont sa polarité, et son caractère protique ou aprotique. La constante diélectrique du solvant détermine la distance à travers laquelle la charge d'une espèce peut être détectée par les espèces environnantes. Plus ce moment dipolaire est grand plus cette distance est petite. Ce paramètre est important pour les systèmes électrostatiquement stabilisés. Ainsi des espèces catalytiques chargées (ions hydroxydes, hydroxoniums et fluorures) voient leurs activités catalytiques dépendre du solvant utilisé. Les solvants à fortes constantes dipolaires sont aussi responsables de la scission des liaisons polaires M-O-C, ce qui modifie les réactions d'hydrolyse et de condensation [2]

Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils). [13]

I.4.3- Type et concentration en alcoxyde :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. [14]

I.4.3.1- La nature du centre métallique :

Tab.1 : Caractéristiques physiques des centres métalliques avec E_N : électronégativité du métal, δ_M charge partielle, r : rayon ionique et N : nombre de coordination maximum de métaux tétravalents ($z = 4$).

Eléments	E_N	δ_M	R (nm)	N
Si	1.74	+0.32	0.26	4
Ti	1.32	+0.60	0.61	6

Les métaux de transitions sont moins électronégatifs que le silicium, mais ils présentent un caractère plus électrophile que les précurseurs silylés du fait de l'insaturation de coordination (tableau I). En conséquence les alcoxydes des métaux de transitions réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

I.4.3.2- Influence des substituants alcoxy :

Pour les alcoxydes de silicium, il a été prouvé que la vitesse d'hydrolyse décroît lorsque la taille des substituants augmente [15, 16]. Il en est de même pour l'hydrolyse des alcoxydes de titane [17]. L'augmentation de la taille des substituants entraîne une diminution de la charge partielle positive sur les centres métalliques. La sensibilité des alcoxydes à l'hydrolyse diminue donc elle aussi.

I.4.4- La structure des précurseurs alcoxydes des métaux de transitions :

Comme nous l'avons déjà vu les alcoxydes de métaux de transition, sont bien plus réactifs avec l'eau que les alcoxydes de silicium, du fait de leur coordination insatisfaite. Ainsi, la vitesse de l'attaque nucléophile est bien plus élevée que celle de l'alcoxyde de silicium équivalent (la constante de vitesse d'hydrolyse à $\text{pH} = 7$ est de $5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{Si}(\text{OEt})_4$ et de $10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$).

Dans les alcoxydes métalliques, l'état d'oxydation z du centre métallique est généralement plus petit que le nombre normal de coordination N . Pour acquérir un nombre de coordination plus satisfaisant le centre métallique tend à utiliser ses orbitales d vacantes pour accepter les doublets non liants des atomes d'oxygènes. Lorsqu'ils sont purs ou dissous dans des solvants non polaires, l'expansion de coordination des centres métalliques se produit, par la formation de ponts alcoxy. On forme des oligomères plus ou moins condensés, dans lesquels le centre métallique possède un nombre de coordination supérieur au monomère alcoxyde. Cette

oligomérisation est une addition nucléophile d'un groupement OR chargé négativement sur un centre métallique M chargé positivement (figure 11):

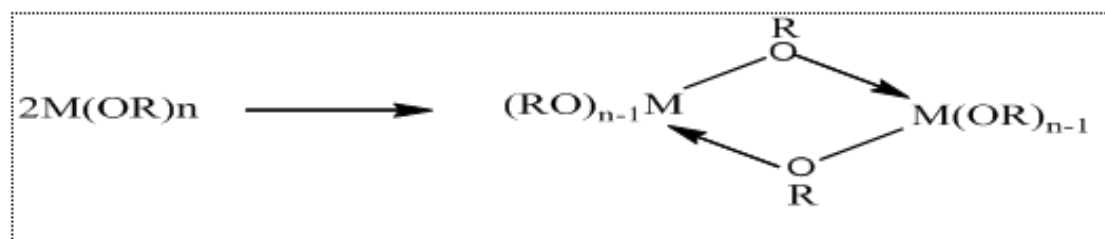


Fig.11 : Représentation de l'oligomérisation d'alcoxydes métalliques.

Le degré d'association dépend de la nature du centre métallique, la complexité moléculaire augmente avec la taille du centre métallique. Ce degré d'association dépend aussi de la nature du groupe alcoxy. La complexité moléculaire diminue avec la taille et le taux de branchement du groupe alcoxy à cause des effets stériques.

Selon Bradley[18] les alcoxydes s'associent pour former l'unité structurale la plus petite possible où les centres métalliques atteignent le nombre maximal de coordinence.

I.4.5- La température :

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides. [1]

I.4.6- Le taux d'hydrolyse :

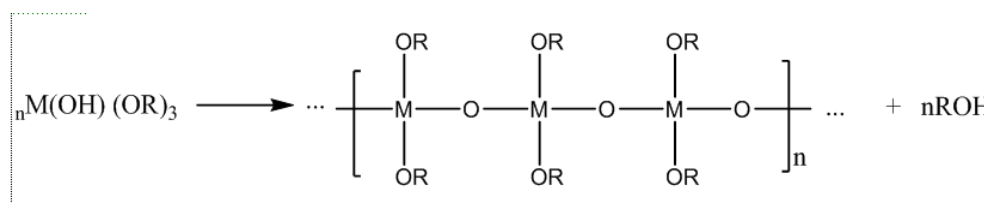
Le principal paramètre externe est le taux d'hydrolyse h qui peut être défini par :

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]}$$

On observe trois principaux domaines :

❖ **$h < 1$** : Dans ce domaine la condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcoolation et d'alcoxolation. La fonctionnalité du précurseur envers l'alcoxolation est toujours inférieure à un, alors que pour l'alcoolation la fonctionnalité peut aller jusqu'à la valeur $(z-1)$, soit trois molécules d'eau pour un métal tétravalent. Dans ces conditions, il est rare d'obtenir un réseau infini. Aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste précisément contrôlée, c'est à dire qu'il n'y a pas d'excès local d'eau.

❖ $1 < h < z$: Dans ce domaine, ce sont les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation qui sont en concurrence. Dans ces conditions, les chaînes de polymères s'accordent avec le modèle linéaire simplifié ci dessous :



Il est ainsi possible d'obtenir un réseau moyennement réticulé. Avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxy OR devient de plus en plus positive. Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape limitante. L'hydrolyse ne peut alors être totale même lorsque $h = 4$. Cette prédiction est en accord avec l'expérimentation qui montre la difficulté à faire réagir le quatrième groupe alcoxy par hydrolyse ou alcoxolation [28]. Cependant, dans le cas des métaux de transition l'olation peut agir préférentiellement car les conditions de charges requises ($\delta(OH) \ll 0$, $\delta(M) \gg 0$ et $N-z \gg 0$) sont remplies. La formation de polymères olatés dans ce domaine est fortement accentuée par le vieillissement, le solvant étant rejeté par synérèse.

❖ $h > z$: Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde. Le taux d'hydrolyse [20-21] influe fortement sur la taille et la masse des macromolécules formées. Cela s'applique aussi bien pour les alcoxydes de silicium, que de titane et de zirconium. Par utilisation d'un excès d'eau, des poudres mono disperses de TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 sont obtenues par précipitations contrôlée de $Ti(OEt)_4$ [22], de $Zr(OPr)_4$ [23] et de $Ta(OEt)_5$ [24]. Comme la précipitation est un processus lent, il est très probable que ce soit l'olation et non l'oxolation qui soit le mécanisme prépondérant pour la condensation. Du fait de l'insaturation de coordinence, les cinétiques des alcoxydes de métaux de transition sont globalement beaucoup plus rapides que celles des alcoxydes de silicium.

I.5- Les gels :

Un gel se définit comme un système biphasique solide-liquide thermodynamiquement stable constitué d'un double réseau interpénétré, continu et tridimensionnel, dont une partie est solide et l'autre est liquide [5]. Une première classification générale (applicable aux systèmes organiques et inorganiques) a été proposée par Flory. Elle répartit les gels en 4 familles :

- Les gels lamellaires ayant une structure ordonnée (dont les gels mésophases) ;
- Les gels polymériques avec des liaisons covalentes (structure amorphe) ;

- Les gels polymériques obtenus par agrégations physiques (cristallisation par exemple) ;
- Les gels particuliers.

Plus particulièrement, les gels polymériques organiques peuvent se répartir en 2 catégories, les gels dits physiques et les gels dits chimiques :

- **Les gels physiques** : présentent une cohésion moléculaire obtenue à l'aide d'interactions faibles telles que des liaisons Van der Waals, hydrogènes, électrostatiques. La plupart des gels de cette famille se définit par une réversibilité thermodynamique (concept initialement introduit par de Gennes). En effet, ce type de gels peut être détruit par une simple modification de température, pH ou composition du solvant : c'est un système thixotrope. Le gel reste cependant stable dans des conditions thermodynamiques données.
- **Les gels chimiques** : ont une cohésion moléculaire forte due à l'existence de liaisons covalentes. Ce sont des macromolécules obtenues soit par réticulation de polymères ou par polymérisation de monomères. La gélification est irréversible.

I.6- Vieillessement des gels :

Au moment de la transition sol-gel, le gel contient encore des groupes MOH voisins qui peuvent condenser entre eux (Figure 12). Cette réticulation s'accompagne d'une contraction du réseau solide et d'une expulsion du liquide interstitiel c'est le phénomène de la synérèse

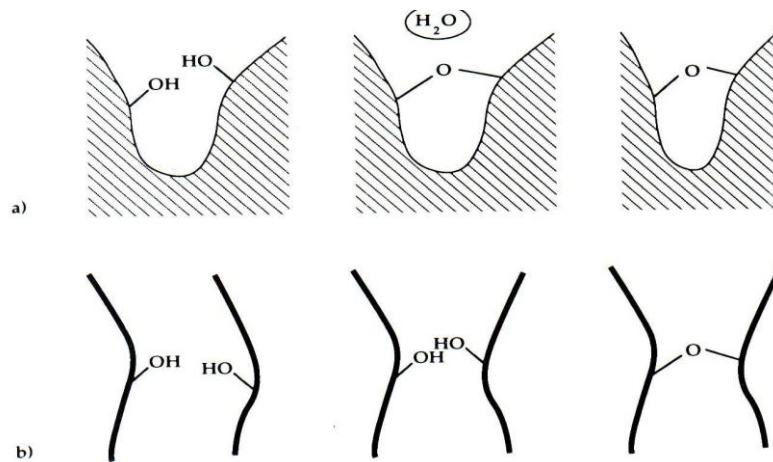


Fig.12 : Représentation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés

Les phénomènes de synérèse engendrent un retrait et donc une densification du réseau solide. En raison de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation, la connectivité de la structure augmente et la taille des particules élémentaires et des agrégats évolue. La distribution de tailles de pores, la surface spécifique ainsi que la perméabilité des gels sont ainsi

modifiées. Par ailleurs, les propriétés mécaniques du gel sont renforcées suite à l'augmentation de son degré de réticulation. [27]

I.7- Le séchage :

Cette opération consiste à éliminer l'eau (ou le solvant) contenue dans les pores du solide et éventuellement l'eau physisorbée [28]. Le procédé de séchage est complexe et coûteux si on souhaite obtenir un aérogel. Pour l'obtention d'un xérogel, un séchage classique (séchage évaporatif) est suffisant mais le risque d'avoir des fissurations n'est pas négligeable. Cet inconvénient peut être contourné par le type de solvant utilisé dans la formulation et par la teneur en solvant dans la phase gazeuse. D'une manière générale, le séchage évaporatif risque de densifier le gel et même de le fissurer, notamment à cause de l'apparition de fortes tensions capillaires résultant de la présence d'une interface liquide-gaz. L'apparition de cette interface peut être annihilée en suivant un séchage par sublimation (cryodessiccation) ou un séchage dans les conditions supercritiques du solvant interstitiel (séchage supercritique). Les gels se présentent sous la forme d'un réseau solide tridimensionnel nanoporeux délimitant des pores remplis de solvant. Une difficulté de la phase de séchage est l'extraction du solvant par de l'air sans modifier la porosité nanostructurée des gels. Le séchage supercritique permet d'obtenir un matériau sec de faible conductivité thermique (inférieure à $0,015 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

I.7.1- Séchage évaporatif :

La méthode de séchage «naturelle» est le séchage évaporatif en atmosphère contrôlée (γréduite). Le gel sec obtenu dans ces conditions est appelé un «xérogel ».

Lors de l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation. Cela génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Plus le diamètre des pores est petit, plus ces forces capillaires sont violentes et peuvent même détruire les pores eux-mêmes. Ces tensions sont données par l'équation de Laplace-Young équation (1)

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{lv}}{r_m} = -\frac{4\gamma_{lv}\cos(\theta)}{d_p} \dots\dots\dots(1)$$

γ_{LV} : tension de surface de liquide (N.m^{-2})

r_m : rayon du ménisque (m)

d_p : diamètre du pore considéré comme cylindrique (m)

θ : angle de mouillage (rad)

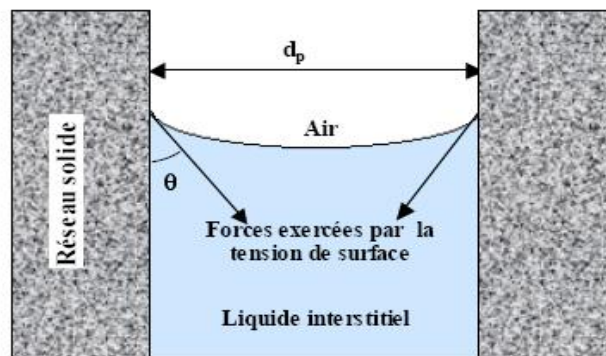


Fig.13 : Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque en fonction de l'angle de mouillage

Au début du séchage évaporatif, le ménisque liquide-vapeur est à la surface du gel. Il se produit alors une migration capillaire du solvant vers la surface où la pression capillaire est plus importante. Le gel, qui est flexible [27] subit une densification correspondant au volume de solvant évaporé. Les chaînes moléculaires qui formaient le réseau solide se rapprochent et si des groupes condensables (hydroxyle...) sont présents en surface, des fortes liaisons peuvent se former et rendre ainsi la « densification » irréversible [28].

Outre les risques de destruction des pores, des fissures peuvent apparaître au cours de ce type de séchage. Deux mécanismes sont à l'origine de ces fissures :

- **Contraintes mécaniques :**

La vitesse d'évaporation peut amener des contraintes mécaniques importantes. En effet, pour maintenir le ménisque liquide-vapeur à la surface du gel, un flux de solvant égal au flux de solvant évaporé doit s'écouler à travers la structure poreuse. A cause de la très faible perméabilité des gels, la diffusion du solvant est retardée entre le coeur et la surface du matériau. Un gradient de pression s'y développe (selon la loi de Darcy-équation (2)) et la surface du gel est soumise à une contrainte mécanique (σ) qui peut être estimée par l'équation (3). En séchant, les gels risquent de se fissurer sous l'effet de ces contraintes. Ces risques augmentent avec la perte de porosité qui défavorise la perméabilité. L'équation de Darcy est :

$$J = -\frac{D}{\eta} \nabla P \quad \dots\dots\dots (2)$$

Avec :

J : flux du liquide à travers le milieu poreux (m.s^{-1})

D : perméabilité du milieu poreux (m^2)

η : viscosité du liquide (Pa.s)

∇P : gradient de pression dans la phase liquide ($N.m^{-3}$)

$$\sigma = \frac{\ell \eta J}{D} \dots\dots\dots (3)$$

Avec :

σ : contrainte créée par le gradient de pression ($N.m^{-2}$)

l : dimension caractéristique du gel (m): contrainte créée par le gradient de pression ($N.m^{-2}$)

• **Relaxation :**

Au cours de l'évaporation du solvant à la surface du gel, le réseau solide se densifie. La rigidité et donc la résistance à la compression de cette « croûte » augmentent jusqu'à compenser les tensions capillaires. A ce moment, il existe des pores vides qui ne se sont pas effondrés et qui peuvent servir de goulot d'évacuation (rapide) pour les solvants emprisonnés au cœur du gel. La couche externe du gel se trouve alors relaxée et les risques de fissuration sont alors importants [31].

I.7.1.1- Améliorations apportées au séchage évaporatif :

Afin de réduire les problèmes de densification et de fissuration apparaissant lors de ce type de séchage, il est possible de moduler plusieurs facteurs tels que :

- i) La réduction de la tension de surface (γ_{LV}): un choix adéquat du solvant permet de réduire la tension de surface. Les alcools sont souvent utilisés à cause de leur tension de surface plus faible que l'eau ;
- ii) L'augmentation de la taille des pores: plus la taille des pores est faible, plus la pression capillaire est importante et plus les risques d'apparition de fractures dans le gel augmentent. Cette augmentation de la taille des pores permet également d'augmenter la perméabilité des gels (D) selon la loi de Carman-Kozeny (équation 4) [29] et donc de limiter les fissures résultant d'une évaporation rapide.

Avec :

D : perméabilité du gel (m^2)

r_h : rayon hydraulique des pores
(considérés comme des capillaires cylindriques) (m)

ε : porosité du gel

f_s : facteur structural qui tient compte de la forme non cylindrique des pores

τ : facteur structural, appelé tortuosité, tenant compte de la sinuosité des pores

$$D = \frac{\varepsilon r_h^2}{f_s \tau} \dots\dots\dots (4)$$

iii) L'homogénéisation de la distribution de taille de pore : quand le gradient de tension capillaire entre deux pores de rayons différents dépasse la contrainte de rupture de la paroi commune, des fractures apparaissent et peuvent se propager dans la phase solide [32]. L'introduction d'additifs chimiques de contrôle tels que le formamide ou le glycérol permet d'homogénéiser la distribution de taille de pore (figure 14). Les risques de fissuration s'en trouvent ainsi réduits.

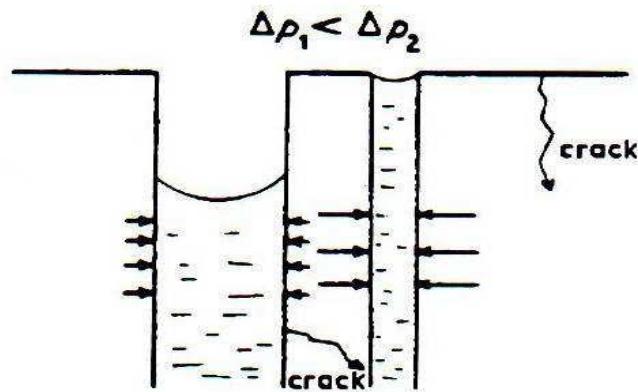


Fig.14 : Fractures dues à l'inhomogénéité de la taille des pores [30]

iv) Le renforcement des propriétés mécaniques des gels est possible par ajout de matière solide dans la formulation initiale du sol. Cependant, une augmentation de la masse volumique du gel peut nuire aux propriétés finales du matériau (opacification, transfert de chaleur, ... [33]).

I.7.2- Autres séchages :

Les principes des autres séchages reposent sur les contournements soit du point triple (cryodessiccation ou lyophilisation chemin a->b->c à la Figure 26), soit du point critique (séchage hypercritique chemin a->d->e à la même figure).

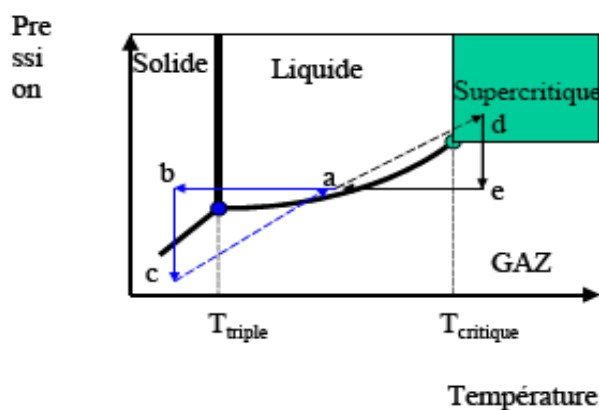


Fig. 15: Diagramme binaire d'un corps pur

I.7.2.1- La lyophilisation

Cette méthode est citée pour mémoire car elle convient surtout pour l'évacuation d'eau peu chargée en alcool ou acétone. Le séchage par lyophilisation permet d'éviter les forces capillaires engendrées par la présence du ménisque liquide-vapeur lors de l'évaporation du solvant. Le principe de la lyophilisation repose sur le contournement du point triple du solvant contenu dans les pores (Figure 15. Diagramme binaire d'un corps pur). Ce dernier est d'abord solidifié en diminuant la température puis sublimé par abaissement de la pression. Le matériau sec obtenu est appelé « cryogel ».

Cette méthode de séchage, utilisée couramment en industrie pharmaceutique, n'est pas adaptée car la présence de solvants organiques impose de travailler à des températures beaucoup trop basses. Pour la fabrication des aérogels, un séchage supercritique est opéré.

I.7.2.2- Le séchage dans les conditions supercritiques du solvant :

Le principe du séchage supercritique a été exposé par Kistler [7] et a permis l'obtention des premiers matériaux de type aérogels. Il consiste à annuler les tensions capillaires résultant de l'apparition du ménisque liquide-vapeur en opérant le séchage dans un milieu monophasique aux conditions supercritiques du solvant [36,37]. Un fluide supercritique est un fluide ayant été chauffé et comprimé au-delà de sa température critique (notée T_c) et sa pression critique (notée P_c). En effet, lors de l'augmentation en température et pression, la tension superficielle décroît et s'annule lorsqu'il y a apparition du milieu monophasique typique de l'état supercritique. Fig.15

L'objectif de ce séchage est de maintenir l'intégrité du réseau solide de l'objet mouillé. Il s'agit dans ce cas de contourner le point critique du solvant (Figure15, chemin a->d->e) [1]. En effet, dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine pour lequel la phase gaz et la phase liquide ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase. Il s'agit du domaine supercritique atteint quand la pression et la température du solvant dépassent les coordonnées du point critique). Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle [34]. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé « aérogel ». (Figure 16) :

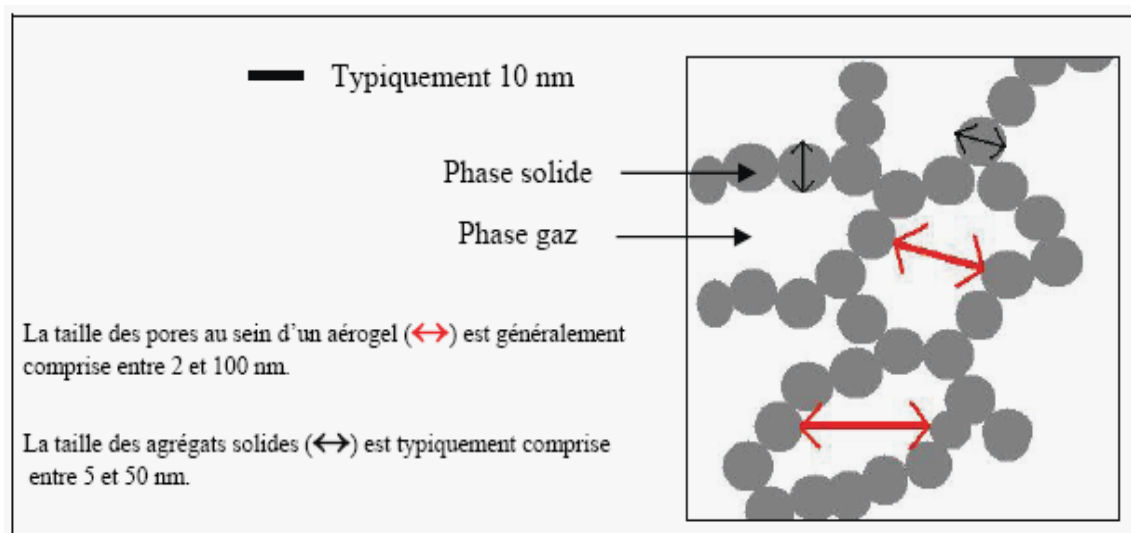


Fig.16 : Schématisation de la structure interne d'un aérogel.

Cependant, cette méthode de séchage présente les inconvénients suivants si on n'opère pas d'échange préalable avec du CO₂ :

- i) La taille des particules élémentaires ainsi que la surface spécifique des gels varient en fonction de la nature du solvant utilisé pour le séchage supercritique ;
- ii) Aux hautes températures, les réactions d'estérification sont également favorisées et sont d'autant plus nombreuses que la masse moléculaire de l'alcool est faible. Les aérogels obtenus présentent des surfaces recouvertes de groupes alcoxy ce qui confère au matériau un caractère « hydrophobe ». Ces groupes peuvent affecter les propriétés optiques des aérogels ;
- iii) Le chauffage et la pressurisation de l'autoclave au delà des conditions critiques du solvant de synthèse sont souvent insuffisants pour obtenir des aérogels non fissurés. En effet, l'eau issue des réactions de synérèse est également présente dans les pores. Il est alors nécessaire de travailler dans les conditions supercritiques qui dépendent de la composition du fluide. Ces conditions dépassent souvent celles des solvants de synthèse à cause des paramètres critiques élevés de l'eau (température critique $T_c = 374$ °C et pression critique $P_c = 221$ bar) ;
- iv) Vu les conditions de température et la pression élevée, ce procédé de séchage supercritique est dangereux à effectuer, notamment dans le cas de solvants inflammables tels que les alcools.

Historiquement, ce mode de séchage était opéré dans les conditions supercritiques du solvant contenu dans les pores (milieu réactionnel et produits réactifs). En pratique le solvant est d'abord chassé par du CO₂, d'une part pour pouvoir opérer de façon moins dangereuse et plus économique avec des températures plus basses (voir Tableau 1) et, d'autre part, pour éviter des phénomènes de dissolution-reprécipitation au cours du séchage supercritique haute température [35,36] et pour éviter la dépressurisation de solvant inflammable à haute température.

Tab.2 : Température critique (Tc) et pression critique (Pc) de quelques solvants :

Solvant	Tc (°C)	Pc 10⁶ Pa
H ₂ O	374	22.1
Méthanol	240	7.9
Ethanol	243	6.3
Acétone	236	4.7
Isopropanol	264	5.2
CO ₂	31	7.6

I.7.2.3- Séchage dans les conditions supercritiques du CO₂ liquide (« séchage supercritique à basse température » ou séchage supercritique indirect) :

- **Extraction au CO₂ :**

Il s'agit de remplacer le solvant de synthèse par un autre liquide possédant une température critique plus modérée avant d'opérer dans les conditions supercritiques de celui-ci. Plusieurs solvants présentent des conditions supercritiques modérées (CO₂, N₂O, fréons,...). Parmi ces solvants, le CO₂ présente de nombreux avantages liés :

- i) à son ininflammabilité,
- ii) sa non-toxicité,
- iii) son faible coût,
- iv) sa grande inertie chimique,
- v) sa miscibilité avec d'autres solvants organiques habituels (acétone, benzène, butane, dioxane, éthane, éthanol, ethylacétoacétate, isopropanol. [38]

En diminuant la température de séchage, le coût d'exploitation du procédé peut être réduit significativement (comparativement aux procédés de séchage dans les conditions supercritiques du solvant monolithiques [38,39]. Ceci provient d'une part, de la réduction du coût des appareillages et d'autre part, de la réduction significative des durées de chauffage et de refroidissement de l'autoclave respectivement en début et en fin de séchage. Néanmoins, ce procédé de séchage fait intervenir une étape supplémentaire par rapport au procédé de séchage supercritique à haute température. C'est l'étape d'échange du solvant interstitiel désigné ici par la phase de lavage au CO₂ liquide. Malheureusement, dans le cas où le solvant interstitiel contient trop d'eau, la phase de lavage peut être très longue car le CO₂ liquide n'est pas miscible dans l'eau. Dans ce cas, il faut d'abord échanger le solvant interstitiel par un autre solvant

miscible (l'éthanol par exemple) puis avec le CO₂ liquide avant de procéder au séchage dans les conditions supercritiques du CO₂.

La procédure expérimentale est illustrée à la Figure 17 :

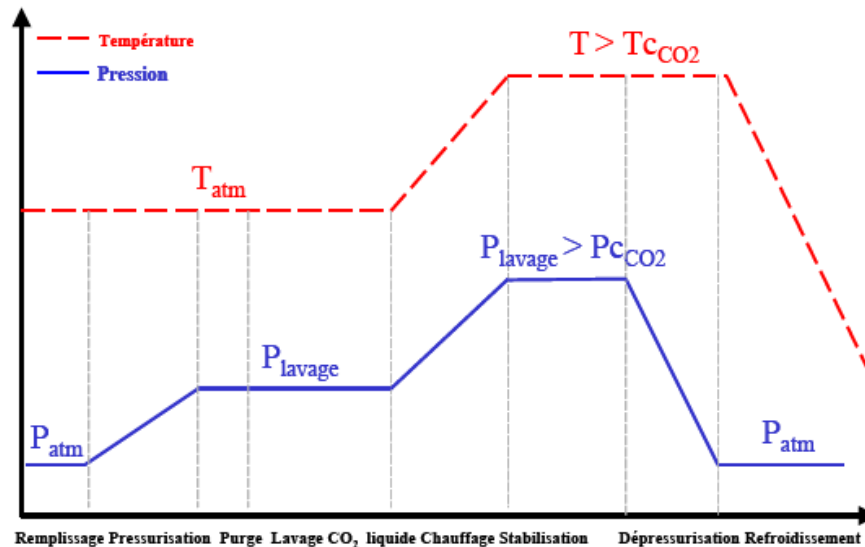


Fig.17 : Illustration des étapes d'extraction au CO₂ liquide

Comme pour le séchage dans les conditions supercritiques du solvant, les gels et leur solvant de synthèse sont introduits dans l'autoclave. Le système est pressurisé pour atteindre les conditions du CO₂ liquide en maintenant la température ambiante (par exemple à 18°C et à une pression supérieure 60 bar). Puisque la pressurisation entraîne une augmentation de la température, l'autoclave peut-être connecté à un système de refroidissement. A la fin de la pressurisation, le solvant de recouvrement est purgé. Celui contenu dans la porosité des gels est échangé avec du CO₂ liquide par des phénomènes de diffusion. C'est la phase de lavage au CO₂ liquide. Quand il n'y a plus de trace de solvant interstitiel dans l'autoclave, celui-ci est chauffé pour dépasser la température critique du CO₂, sa pression s'élève ainsi au-dessus du point critique du CO₂. Après une étape de stabilisation de la température, l'autoclave est dépressurisé lentement en conditions isothermes puis refroidi à pression atmosphérique (pour éviter de condenser du CO₂ dans la nanoporosité en traversant la courbe d'équilibre liquide-vapeur).

- **Extraction au CO₂ supercritique :**

Afin de réduire la durée de la phase de lavage « haute pression », celle-ci peut être opérée directement dans les conditions supercritiques du CO₂ (température et pression élevées) ce qui permet d'accélérer la cinétique de diffusion. Dans ces conditions, le procédé de séchage est appelé « extraction au CO₂ supercritique ». Pour information, ce procédé est utilisé

industriellement pour l'extraction de la caféine. La Figure 18 est un schéma de principe d'extraction par le CO₂ supercritique:

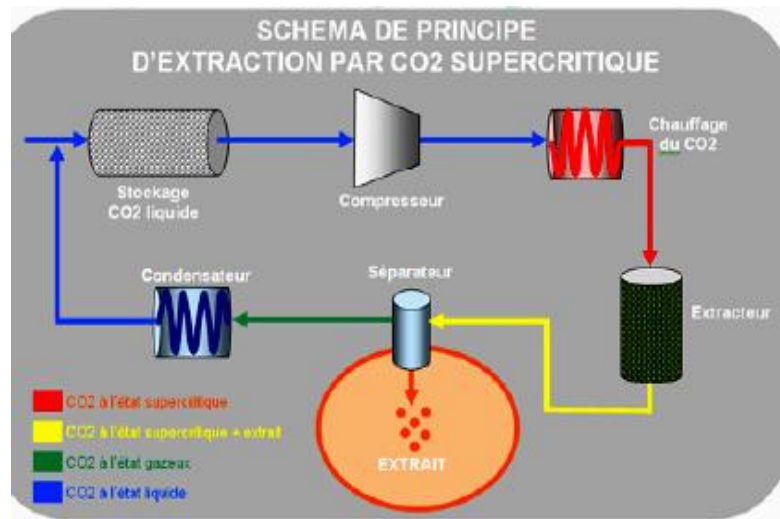


Fig.18 : Principe d'extraction par CO₂ supercritique [40].

La procédure expérimentale d'extraction au CO₂ supercritique est voisine de celle au CO₂ liquide (Figure 18).

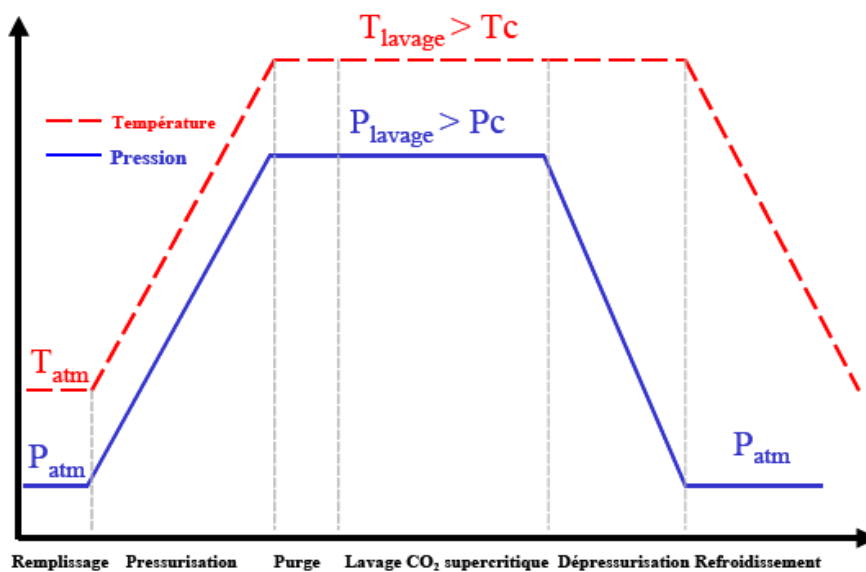


Fig.19 : Profil des températures et pressions au cours des étapes d'extraction au CO₂ supercritiques.

A la fin de la phase de remplissage, l'autoclave est pressurisé pour dépasser les conditions critiques du CO₂. Il est important de s'assurer que le système reste dans des conditions monophasiques durant la phase de lavage pour éviter tout phénomène capillaire lié à l'apparition d'une interface. L'extraction au CO₂ supercritique permet de réduire la durée du

procédé de séchage supercritique en s'affranchissant de la phase de chauffage en fin de lavage au CO₂ liquide. Cette phase peut être longue à cause des faibles vitesses de chauffage requises pour éviter les gradients de température dans les gels. Elle peut également s'avérer fastidieuse pour des installations industrielles. [41]

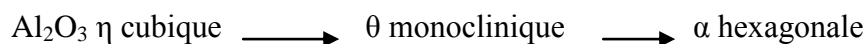
I.8- La calcination :

Cette opération unitaire [6], de même que le séchage, peut se situer suivant les cas avant ou après l'opération de mise en forme. La calcination dont il est ici question est la calcination à l'air, généralement réalisée à une température supérieure à celle de la réaction catalytique et à celle de la régénération lorsqu'elle est prévue.

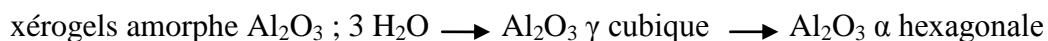
Les objectifs visés durant l'opération de calcination sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, l'ajustement parallèle de la texture, c'est-à-dire de la surface et du volume poreux, et enfin l'obtention d'une bonne résistance mécanique si elle n'existe pas déjà.

Parmi les divers types de transformations chimiques ou physico-chimiques élémentaires qui s'opèrent durant la calcination, on peut citer les exemples suivants :

- création d'une texture, généralement macroporeuse, par décomposition en produits volatils de substances porogènes préalablement ajoutées au solide au moment de sa mise en forme ;
- modifications de textures par frittage ; les petits cristaux, les petites particules des grosses ;
- modifications de structure par frittage ; on peut citer comme exemple la filiation des diverses alumines :



- réactions chimiques de décompositions thermiques conduisant aux agents actifs ou à des précurseurs des agents actifs ; ces réactions produisent également des agents volatils créateurs de texture et se poursuivent par une réorganisation texturale et structurale des produits de décomposition :



1.9- Les techniques de dépositions de couches minces par voie sol- gel :

La souplesse du procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes (matériaux massifs de quelques mm³ à quelques dizaines de cm³) et les films minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseurs). Ils sont préparés à partir du sol. [3]. Il permet de réaliser des couches minces sur des supports très

différents : verres, céramiques, métaux, polymères permettant de ce fait d'ouvrir la porte à des applications très variées. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de :

- films protecteurs,
- films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs),
- films anti-reflets.

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans cathodiques...etc. La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, est de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opalescents qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles. [42]



Fig.20 : Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en haut et sans revêtement en bas.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille.

1.9.1- Le dip-coating ou « trempage-tirage »

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Figure ci-dessous :

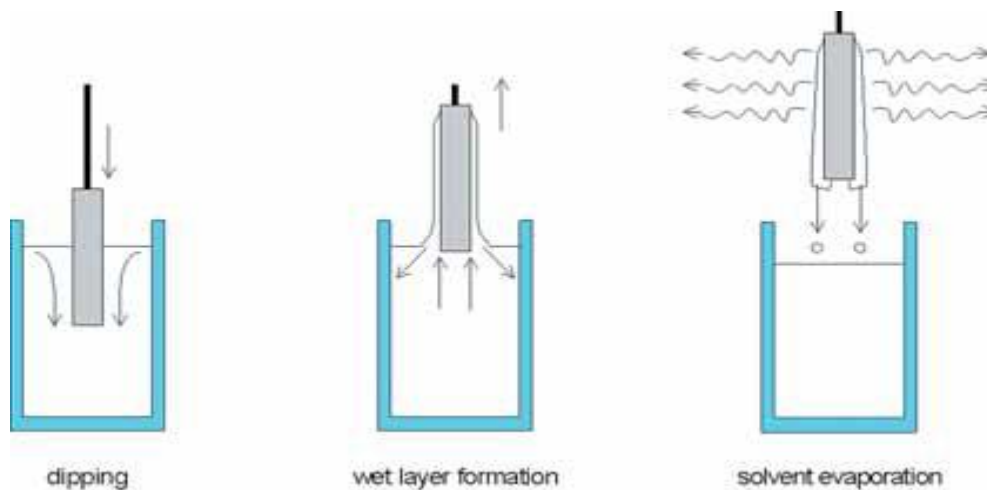


Fig.21 : Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

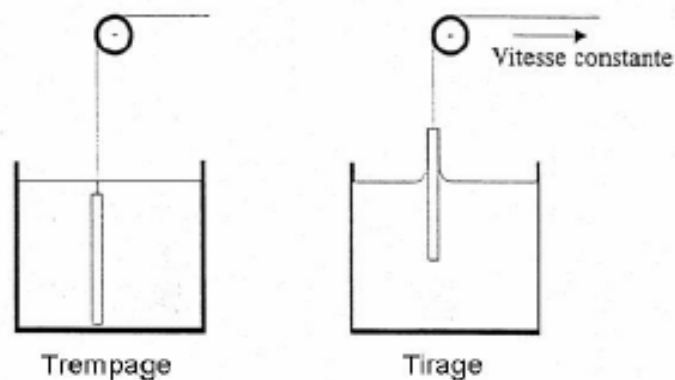


Fig.22 : Dépôt de couches minces par dip-coating

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. L'épaisseur des couches résulte de six forces:

- la viscosité du sol,
- la pression,
- la force de traction,
- la force de gravitation,
- la résultante des forces de tension superficielle,
- le gradient de tension de surface.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée (h). En présence d'un liquide Newtonien de viscosité (η) élevée et d'une vitesse de tirage du

substrat (v_0) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur (h) du film déposé est donnée par la relation :

$$h = 0.8 [\eta v_0 / \rho g]^{1/2} \dots\dots\dots(5)$$

où ρ est la densité, g la constante de gravité. [43]

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface γ_{LV} , [44] :

$$e = 0.94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \dots\dots\dots(6)$$

Relation de Landau - Levich

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Industriellement pour de grandes surface planes, il est possible d'opérer le dip-coating en continu par le procédé du coil-coating (aussi appelé roll-coating). Dans la pratique industrielle, il est effectivement observé que plus la vitesse de tirage est rapide, plus l'épaisseur est élevée.

1.9.2. Centrifugation ou spin-coating :

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur une (petite) surface. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm²). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure ci-dessous :

- 1- le dépôt de la solution ;
- 2- le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support ;
- 3- la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
- 4- l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

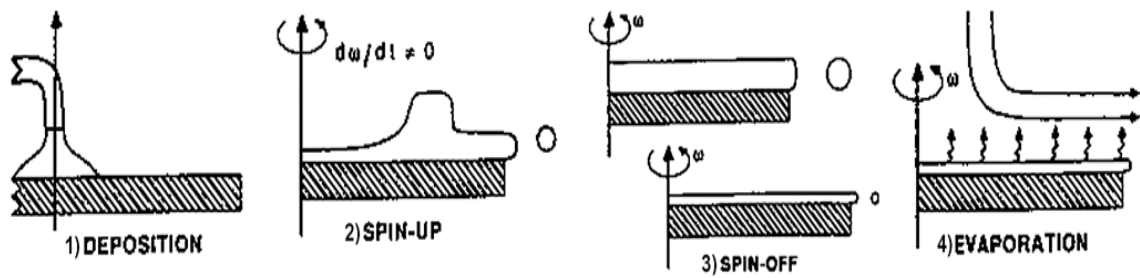


Fig.23 : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

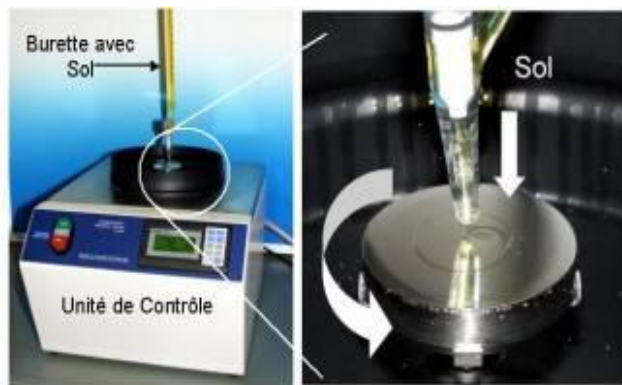


Fig.24 : Spin-coater P-6708D de chez Speedline Technologies. La vitesse de rotation peut varier entre 100 et 8000 tours par minute.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé (90). L'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$e = (1 - m^0/m) (3\eta r / 2m^0\omega^2)^{1/3} \dots\dots\dots(7)$$

Relation de Meyerhofer

- m : est la masse de solvant volatil par unité de volume, (valeur initiale m^0) ;
- r : le taux d'évaporation en $g.s^{-1}.cm^{-2}$;
- ω : la vitesse de rotation ;
- η : la viscosité de la solution.

Ou plus simplement on peut dire que plus la vitesse de rotation (ω) est élevée moins l'épaisseur de la couche (h) sera grande.

1.9.3. L'enduction laminaire ou roll-coating :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

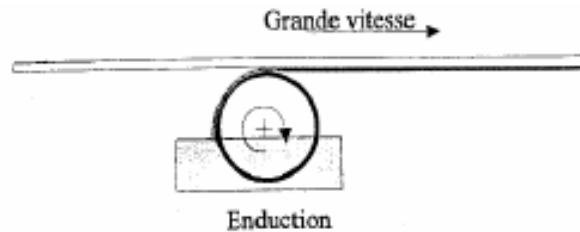


Fig.25 : Dépôt de couches minces : enduction laminaire

I.10- Forces induisant l'auto-organisation :

Les premières auto-organisations sur de grandes distances ont été obtenues par une méthode expérimentale simple qui consiste globalement à déposer une solution de nanomatériaux (Ag_2S ou CdSe) sur un substrat plat et à laisser évaporer le solvant [45].

L'obtention d'auto-organisations nécessite une compréhension fine des phénomènes qui leur donnent naissance. Ce sont généralement des forces à courte portée (**forces de capillarité, mouillage, interactions de Van der Waals...**) qui prédominent dans le processus d'auto-organisation. Il convient donc, de considérer en premier lieu les interactions particule-particule, particule-solvant, particule-substrat dans la formation des réseaux 2D et 3D. Par ailleurs, le solvant dans lequel beigne initialement les nanocristaux va également jouer un rôle via le problème du mouillage. En effet, lors du dépôt d'une goutte de solution il est évident que le mouillage du liquide sur la surface ainsi que son évaporation vont être de grande importance sur la structure finale.

1.10.1-Le mouillage et les forces de capillarité:

Les problèmes de mouillage aussi bien que de capillarité, aussi différents soient-ils, ont pour même origine l'existence d'une tension de surface. Or, tout système aura tendance à minimiser sa superficie afin de diminuer son énergie interfaciale. Cela explique la formation des gouttes ou des bulles de savon sphériques, la sphère étant le volume de plus petite superficie. Concernant le mouillage d'un substrat par un liquide, on définit un paramètre d'étalement [45]

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma) \dots \dots \dots (8)$$

Où γ_{sg} : représente la tension interfaciale du substrat nu ;
 γ_{sl} : celle du substrat recouverte de liquide ;
 γ : celle de la phase gaz.

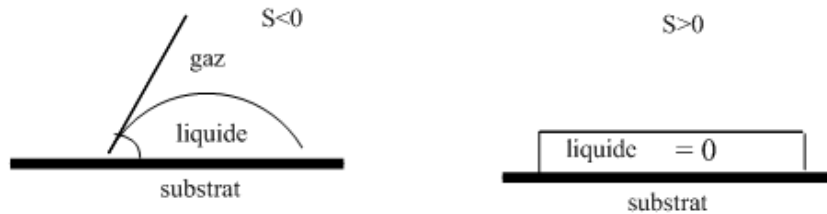


Fig. 26 : Situation de mouillage partiel et mouillage total

L'état de mouillage du support sur lequel les nanomatériaux sont déposés va ainsi jouer un rôle important sur l'organisation. On peut considérer deux états de mouillage possible appelés **mouillage total et mouillage partiel** (figure ci-dessous).

Dans le cadre d'un mouillage total ($S > 0$), le solvant aura tendance à s'étaler correctement sur la surface et disperser les particules sur une large zone. Le dépôt formé sera alors très homogène, mais il risque de présenter des lacunes si la quantité de particules dans la solution est insuffisante. À l'inverse, le mouillage partiel ($S < 0$) par la solution va engendrer la formation d'une goutte. Celle-ci, en s'évaporant, aura donc tendance à diminuer de taille et à concentrer progressivement les particules au centre de la goutte. Le dépôt obtenu sera donc inhomogène et les particules se présenteront préférentiellement sous forme d'un large agrégat central plutôt que sous la forme d'un film homogène.

Considérons maintenant les particules déposées sur un substrat, mais encore entourées de solvant. Du fait de l'évaporation, lorsque la quantité de solvant. Du fait de l'évaporation, lorsque la quantité de solvant devient très faible, il arrive un instant où un ménisque liquide peut se créer, formant un pont liquide entre les particules (figure 27). Du fait de la tension de surface du liquide, ce ménisque exerce une **force capillaire**. [45]

$$F = 4\pi b\gamma \cos\theta \dots \dots \dots (9)$$

Où :

b : est le rayon de la particule ;

θ : l'angle que fait le liquide à la surface des particules,

γ : représente la tension de surface.

Cette force à tendance à rassembler les particules et à favoriser la formation de réseau 3 D de particules en concentrant localement les particules au détriment d'une organisation en film.

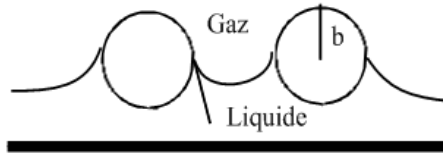


Fig. 27 : Ménisque liquide entre particules.

Tab.3 : Exemples de valeurs de la tension de surface pour quelques solvants.

Solvant	Tension de surface (γ) en $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Hexane	9.6×10^{-5}
Eau	1.5×10^{-4}
Décane	7.4×10^{-5}

1.10.2- Les forces de dispersion et les interactions de Vander Waals :

À l'échelle du nanomètre, les particules, le solvant et le substrat interagissent via des forces de dispersion. Ces forces sont dues à des interactions attractives à courte portée entre molécules et sont décrites par des fluctuations de leur densité électronique. En effet, sous l'effet de l'agitation thermique d'une molécule induit un moment. Ce moment va interagir avec le nuage électronique d'une molécule voisine et induire dans celle-ci un dipôle, dont les fluctuations seront alors synchronisées avec la première molécule. Les dipôles induits ont alors la même direction, et une attraction permanente à courte portée est établie entre les deux molécules. Cette interaction appelée aussi interaction de London, fait partie des interactions dites de Vander Waals. Elle est à l'origine de la cohésion entre les molécules et dépend de la polarisabilité des molécules, et donc du nombre d'électron de la molécule. Le facteur regroupant les termes liés à la polarisabilité et les densités électroniques des molécules est nommé constante de Hamaker [45]. Cette constante permet de calculer l'énergie d'interaction entre particules d'un matériau donné :

$$E_{vdW} = - \frac{A}{12} \left\{ \frac{4R^2}{C^2 - 4R^2} + \frac{4R^2}{C^2} + 2 \ln \left[\frac{C^2 - 4R^2}{C^2} \right] \right\} \dots\dots\dots(10)$$

Où :

A : est la constante de Hamaker ;

C : la distance centre à centre entre deux particules ;

La constante de Hamaker permet également d'expliquer l'influence du substrat sur l'auto-organisation des nanocristaux. Selon la nature du substrat, les interactions particules-substrat peuvent devenir attractives ou répulsives. Un support présentant des interactions attractives avec les particules déposées favorisera la formation de monocouches étendues, mais peu compactes tandis qu'un support dont les interactions avec les nonomatériaux sont répulsives favorisera la formation de monocouches compactes mais également d'agrégats.

1.10.3-Les répulsions stériques :

Les molécules organiques (chaînes carbonées type dodécane-thiols) passivant les particules jouent un rôle important pour la construction des réseaux 2D ou 3D. Le **potentiel de répulsion stérique** entre chaînes carbonées ($E_{stéric}$) est donné par [45] :

$$E_{stéric} = - \left\{ \frac{100R}{(C - 2R)^2} + Kt \exp \left(- \frac{(C - 2R)}{\lambda} \right) \right\} \dots\dots\dots(11)$$

Conclusion

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé, appelé autrefois « chimie douce », repose sur le principe d'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Les principaux avantages de ce procédé sont :

- Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles ;
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur ;
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques ;
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ ;
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération. Bien que le procédé sol-gel présente beaucoup d'avantages sur les procédés conventionnels les inconvénients majeurs résident dans :
 - la grande teneur en groupes hydroxyles (OH) ainsi qu'en impuretés organiques qui sont indésirables pour certaines applications, par exemple pour obtenir des fibres optiques de bonne qualité ;
 - Coût des précurseurs alcoxydes élevé ;
 - Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

CHAPITRE II

MATÉRIAUX UTILISÉS

II.1-Le précurseur métalorganique de TiO₂ :

Le précurseur métalorganique de TiO₂ est le tétraisopropoxide de titane IV (TIPT), de formule chimique Ti (OCH(CH₃)₂)₄. Il est le plus volatile des alcoxydes de titane [46], ce qui permet d'éviter l'utilisation de gaz vecteur ou de gaz réactif pour augmenter le transport de masse [47]. Sa pression de vapeur à une température donnée est déterminée par l'équation (12). [48]

$$\text{Log}_{10} P = 8.325 - 2750 / T (\text{°K}) \dots \dots \dots (12)$$

Ce précurseur à la fois du titane et de l'oxygène est très couramment utilisé seul, c'est-à-dire sans autre gaz réactif tel que l'oxygène [49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Les précurseurs de titane se présentent sous forme liquide pour une pureté de 99 %. Ils sont très sensibles à l'hydrolyse mais un peu moins toutefois que les alcoxydes de zirconium. La valence du titane sous forme alcoxyde est égale à 4, ce qui correspond à son degré d'oxydation le plus élevé. La structure des alcoxydes de titane liquides dépend de deux effets antagonistes :

Le titane tend à augmenter sa coordinence pour atteindre celle de l'oxyde TiO₂ (coordinence= 6). Ceci peut avoir lieu par formation de pont alcoxy.

-La taille des groupements alcoxydes peut empêcher la formation des ponts alcoxy par simple encombrement stérique.

-Le degré d'association des alcoxydes de titane est proche de 3.

La structure du butoxyde de titane a été déterminée par EXAFS33, sous forme d'oligomères. Sa coordinence dans les alcoxydes liquides est de 5, tout comme l'éthoxyde et le propoxyde de titane. Ces résultats suggèrent une structure trimère de l'alcoxyde de titane sous forme pure ou dissous dans le benzène (figure28).

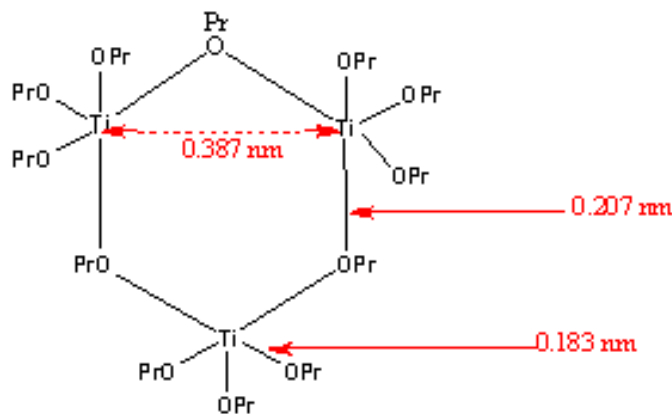


Fig.28 : Structure du Ti(OPr)₄.

Dissous dans des alcools, l'alcoxyde de titane peut aussi se dimériser partiellement à cause de la solvation.

II.1.1-Modification chimique des alcoxydes métalliques :

L'un des principaux avantages des alcoxydes de métaux de transition est leur très forte réactivité avec l'eau. Pour éviter une trop grande surcharge locale d'eau et mieux contrôler l'homogénéité du système et/ou obtenir de meilleures propriétés du matériau, on utilise des additifs. Ces additifs peuvent être des solvants [57], des stabilisants [58], de catalyseurs acides ou basiques [59], ou des agents de contrôle du séchage [60]. Dans la plupart des cas, ce sont des agents nucléophiles XOH qui réagissent avec l'alcoxyde pour former de nouvelles molécules [61] :



L'addition ou la substitution aboutissent à de nouveaux précurseurs qui réagissent différemment au cours de l'hydrolyse et de la condensation. La distribution de charges du centre métallique et de ces ligands est modifiée. Les deux effets induisent une modification des réactions nucléophiles associées avec une différenciation de la réactivité des ligands pour l'hydrolyse et la condensation. Il faut noter que la réactivité chimique et la fonctionnalité des alcoxydes métalliques mixtes $\text{M(OR)}_z\text{(OX)}_x$ ne sont pas simplement déduits des propriétés des alcoxydes métalliques parents M(OR)_n et M(OX)_n .

La modification moléculaire des alcoxydes a un fort effet sur différents paramètres tels que le temps de gel, la morphologie, la porosité... La transition sol-gel dans la chimie des polymères est généralement donnée par l'équation (13). [62, 63]:

$$t_g = [C_0 k (f^2 - 2f)]^{-1} \dots\dots\dots(13)$$

Trois paramètres peuvent donc être ajustés pour optimiser le procédé sol-gel, il s'agit de C_0 (la concentration en monomère), k (le taux de condensation bimoléculaire) et f (la fonctionnalité). Selon l'ajustement de ces trois paramètres on obtient différents matériaux (tableau 3). L'un des moyens les plus efficaces de modification de la fonctionnalité des alcoxydes métalliques est l'utilisation de systèmes chélatants.

Tab.4 : Produits obtenus en accords avec la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Résultats
Lent	Lent	Colloïdes/ sols
Rapide	Lent	Gels polymères
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lent	Rapide	Précipitation contrôlée

II.1.2-L'acide acétique :

Des alcoxo-acylates métalliques stables peuvent être obtenus quand de l'acide acétique est ajouté aux alcoxydes métalliques. L'acide acétique est souvent utilisé comme catalyseur acide pour le procédé sol-gel d'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ avec $M = Si$ [64], Al [65], Ti [66,67] ou Zr [68,69]. La catalyse acide est connue pour augmenter la vitesse d'hydrolyse et l'acide acétique est couramment utilisé pour diminuer les temps de gélification de $Si(OR)_4$ [70]. L'effet inverse a été obtenu avec les alcoxydes des métaux de transition comme $Ti(OR)_4$ ou $Zr(OR)_4$. La précipitation est immédiate quand l'eau est ajoutée à l'alcoxyde alors qu'en présence d'acide acétique [68,69] des gels homogènes et transparents de TiO_2 et ZrO_2 sont obtenus. Le temps de gélification peut donc varier de quelques minutes à quelques jours. Ceci peut-être attribué à la capacité de complexation du ligand acétate (figure 21). Une réaction exothermique a lieu lorsque de l'acide acétique est ajouté à $Ti(OnBu)_4$. Une solution limpide est alors obtenue. Des expériences d'absorption des rayons X sur les précurseurs de $Ti(OnBu)_4$ montrent que le nombre de coordination de Ti augmente de 5 à 6 lors de l'addition d'acide acétique [66].

La RMN 1H et ^{13}C du précurseur modifié montre que les groupements acétate sont liés au titane alors que spectre infrarouge indique que CH_3COO^- se comporte comme un bidentate (pontage et chélation). Une réaction chimique stœchiométrique a lieu de la manière suivante avec un rapport de un pour un :



Les expériences de RMN et infrarouge montrent que les groupes (nBuOH) sont les premiers mis en réaction lors de l'hydrolyse. Pendant ce temps, les acétates chélatants restent liés plus longtemps et ralentissent la gélification [71].

Comme les groupements acétates ne réagissent pas immédiatement lors de l'hydrolyse et de la condensation, la fonctionnalité de $\text{Ti}(\text{OnBu})_3(\text{OAc})$ est plus faible que celle de $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$. Plus le titane est entouré de groupes (OAc), plus la fonctionnalité est faible et plus la gélification sera lente. En accord avec cette analyse, le temps de gélification augmente fortement lorsque le rapport molaire HOAc/Ti tend vers 2.

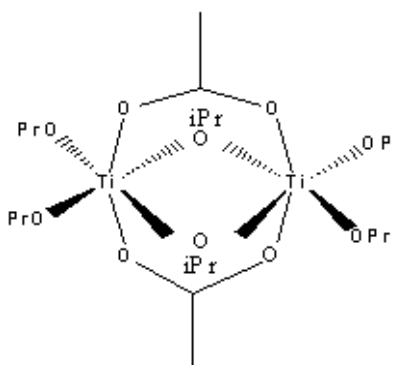


Fig.29 : Structure de l'alcoxyde de titane chélaté par l'acide acétique.

L'utilisation d'agents chélatants permet d'obtenir plus facilement des matériaux avec des tailles de cristaux, de colloïdes ou des morphologies contrôlées comparée aux méthodes plus classiques.

II.2- Le dioxyde de Titane :

Le dioxyde de titane[72] est un semi conducteur qui existe sous trois formes cristallines : anatase, brookite et rutile. Pour ajouter à cette complexité, le TiO_2 peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} . Il a été montré par Marchand et al [73] que l'oxyde de titane peut également cristalliser sous une autre forme appelée $\text{TiO}_2\text{-B}$. Cette phase, qui n'existe pas dans la nature, est obtenue en chauffant à 500°C le composé $\text{Ti}_4\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2$ résultant du traitement acide de $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. L'oxyde TiO_2 peut donc se trouver à l'état solide, dans deux états : amorphe ou cristallin.

La phase rutile [74] est la phase haute température de l'oxyde de titane (TiO_2). Elle est thermodynamiquement stable. L'anatase est la phase basse température. Ci-dessous sont représentées les différentes températures auxquelles ont lieu les transitions de phase pour l'oxyde de titane (Figure ci-dessous) :



Fig.30 : Transitions de phase de l'oxyde de titane TiO_2

Son utilisation en tant de pigment est due à son indice de réfraction élevé ($n = 2.61$ à 2.91 pour la variété rutile), il remplace avantageusement ZnO ($n = 2$).

II.3- Les différentes formes cristallines :

II.3.1- Le rutile :

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (*figure ci-dessous*), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultra-vide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). De plus, la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du SiO_2 couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [75, 76]. Le rutile est uniaxe positif [72], ce qui veut dire qu'il possède seulement deux indices distincts de réfraction et que l'indice optique extraordinaire est supérieur à l'indice ordinaire. La différence d'indices, appelée biréfringence, demeure régulièrement comprise entre 0,25 et 0,35 dans le domaine visible .

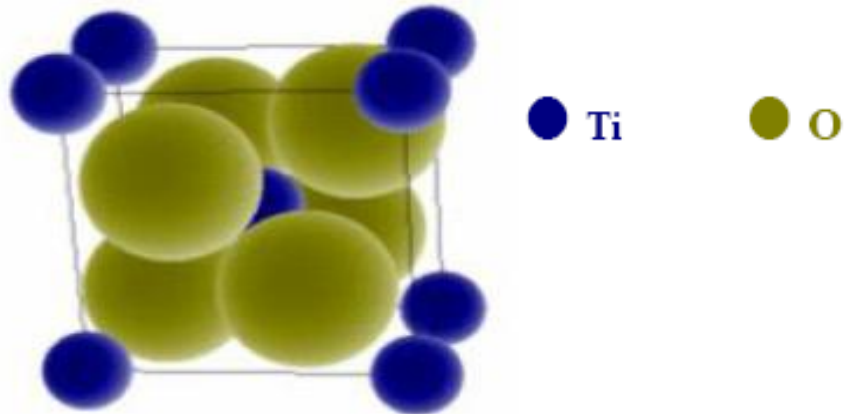


Fig.31 : Structure cristalline de la phase rutile de l'oxyde de titane.

II.3.2- L'anatase :

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre unités fondamentales TiO₂. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C. [77]. La couleur varie du bleu au noir, jaune, brun, rouge, plus rarement vert ; éclat adamantin. L'indice de réfraction fortement variable avec la température et la longueur d'onde : pour Na, $n_{\omega} = 2.5612$, $n_{\varepsilon} = 2.4880$.

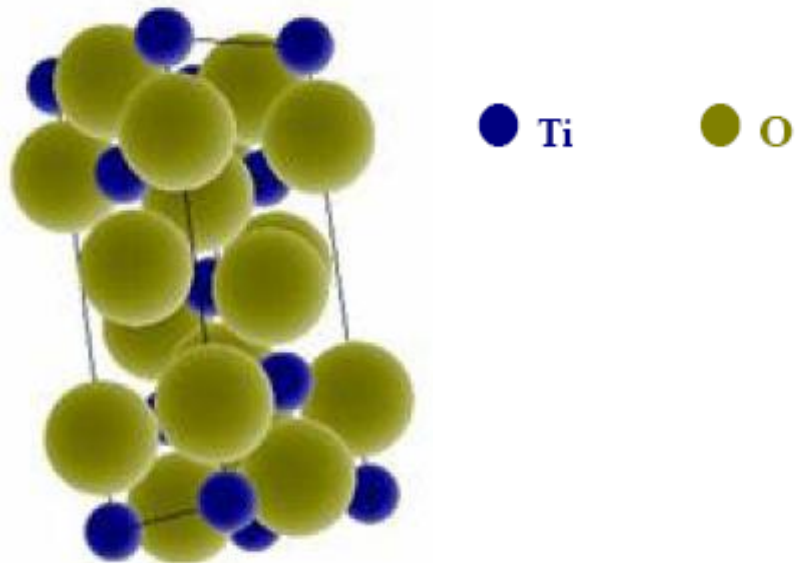


Fig. 32 : Structure cristalline de la phase anatase de l'oxyde de titane.

II.3.3- La brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (Figure ci-dessous). Couleur variable : jaune clair à brun ou noir. [72].

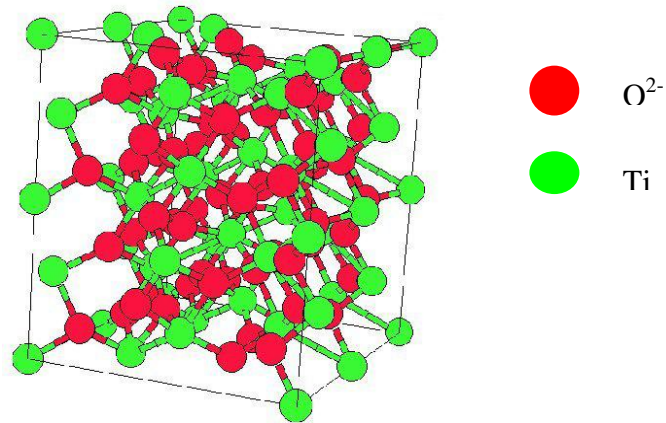


Fig.33: Structure cristalline de la phase brookite de l'oxyde de titane

Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. TiO_2 possède une bande interdite de 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile. Le tableau ci-dessous résume les données cristallographiques de ces trois phases. [78]

Tab. 5: Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane.

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I 4_1/ amd$	$P 4_2/ mnm$	$Pbca$
Paramètre de maille (Å°)	$a = 3,7852$ $c = 9,5139$	$a = 4,5930$ $c = 2,9590$	$a = 5,4558$ $b = 9,1819$ $c = 5,1429$
Z	4	2	8

II.4- Les applications du dioxyde de titane :

Outre son utilisation en peinture ; plastique, papiers comme pigment blanc, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications : il intervient en émaillerie sur métaux par son rôle opacifiant [79], dans le domaine de la catalyse, l'électronique et l'optique. Etant facilement

réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi les oxydes de métaux de transitions.

II.4.1- La photochimie :

Le TiO_2 sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène [80, 81] car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO_2 sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone [79] et la synthèse de l'ammoniac [83]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [84], la photoréduction de l'azote [85] et la purification d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur. [86,87]

II.4.2-L'optique :

Sous forme de couches minces le TiO_2 est, en raison de son indice optique très élevé et de sa transparence dans le visible et le proche IR, présent dans la plupart des traitements optiques que ce soit des anti-reflets pour verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications de télécommunication optique.[88]

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [89, 90] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [91, 92]

Les propriétés optiques du dioxyde de titane sont dues d'une part à son indice optique extrêmement élevé ($n = 2,70$ à $\lambda = 590\text{nm}$ pour le rutile) et d'autre part à la mise en forme sous forme de grains dont la taille ($0,2\mu\text{m}$) permet de maximiser la diffusion dans le visible et d'obtenir par exemple, pour des peintures blanches contenant 20% en volume de TiO_2 , des luminosités atteignant 98 dans l'échelle $L.a*.b*$.[88]

II.4.3-La cosmétique :

Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers $0,42\mu\text{m}$ conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet, lui confère d'excellentes propriétés de protection contre les UV A et UV B ce qui en fait le principal composant actif des crèmes solaires. . [88]

II.4.4-L'épuration :

Enfin la surface du TiO_2 présente des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets qui commencent à être étudiées au stade industriel pour des applications autonettoyantes, de purification de l'air [88] par destruction des COV [93]. Dans ce cas le TiO_2 est activé par le rayonnement UV artificiel et produit les radicaux qui vont décomposer les éléments organiques en sous produits : H_2O et CO_2 et autres produits inodores. La réalisation du média photocatalytiques est effectuée à partir de l'association d'un non tissé inorganique-la laine de verre- sur lequel est déposé le TiO_2 . Du papiers a été également utilisé comme support et le TiO_2 y est fixé à l'aide d'un liant inorganique. [93]

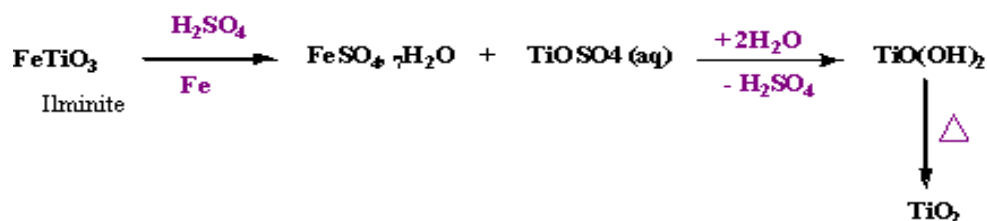
II.4.5-L'architectonique :

Dans [93] le secteur du bâtiment et des travaux publics, l'incorporation de TiO_2 nanométrique est effectuée lors de la réalisation de façades autonettoyantes : les salissures qui se fixent à la surface sont désolidarisées de celle-ci par l'action oxydante de TiO_2 ensuite éliminées avec l'eau de pluie au par arrosage .Ces façades peuvent être réalisées dans la masse ou par recouvrement d'un mûr traditionnel par un enduit chargé de TiO_2 .

Une autre application concerne le mobilier urbain préfabriqué en béton (pavé, murs antibruit....) Le dioxyde de titane décomposerait en azote, dioxyde de carbone et eau, les composés rejetés par la circulation automobile (NO_x , benzène,...). Dans ses unités de préfabrication l'incorporation de TiO_2 peut se faire également dans masse ou dans une couche superficielle.

II.5-Principe des procédés d'obtention

II.5.1- Procédé " au sulfate" : (capacité mondiale installée fin 1988 et projets en démarrage : 1972 kt)[94]

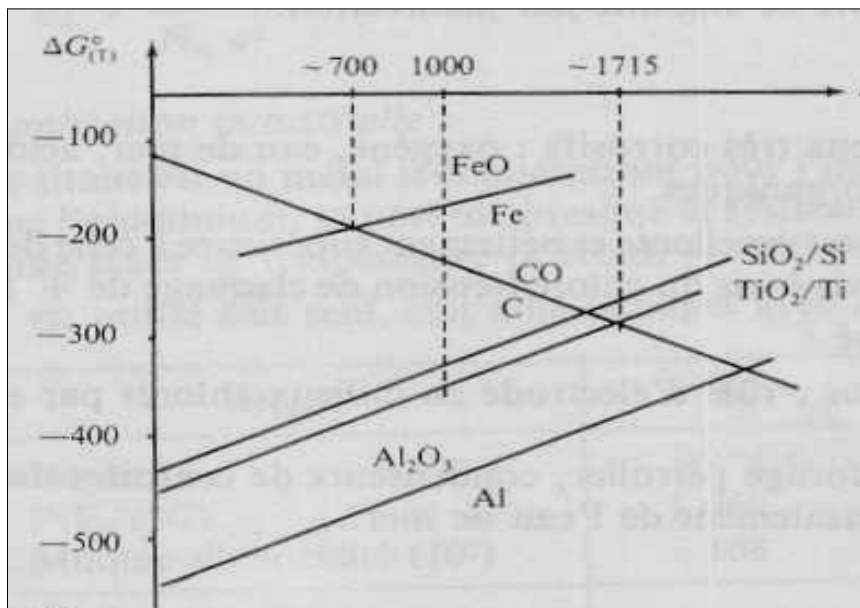


II.5.2-Procédé "au coke" :

L'ilménite n'étant en fait que l'association des deux oxydes FeO et TiO₂, de stabilité très différente, la réduction spécifique de FeO par voie ignée dans un four permet d'obtenir l'oxyde de titane :

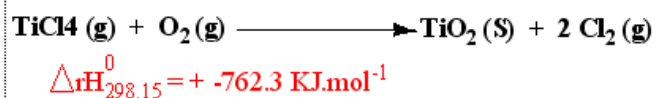
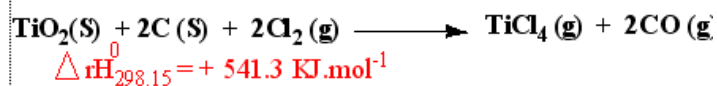


Le diagramme d'Ellingham permet de comprendre cette préparation.



Il suffit d'opérer à 1000°C par exemple pour que le coke réduise l'oxyde ferreux et non l'oxyde de titane.

II.5.3-Procédé "au chlore" (capacité mondiale installée fin 1988 et projets en démarrage : 1905 kt)



II.6-Matières premières :

- **Ilménite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$**

titanate de fer (II) constituant le plus abondant avec des teneurs en TiO_2 allant de 45 à 65 %. Ce minerai contient aussi du fer (III)

- **rutile TiO_2**

état naturel avec des teneurs en TiO_2 allant de 90 à 98 % ou obtenu synthétiquement (teneur en TiO_2 : 85 à 90 %) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant les divers procédés utilisés en FeCl_2 ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; FeSO_4 ; etc.

- **anatase TiO_2**

état naturel avec teneur en TiO_2 allant de 30 à 40 %. La forme rutile est beaucoup plus

- abondante que la forme anatase; l'anatasz et le rutile sont quadratiques mais non isomorphes; le rutile est la forme stable à haute température et la maille cristalline peut être stabilisée à l'oxyde de zinc ZnO .

- **slags (ou laitiers titanifères)**

il s'agit de minerais (ilménites) en provenance du Canada ou d'Afrique du Sud utilisés par les usines métallurgiques qui en extraient le fer par réduction par le carbone au four électrique à 1200-1600 °C. Les scories de ces minerais se trouvent donc enrichies en titane (à peu près 80 %) et contiennent encore environ 15 % de fer.

II.7- Schémas technologiques ; conditions opératoires :

II.7.1- Procédé "au sulfate" :

Il utilise l'ilménite ou les slags. Le minerai est finement broyé puis attaqué (réaction exothermique) par de l'acide sulfurique concentré dans des tours d'attaque où s'effectue la dissolution.



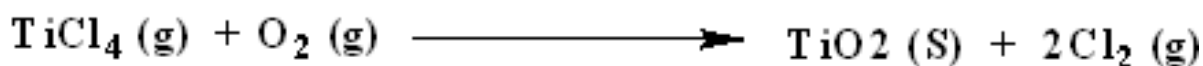
Les résidus et boues inattaqués sont éliminés et la solution est traitée par du fer métallique (feuillards) afin de réduire les ions ferriques ($2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3 \text{Fe}^{2+}$) ce qui évitera la précipitation ultérieure d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (le même résultat peut être obtenu en réduisant $\text{Fe}(\text{III})$ par une solution de $\text{Ti}(\text{III})$). Une cristallisation provoque alors la précipitation de l'heptahydrate $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ qui est séparé par essorage ; le sulfate de titanyle TiOSO_4 reste en solution et après filtration soignée et concentration par évaporation sous vide, la solution (220-250 g /L en TiO_2) est hydrolysée par la vapeur d'eau qui élève la température vers 95 - 110

°C.[91]. L'ajout de germes permet d'orienter la précipitation vers la forme anatase ou rutile. Le gel d'hydrolyse séparé des eaux-mères est traité par une solution réductrice de Ti(III) pour éliminer les métaux lourds éventuellement adsorbés. Il est lavé, conditionné, avec des additifs de pigmentation, calciné à des températures de l'ordre de 800-1000 °C et broyé à sec. On obtient ainsi le pigment de base.

II.7.2- Procédé "au chlore" :



Il utilise le rutile (naturel ou synthétique) ; les slags à haute teneur en TiO_2 (85 %) ; des leucoxènes (ilménites altérées : teneur en TiO_2 : 80-90 %). Pour réaliser la carbochloration, on introduit le rutile, sous forme poudreuse dans un réacteur. Il forme alors un lit fluidisé par



$$\Delta_r H_{298,15}^0 = + 762.3 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

injection de chlore gazeux. Le réacteur est chauffé à 650 °C. Du carbone finement broyé est alors introduit. Il s'enflamme et maintient une température de 800°C. TiCl_4 est un halogénure covalent donc de bas point d'ébullition ($t_{\text{eb}} = 136$ °C); il peut être aisément séparé par distillation fractionnée des chlorures tels que FeCl_3 , SiCl_4 , puis condensé et stocké à l'état liquide. La seconde phase a lieu dans un réacteur préchauffé vers 1000 °C où la réaction exothermique porte la température vers 1400 °C.

II.7.3- Traitements ultérieurs :

La nature des applications industrielles nécessite un certain nombre de traitements particuliers destinés à augmenter la stabilité des pigments vis-à-vis de la lumière et des intempéries et leur dispersibilité dans les peintures et plastiques. -Ajouts d'agents bleuissants ou d'azurants optiques [94].

Les pigments de TiO_2 peuvent présenter une tonalité légèrement jaunâtre (plus prononcée avec les rutilles que les anatases) due à l'absorption par les deux formes cristallines dans la zone bleue du spectre visible. Les deux méthodes classiques permettant de remédier à cet inconvénient sont le "bleuissement" (on rajoute des traces de colorants bleu ou violet ou de noir

de carbone absorbant eux-mêmes dans la zone complémentaire et entraînant donc une perte de luminosité) ou l'ajout "d'azurants optiques" qui sont des substances organiques qui transforment les radiations UV en lumière bleue fluorescente visible.

-Traitement par des substances inorganiques (enrobage minéral)

-Dispersibilité (traitement organique hydrophobe) [91].

Conclusion :

Les aloxydes utilisés dans ce travail sont le tétra isopropoxide de titane IV(TIPT) et le tetramethoxy silane (TMOS) à l'état liquide. L'élaboration des gels simples et composite de titane à partir de ces précurseurs sera bien mise en détail dans le chapitre IV.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

III.1-La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. [95]

La spectroscopie IR est basée sur le principe suivant : Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 32 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 33), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

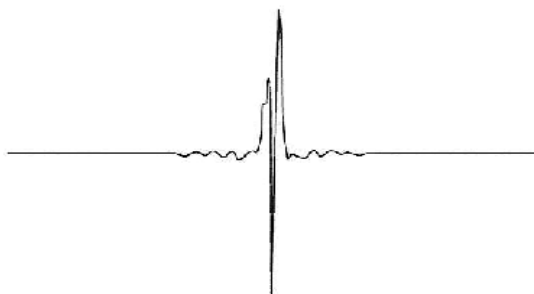


Fig.34 : Interférogramme en sortie du détecteur

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives :**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau 7 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

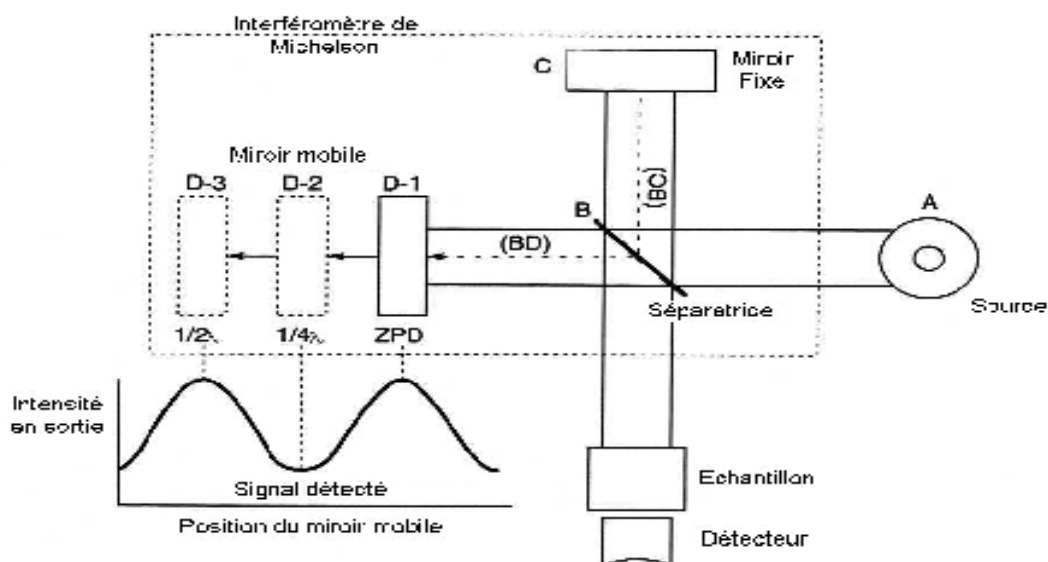


Fig.35 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Tab.6: Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés Organiques.

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
	OH <i>déformation</i>	(1 ^{aire} <2 ^{aire} <3 ^{aire} <Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 ^{aire} >2 ^{aire} >Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 ^{aire} <2 ^{aire} <Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 ^{aire} <2 ^{aire})
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne trois type de vibrations : Si-O stretching (1080 cm^{-1}), Si-O bending (805 cm^{-1}), Si-O rocking (450 cm^{-1}) comme le montre la figure 34

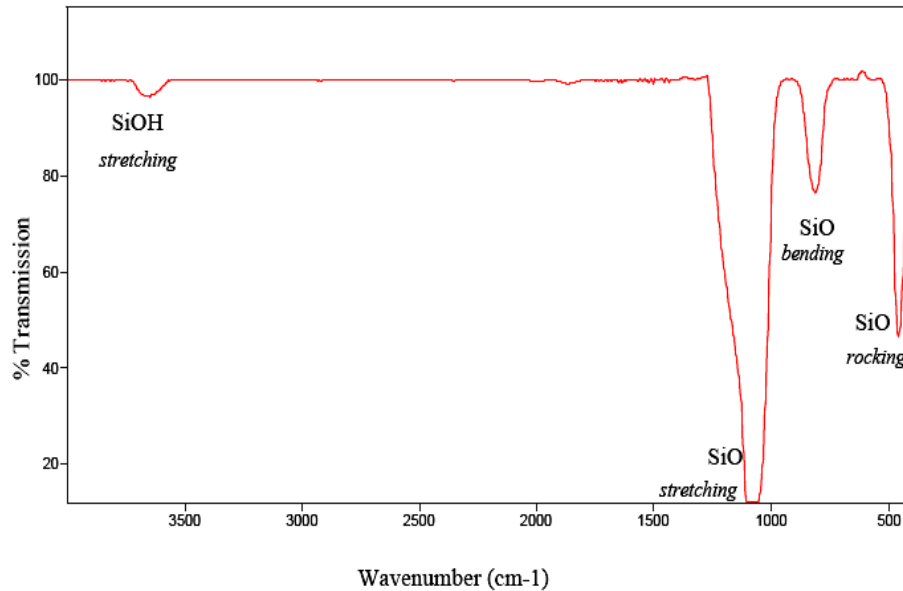


Fig.36 : Exemple de spectre infrarouge d'une couche de type silice

- **Formations quantitatives :**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

III.1.1-Instrumentation :

Dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier de type : Perkin Elmer "Spectrum one" dont le principe est schématisé ci-dessus (figure 32).



Fig.37 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

III.1.2-Techniques d'échantillonnage :

Selon la nature de l'échantillon solide gaz ou bien liquide, ce dernier est préparé selon deux méthodes.

-Pour un solide on utilise la technique de pastillage [97]. Selon la technique préconisée par Carbridge (1956). . Dans un premier temps, les échantillons sont broyés puis tamisés ; un milligramme d'échantillon est ensuite mélangé à trois cents milligrammes environ de bromure. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un vibreur électrique puis comprimé avec une presse hydraulique sous une forte pression et sous vide pour former une lame à face parallèles. Cette lame ou pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux. [96]

-On utilise pour les liquides, on peut utiliser des lames à faces parallèles de ces divers matériaux sur lesquelles sont déposés des films de produits. [97]

Conclusion :

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.

- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de réflexion Totale Atténuée (ATR).

- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission.

De tels appareils rendent également possible la mesure de petites variations d'absorption, comme par exemple celles obtenues sur un solant pur et sur une solution dans ce même solvant, même si celui-ci présente une absorbance non négligeable en infrarouge. Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

II.2- L'analyse thermique différentielle (D.T.A) :

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des changements de ses propriétés chimiques ou physiques dus par exemple à un passage de phase, à une modification cristalline, une décomposition, etc. L'analyse thermique détermine ces variations en fonction de la température, en enregistrant des discontinuités en correspondance de ces phénomènes endothermiques et exothermiques.

Un des moyens utilisés pour la mesure des températures est le thermocouple, instrument qui, tout en montrant une bonne sensibilité, n'est parfois pas en mesure d'apprécier de petites variations énergétiques.

Afin d'éviter cet inconvénient, **W.C. Robert Austen** eut l'idée d'utiliser un système où, à côté de l'échantillon, était employé un matériau de référence inerte au point de vue thermique dans l'intervalle de température examiné. Les deux thermocouples sont montés de façon telle que la **f. e. m.** de l'un soit opposée à celle de l'autre, afin qu'aucune déviation ne se manifeste lorsque les températures de l'échantillon et de la référence sont égales. Ce n'est que lorsque se manifeste un phénomène entraînant un changement énergétique dans l'échantillon qu'on enregistre un déplacement de la courbe thermique d'équilibre et l'apparition d'un crochet. La déviation du voltmètre sera positive ou négative selon que le phénomène se manifeste avec un

dégagement ou absorption de chaleur. Cette méthode d'analyse thermique est appelée *Analyse Thermique Différentielle (D.T.A., selon l'abréviation internationale)*.

La figure ci-dessous donne un schéma de connexion et le type de courbe thermique que l'on obtient. La réaction commence à la température TA et se termine en un certain point X le long de la partie de retour du crochet. La distance entre les points AC est appelée largeur de crochet. Elle n'est pas toujours facile à déterminer. C'est pourquoi il est souvent nécessaire d'avoir recours à des moyens d'interpolation. Par Hauteur ou Amplitude de crochet, on entend la distance entre le point le point B et la ligne de jonction des points AC. Elle peut être considérée comme directement proportionnelle à la chaleur absorbée ou dégagée pendant la réaction.

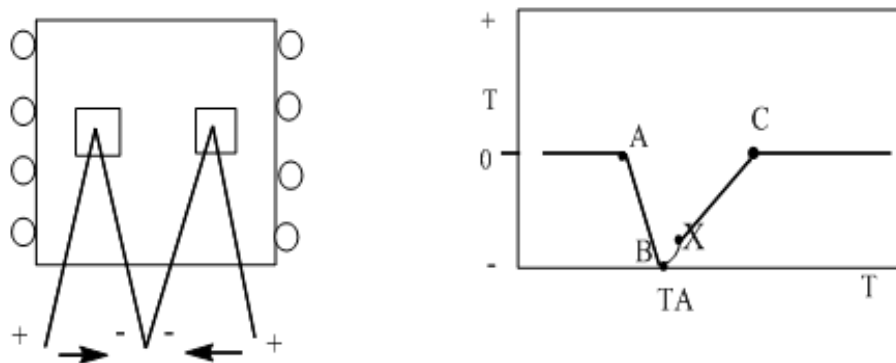


Fig.38 : Schéma des connexions dans l'installation DTA et courbe thermique correspondante.

II.1.1-L'aire de crochet :

C'est-à-dire la surface déterminée par le contour du crochet et par la ligne idéale AC, doit être soigneusement déterminée pour les études quantitatives car elles sont directement proportionnelles à la chaleur de la réaction.

II.1.2-Température du crochet :

Considérée normalement comme la température au point C. Cette température, facile à déterminer, et employée pour définir des courbes de DTA, ne représente pourtant aucun stade spécifique de la réaction, mais simplement le point d'équilibre entre la quantité de chaleur absorbée par l'échantillon et cédée par le four. Toutefois, on a l'habitude de se rapporter à cette température car la température caractéristique d'une réaction est très difficile à déterminer. En effet, la température à laquelle commence une réaction devrait être du point A, mais puisqu'en générale le crochet part de la ligne de base AC avec un certain retard dû à des effets d'inertie, le point A peut être souvent difficilement établi. La température du crochet représente le point de

référence dans une DTA, mais il faut veiller à ce que cette température dépend de nombreux facteurs, soit mesurée en maintenant constant des paramètres déterminés.

Un appareil pour la DTA peut être schématiquement représenté par un four doté d'un dispositif régulateur permettant une élévation de température à vitesse constante, d'un récipient pour l'échantillon, de thermocouples pour la mesure de la température et d'un enregistreur (fig. Ci-dessous) Le four est généralement constitué par un tube réfractaire convenablement chauffé, au travers duquel il est possible de faire pénétrer un gaz à vitesse constante. A l'intérieur du four est placé un récipient comportant trois cavités. Dans l'une d'elles est placé l'échantillon, dans l'autre le matériau de référence et dans le troisième un thermocouple pour connaître la température du récipient. Ce bloc est réalisé en matériau convenable le plus généralement du nickel extrait, selon la température de travail et la nature de l'échantillon, il peut être en quartz, porcelaine, graphite, pyrophyllite, alumine, zircon, béryl, etc... Il est essentiel que la position des deux cavités échantillon-référence, soit symétrique par rapport aux parois du four et que

La température des expériences est généralement relevée au moyen de thermocouples, mais on pourrait employer des thermistors ou des thermomètres à résistance. Le choix du type de thermocouples est surtout déterminé par l'intervalle de température à enregistrer, par l'atmosphère utilisée et par la sensibilité nécessaire.

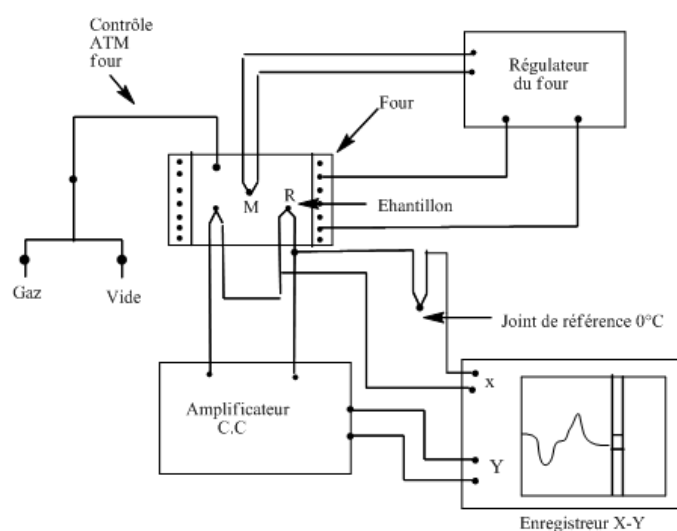


Fig.39 : Installation-type d'analyse thermique différentielle

Il existe une relation entre l'aire du crochet et la masse de l'échantillon qui, selon quelques auteurs, est exprimée par l'équation :

$$M = \frac{g \cdot h}{\Delta H} \int_{t_2}^{t_1} \Delta T dt \quad \dots\dots\dots(14)$$

Où

M : est la masse du matériau considéré,

g : une constante géométrique

h : la conductibilité thermique de l'échantillon,

ΔH : la différence d'enthalpie d'un g du matériau avant et après réaction. L'intégrale représente l'aire du crochet dans un diagramme $\Delta T / t$ entre le temps t_1 et t_2 . Dans un diagramme $\Delta T / T$, l'aire du crochet est donc proportionnelle à la masse de l'échantillon. Il est toutefois possible d'extrapoler ce résultat au diagramme, lorsqu'il existe une relation linéaire température-temps dans la période d'apparition du crochet.

Au moyen de la DTA il est possible de prévoir le comportement des matériaux céramiques à la chauffe. Les carbonates de magnésium et de calcium montrent, en effet, des crochets entre 760 et 815 °C. Lorsque ceux-ci sont présents on peut avoir un court intervalle de vitrification et un retrait important de l'échantillon, dont on ne devra pas tenir compte au cours de la production.

Le sulfure de fer, sous forme de marcassite, ou de pyrite, montre des crochets exothermiques entre 440 et 540°C. Il est responsable des phénomènes de « blackcoring » et de « popping », de sorte que si l'on remarque un effet exothermique dans cet intervalle de température il faudra en tenir compte et prolonger la cuisson en fournissant un excès d'air. La présence de montmorillonite ou d'illite est mise en évidence par les effets endothermiques au dessous de 200°C et entre 500 et 700°C suivis d'un faible effet exothermique entre 900 et 1020°C. Cette information peut être utile pour le processus de cuisson puisque ces composés donnent une haute plasticité, un retrait, un retrait élevé et un bref intervalle de vitrification. La kaolite, reconnaissable par son important crochet endothermique d'environ 600°C et son pic exothermique intense d'environ 970°C, donne peu de plasticité, un large intervalle de vitrification et une haute qualité réfractaire. Beaucoup d'autres composés peuvent ainsi être mis en évidence au moyen de DTA : leur présence suggèrera les méthodes à suivre pendant la cuisson.

La DTA se révèle aussi très utile pour les études sur la détérioration des produits céramiques. On considère les thermogrammes du matériau aux différentes températures et on les compare à ceux du matériau détérioré aux mêmes températures. La température à laquelle les

thermogrammes coïncident sera celle où a été portée la céramique détériorée et les crochets indiqueront la présence des composés qui ont conduit à la détérioration.

II.1.3-Instrumentation :

Les différents échantillons sont caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées sous balayage d'air.

Les différents phénomènes thermiques et variations de masses sont simultanément mesurés au moyen d'un appareil de type shumadzu DTG 60 (figure ci-dessous) les échantillons sont placés dans des petits creusets en platine (figure suivante) les expérimentations sont réalisées de 25 à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/ min.



Fig.40 : Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, couplées de type shumadzu DTG 60

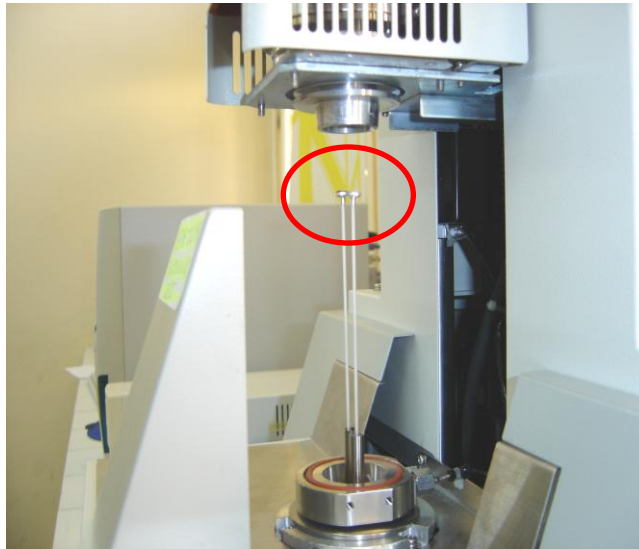


Fig. 41 : Four de la TGA 60 et emplacement des creusets

III.1- La diffraction des rayons X :

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien autrichien Wilhelm Röntgen (Prix Nobel 1901). Il les nomma ainsi car ils étaient d'une nature inconnue. [98]

La diffractométrie de rayons X (DRX, ou XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur a matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autres des méthodes de caractérisation par rayons X.

III.2.1-Principe de la diffraction des rayons X :

Les rayons X [102] est une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence. L'énergie des photons varie de quelques keV et quelques centaines de keV. Lorsque le cristal à étudier est irradié par un fin faisceau de rayons X, chacun des atomes du cristal réfléchit une onde de faible amplitude, qui se propage dans toutes les directions (figure ci-dessous) :

- les ondes issues des atomes interfèrent, faisant apparaître sur un film photographique qui les reçoit des taches qui correspondent au maximum des ondes en phase ;
- les autres ondes, en opposition de phase, s'annulent.
-

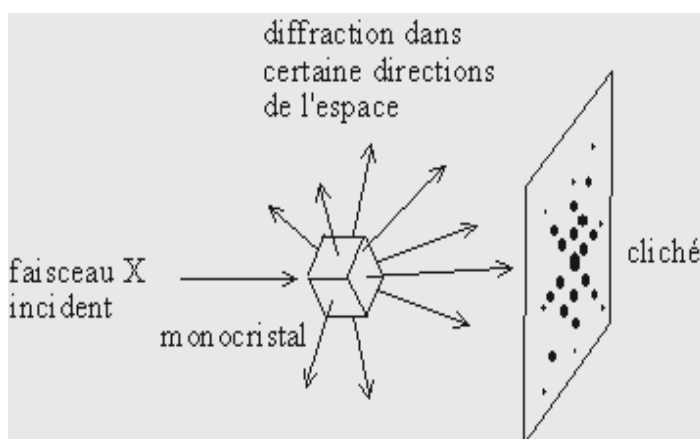


Fig.42: Principe de la diffraction des rayons X [99]

Le réseau réciproque : au niveau d'un écran situé à une distance donnée des centres diffuseurs secondaires, on observe une figure de diffraction (composée de taches). Ce cliché permet de visualiser les perturbations créées par les interférences citées ci-dessus. Le réseau réciproque est l'image que l'on obtient à partir de la figure de diffraction.

III.2.2- Champ d'application :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres) [100]; par contre elle permet d'établir les modifications cristallines (polymorphes) des phases présentes et de les quantifier. Cette information est utile, car la réactivité de différents polymorphes peut varier considérablement, par exemple : TiO_2 est relativement stable sous forme de rutilé mais réagit facilement sous forme d'anatase. [99]

Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).[99]

III.2.3-Méthode :

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction.

Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. [99]

III.2.4-Interaction rayons X-matière :

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(15)$$

Cette équation constitue, avec l'équation donnant l'intensité diffractée, la base de la radiocristallographie et montre comment à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut calculer les distances interréticulaires caractéristiques d'un cristal donné. [101].

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles $2\theta_{hkl}$ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident. L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues.

Afin de pouvoir comparer des spectres obtenus à partir de différentes radiations (λ) on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$, les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal. La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit:

1. mesure des angles θ_{hkl} sous lesquels des intensités diffractées sont observées
2. calcul des valeurs de d_{hkl} correspondantes, d'après la loi de Bragg
3. comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles de substances connues

4. comparaison des intensités relative des pics dans les spectres donnees avec celles de substances connues. [99].

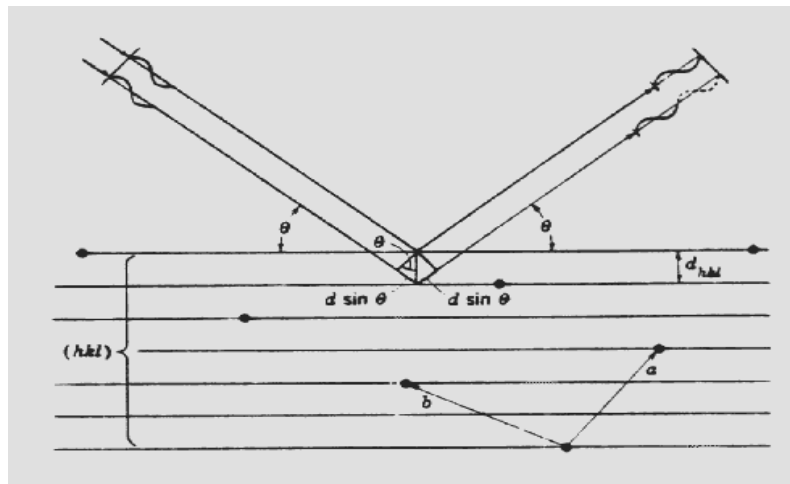


Fig.43 : Interférence des ondes diffusées par des atomes au sein d'un cristal.

III.2.5-Instrumentation :

Dans ce travail l'analyse des différents échantillons par la diffraction des rayons X a été effectuée par un diffractomètre atomique de type Bruker (AXS) advance à l'université de Jijel au niveau du département du physique et un diffractomètre X' Pert PRO à l'unité d'étude minéralogique 'Analyse DRX' à Boumerdes. Les caractéristiques des deux types d'appareils sont bien détaillées dans le chapitre IV.

Conclusion :

La synthèse sol-gel conduit à l'élaboration à basse température d'un polymère inorganique « gel » à partir de réactions simples qui sont l'hydrolyse et la condensation des alcoolates de titane et de silicium.

L'hydrolyse des groupements alkoxy intervient en premier lieu, puis la condensation des produits hydrolysés qui conduit à la gélification du système pour obtenir des gels simples de titane et composites de titane et de silicium. Une grande diversité de matériaux peuvent être obtenus en modifiant la composition du sol primaire et / ou le traitement thermique. La nature du précurseur, la nature du solvant, l'utilisation des agents de modification influence la microstructure et donc les propriétés des matériaux qui en résultent. La principale difficulté réside, à la réussite dans la préparation des matériaux pour laquelle titane et silicium sont mélangés à l'échelle atomique ou moléculaire, dans la différence de réactivité du TMOS et TIPT envers les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Dans ce travail pour la caractérisation structurale de ces gels on a utilisé trois techniques expérimentales à savoir la spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD, ATG) et la diffraction des rayons X.

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTÉRISATION DES XEROGELS

IV.1-Elaboration et caractérisation des xerogels simples et composites :

IV.1.1- Gel de titane :

La technique sol-gel [103] permet d'assembler grâce à des réactions chimiques se déroulant à température ambiante et en solution des molécules entre elles afin de mettre en place un squelette solide finement structuré. Il s'agit d'une agrégation qui s'opère à l'échelle nanométrique. Les différentes étapes mises en jeu dans un procédé sol-gel sont résumé sur la figure ci-dessous :

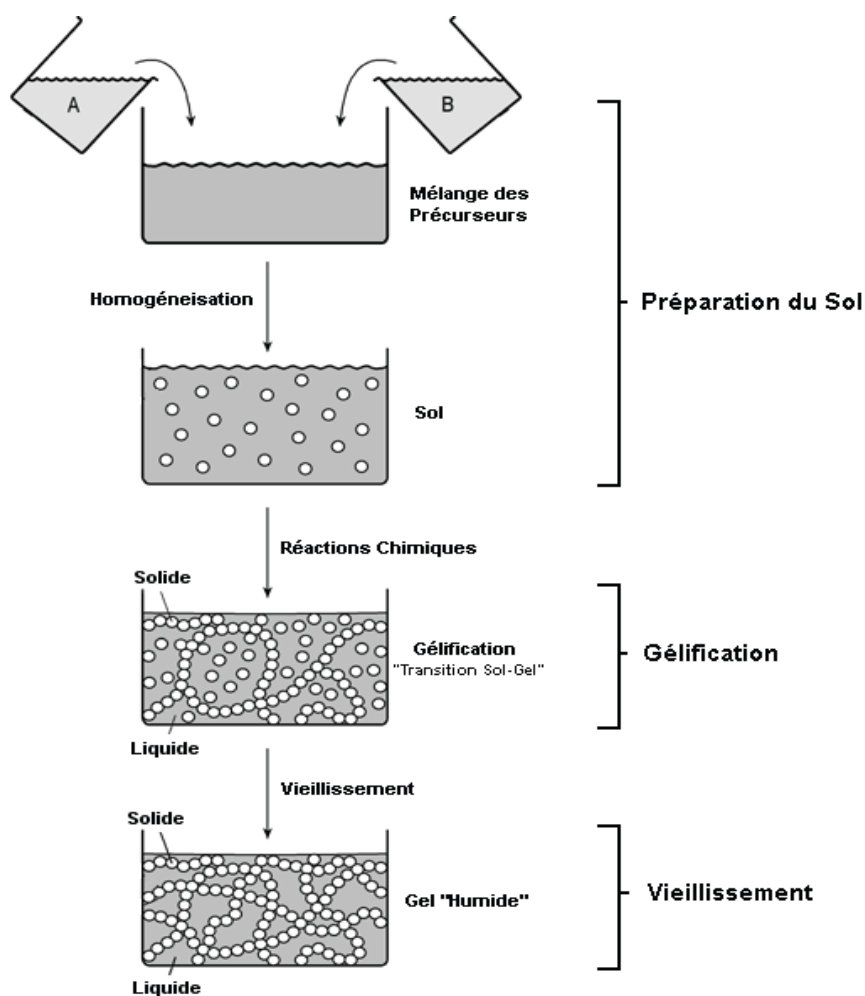


Fig.44 : Etapes successives lors d'une synthèse sol-gel.

- **Réactifs à mettre en œuvre :** La solution de départ est constituée en général par :
 - un ou plusieurs précurseur(s),
 - un solvant (en général un alcool),
 - éventuellement un catalyseur (acide, basique, ou des ions fluor),
 - de l'eau. Chaque composé doit être dosé précisément pour aboutir aux propriétés du gel

désiré. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté non seulement par les propriétés chimiques du précurseur, mais aussi par des contraintes environnementales (traitement des effluents gazeux et liquides). « **Le précurseur est le réactif central de la formulation et c'est également celui qui dicte le coût du produit réalisé** ». À cela s'ajoute d'autres éléments dans la formulation tels que :

- des tensio-actifs (« savon »),
- des agents à greffer ou à encapsuler (médicament, pigments, arômes),
- des complexants (acide acétique ou acide citrique) pour moduler les vitesses de gélification. Avant de détailler les différents modes opératoires pour la synthèse du gel de titane, nous citons les produits utilisés dans ce travail d'une façon générale:

L'isopropoxide de titane IV : comme précurseurs, de formule générale

Ti [OCH(CH₃)₂]₄ (ou bien C₁₂H₂₈O₄) noté «**TIPT**» produit par la société Aldrich avec une pureté de 97%. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Masse Volumique apparente en g/cm³
- Masse moléculaire en gramme(g) est de : M_m = 284.26

Le TIPT est bien soluble dans l'isopropanol-2.

L'isopropanol-2 comme solvant, de formule générale (CH₃CHOHCH₃). C'est un produit de la société Bolab GmdH. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Densité apparente en g/cm³ : ρ = 0.78,
- Masse molaire en g/mol : M_m = 60.1

Acide Acétique : de formule générale CH₃COOH produit par la société () avec une pureté de 98.8%.. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Densité apparente en g/cm³ : ρ = 1.05,
- Masse moléculaire en gramme(g) est de : M_m = 60

Le méthanol : CH₃OH Produit par la société Prolabo. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Masse moléculaire en gramme(g) est de : M_m = 32.04 ,
- Densité apparente en g/cm³ : ρ = 0.791 - 0.792.

Tetraméthoxysilane (TMOS) : comme précurseur, de formule brute $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, produit par la société Merck-Schuchardt avec une pureté $> 98\%$. Ses propriétés physico-chimiques suivantes:

- Masse volumique apparente en g/cm^3 : $\rho = 1.030-1.035$,
- Masse molaire en g/mole : $M_m = 152.22$,

Le TMOS est bien soluble dans l'alcool parent : le méthanol.

L'ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) : comme solvant, de pureté 96% produit par la société olaboGmdH. Ses propriétés physico-chimiques sont :

- Densité apparente en g/cm^3 : $\rho = 0.79$,
- Masse moléculaire en g/mole : $M_m = 46.07$,
- Flash point : $12\text{ }^\circ\text{C}$,
- Point d'ébullition : $78.5\text{ }^\circ\text{C}$,
- Point de fusion : $-117.3\text{ }^\circ\text{C}$.

L'acide chlorhydrique : comme catalyseur acide de pureté 35.7% produit par la société Cheminova International S.A. Afin d'obtenir une concentration de 0.01 N on a dilué ce dernier dans de l'eau distillée. Ses propriétés physico-chimiques sont :

- Densité apparente en g/cm^3 : $\rho = 1.19$,
- Masse moléculaire en g/mole : $M_m = 36.47$.

Mode Opérateur :

La solution apte à subir une transformation sol-gel à TiO_2 a été préparée selon le protocole décrit ci-dessous à température ambiante et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (ou bien un ultrason) :

1. On mélange dans un bécher l'TIPT et l'isopropanol dans un rapport volumique de 66.66% et 33.33% respectivement en agitant pendant 10 mn ;
2. De l'acide acétique froid est ajouté goutte à goutte dans un rapport molaire de

$$h = \frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{Ti}}$$

, de façon à éviter la précipitation de TiO_2 ;
car il agit comme un agent complexant de L'isopropoxide de titane IV. L'eau nécessaire aux réactions

d'hydrolyse provient des réactions d'estérification entre l'acide acétique et l'alcool (isopropanol) selon les réactions suivantes :

3. On mélange durant 10 min ;
4. Ensuite on verse du méthanol dans la solution afin d'obtenir un sol moins visqueux : une quantité de 6 ml. Le méthanol offre plusieurs avantages, car il permet une bonne mouillabilité des substrats et s'élimine rapidement par évaporation ;
5. On mélange pendant 2 heures.

La solution obtenue de couleur jaune clair (dorée) noté : "**échantillon A**" est vidée dans des tubes en verre et on attend jusqu'à ce que le sol se transforme en gel à la température du laboratoire.

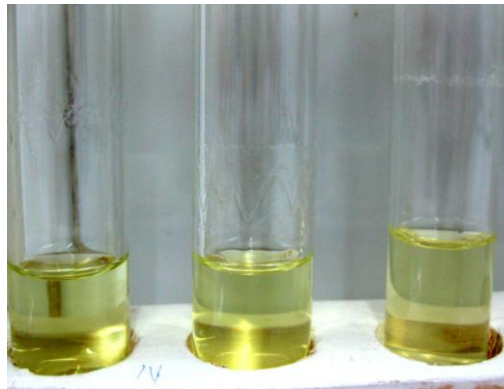


Fig.45 : Aspect du sol de TiO₂

L'échantillon "A" prend 5 jours pour se transformer en un gel en gardant la même couleur de la solution de départ comme le montre **la figure ci-dessous** :

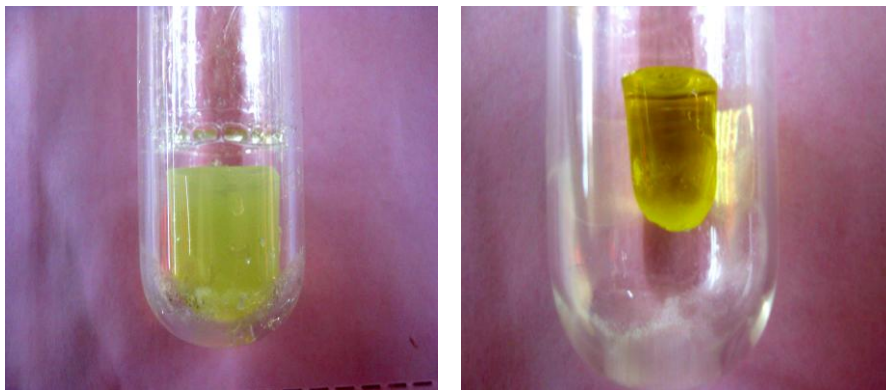
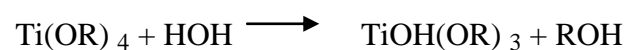


Fig.46 : Aspect des gels après séchage

Les différentes réactions entrant en jeu lors du protocole mentionné ci-dessus sont :

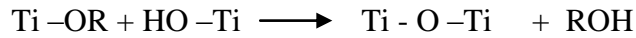
La réaction d'hydrolyse est :



La réaction de condensation est :



ou bien



IV.1.2- xerogels composites " TiO₂-SiO₂ " :

Les matières premières utilisées sont Le TMOS et TIPT avec un rapport massique entre les deux alcoxydes pour produire le composite TiO₂-SiO₂ variant de 0, 20,40, 50, 60 % de TiO₂ (en poids).

Le protocole de synthèse est mentionné dans la figure ci-dessous en commençant par la préparation de deux solutions A et B. La solution de départ « A » homogène a été préparée en mélangeant une masse de TMOS avec une masse de TIPT selon le rapport choisit

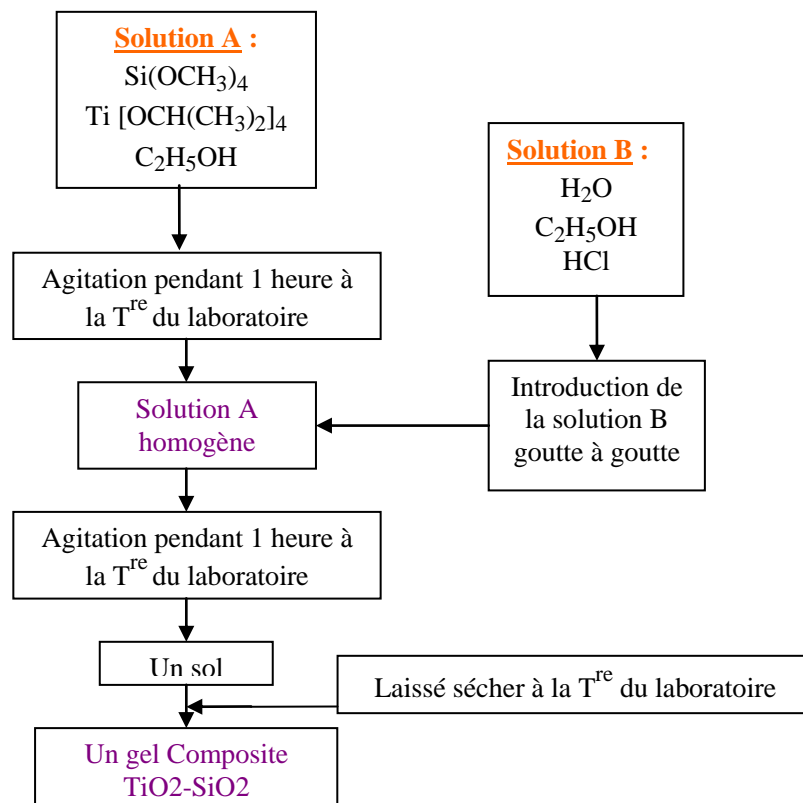
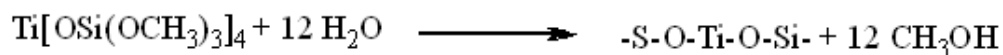
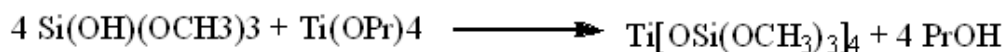


Fig. 47 : Protocole sol-gel de synthèse du xerogels composite TiO₂-SiO₂.

Tab. 7: Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels composites de TiO₂-SiO₂

TiO ₂ /SiO ₂ (%massique)	solution A			Solution B		
	TMOS (g)	TIPT (g)	Ethanol (ml)	H ₂ O (ml)	Ethanol (ml)	HCl (ml)
(a) 0	5	0	19.1	5.9	19.1	0.02
(b) 20/80	1	4	17.3	5.3	17.3	0.018
(c) 40/60	2	3	15.5	4.8	15.5	0.016
(d) 50/50	2.5	2.5	14.7	4.5	14.7	0.015
(e) 60/40	3	2	13.8	4.2	13.8	0.014

Les réactions envisageable sont :



Les gels obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

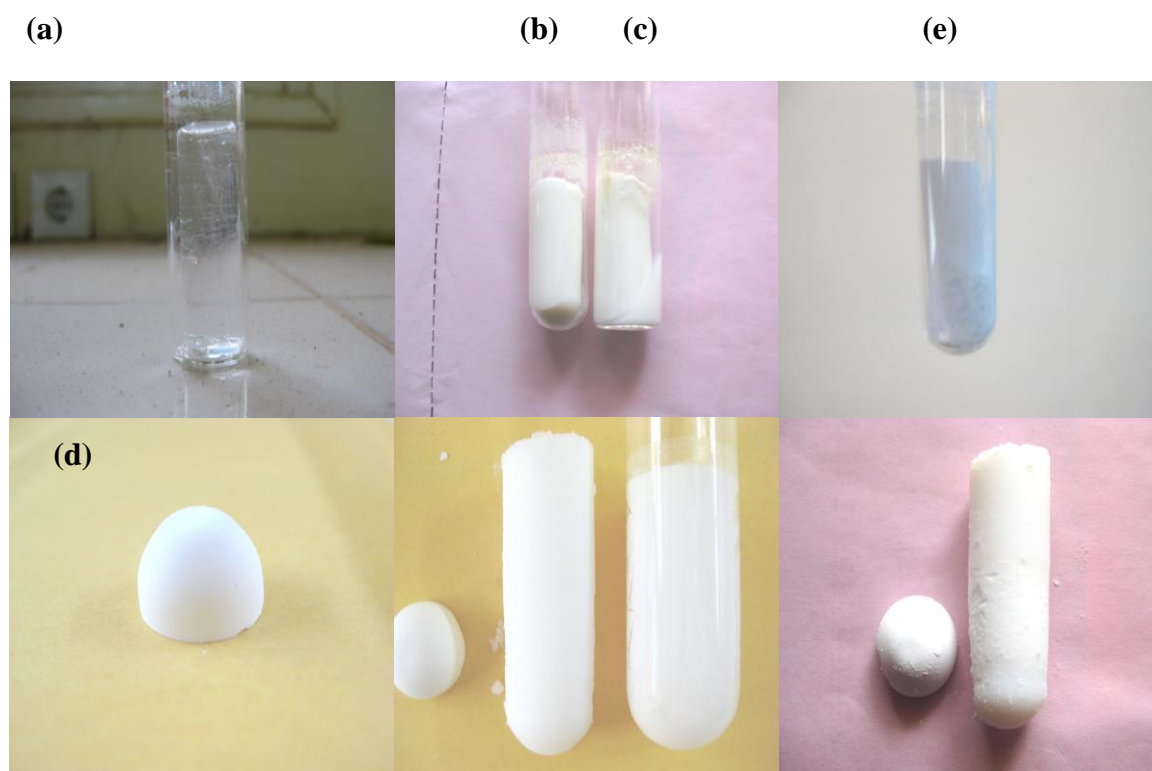


Fig. 48: Aspect des xerogels composites TiO₂-SiO₂ obtenus avec différentes compositions des deux précurseurs (a) : 0% de TiO₂, (b) : 20% de TiO₂, (c) : 40% de TiO₂, (d) : 50% de TiO₂, (e) : 60% de TiO₂.

IV.2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de type Perkin Elmer « Spectrum one ». Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine de nombre d'onde allant de 450 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ et avec une résolution de 4 cm⁻¹ et un nombre de balayage égal à 10.

Les échantillons sont de nature solide c'est pour cela qu'ils sont préparés selon une méthode très utilisée qui consiste à les réduire en une poudre très fine (pour éviter le phénomène de diffusion, les grains de poudre doivent avoir une dimension inférieure à celle des longueurs d'onde utilisées) et à le mélanger intimement avec une poudre transparente (KBr en générale). Les concentrations sont de l'ordre de 1mg d'échantillon pour 300 mg de KBr. Le mélange, qui doit être le plus homogène possible, est placé dans un moule est pressé à quelques tonnes de centimètres carré. On obtient ainsi des pastilles transparentes, qui permettent l'obtention d'un spectre infrarouge correct.

Le bromure de potassium étant très hygroscopique et l'eau absorbant sur une grande partie du spectre, il convient d'utiliser du bromure de potassium fraîchement déshydraté.

Les spectres infrarouges sont interprétés en s'appuyant sur les spectres des réactifs seuls.

Résultats et discussions :

La figure 49 affiche le spectre IR du gel de titane TiO_2 du composite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ qui présentent plusieurs régions de fréquence :

- I. $4000\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$:** dans la région des grands nombres d'ondes, tous les gels présentent presque les mêmes bandes d'absorptions. On observe un massif large centré sur 3335 cm^{-1} , 3393 cm^{-1} , 3366 cm^{-1} , 3324 cm^{-1} qui sont dues essentiellement à des vibrations d'élongations impliquant le groupe hydroxyle(OH) qui résulte des bandes d'hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire des groupes Ti-OH, Si-OH [106] ;
- II. $1400\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$:** Les pics sont attribués à plusieurs groupements organiques qui proviennent des précurseurs (TMOS), (TIPT) [106], pour les gels composites. c'est une bande de déformation (C-H) localisée à 1640 , 1628 et 1631 , 1446 et 1531 cm^{-1} . Ces pics des groupements organiques correspondent au méthyle (CH_3), méthylène (CH_2), methine (C-H) et le groupement methoxy (O- CH_3) ou bien isopropoxy ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).
- 1634 cm^{-1} est attribué à la liaison -OH et l'élongation de H_2O
- III.** Les bandes près de 1000 cm^{-1} (941 cm^{-1} « 60-40 », 955 cm^{-1} « 20-80 ») sont dues aux vibrations d'élongations incluant le réseau de SiO_4 y compris les vibrations asymétriques de Si-O, Si-O-Ti ainsi que Si-O-Si [106]. La présence de la bande près de 950 cm^{-1} suggère que les ions Ti^{4+} sont superficiellement liés avec les groupes Si-OH hydrolysés formant des liaisons Ti-O-Si (20-80), (60-40) [107].
L'intensité de la bande d'absorption de la liaison Si-O-Ti peut être considérée comme une indication du degré de l'inclusion des ions de titane dans la structure de la silice.
- IV. $1250\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$** mode LO et TO d'une vibration d'élongation asymétrique attribuée à Si-O-Si présente dans tous les spectres. [105]
- V. $1080\text{-}780\text{ cm}^{-1}$** les pics pour toutes les structures silice sont dus à l'un des vibrations d'allongement et de déformation de Si-O ou Si-OH sont observées [107]. En principe plusieurs unités structurales sont possible dans le mélange de TiO_2 et SiO_2 : Si-O-Si, Si-O-Ti^t (tetragonal), Si-O-Ti^h (hexagonal) et Ti-O-Ti ou les sites sont tétra et hexa coordonnés possible pour Ti [107].
- $1081, 1060\text{ cm}^{-1}$: un allongement antisymétrique Si-O-Si.
- VI. 1029 cm^{-1}** est attribuée à la liaison de Ti-O-Ti qui indique la présence du réseau de TiO_2 dans le spectre du gel de TiO_2 [107].
- VII. 1446 cm^{-1}** est attribuée au groupement COO.

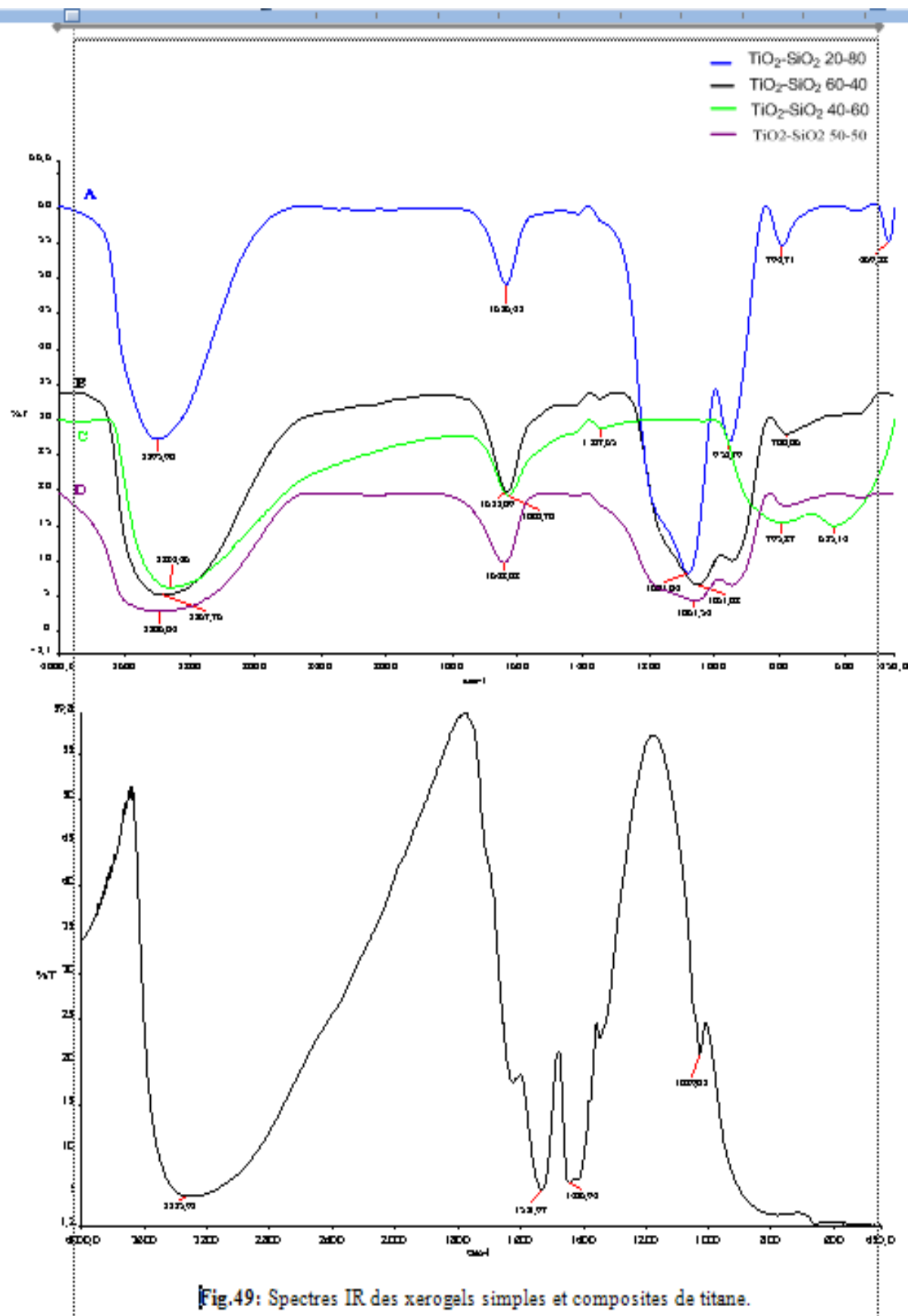


Fig.49: Spectres IR des xerogels simples et composites de titane.

IV.3- Caractérisation par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie :

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie ont été simultanément mesurées au moyen d'un appareil de type DTG-60 SHIMADZU. L'échantillon a été placé dans un petit creuset en platine avec l' Al_2O_3 comme référence. Les expériences ont été effectuées entre 25 et 1000 °C, avec une vitesse de 10°C/min sous air atmosphérique.

Résultats et discussions :

L'analyse thermique différentielle couplée à des thermogravimétrie, sont effectuées avec une montée en température de 10°C / min sous balayage d'air jusqu'à 1000°C. Les courbes obtenues sont affichées ci-dessous :

La courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie montre un premier pic endothermique autour de 80°C sur le thermogramme correspondant à une perte en poids de 5% est attribuée à la déshydratation du xerogel par l'évaporation de l'eau adsorbée à sa surface. On peut l'attribuer aussi à l'évaporation de l'isopropanol résiduel dans le xerogel

-La courbe d'analyse affiche 4 pics exothermiques dans un intervalle allant de 200°C à 450°C

Le premier pic apparaît à 211°C, c'est un pic faible et large qui peut correspondre à la décomposition des résidus organiques ;

- Le deuxième et troisième et quatrième pic apparaissent autour 342, 412 et 423 °C qui sont des pics grands et étroits correspondants à une transition de phase de l'oxyde. La plus probable est la cristallisation du gel (amorphe) en anatase.

Dans l'intervalle de température allant de 600 à 850°C on observe deux petits pics endothermiques à 639°C et 813 °C qu'on peut les attribuer à la perte d'eau par déshydroxylation de la surface. Ces pics sont accompagnés d'une faible perte de masse égale à 0.30%.

Les détails et la position des pics exothermiques et endothermiques ainsi que leur perte en poids sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

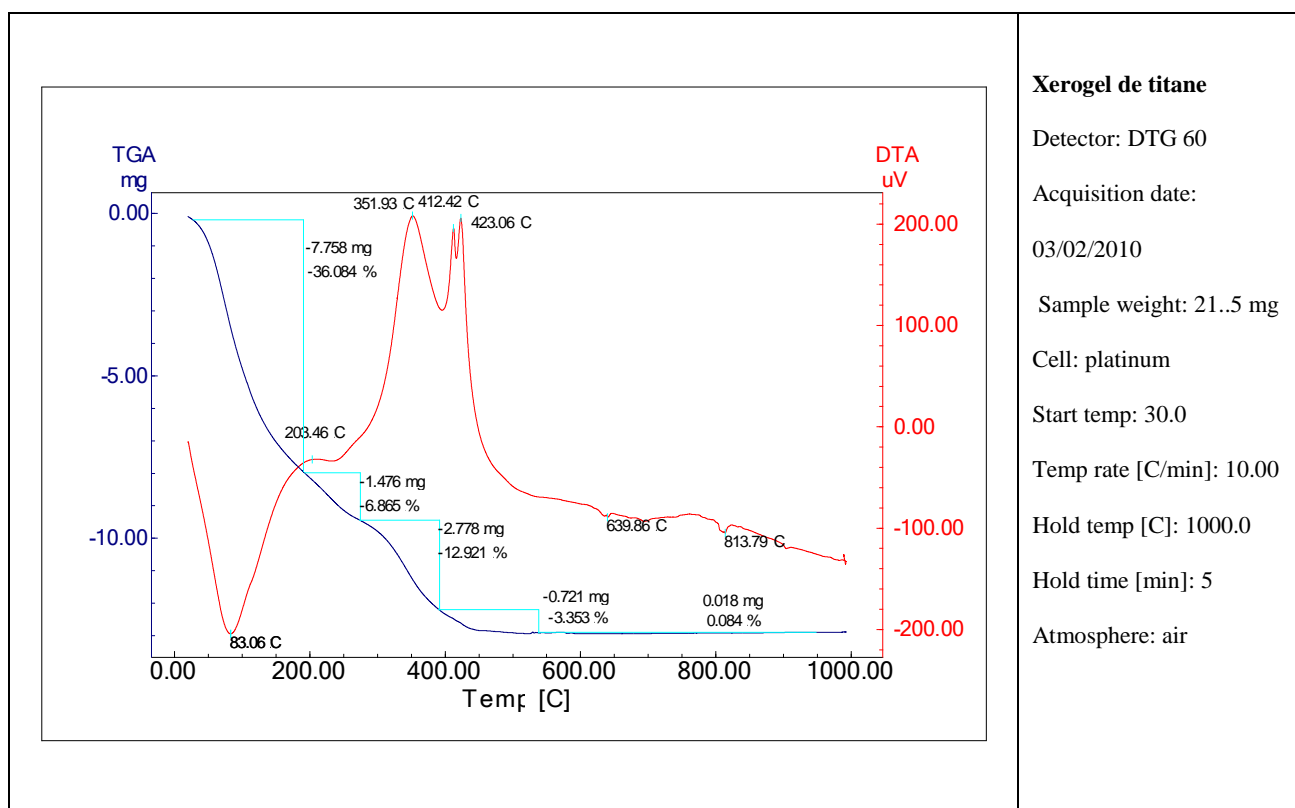
Tab.8 : Comportement de la décomposition thermique du gel de titane

Gel de TiO ₂	position du pic endothermique		Perte en poids correspondantes (%m)	
	1 ^{er} pic		1 ^{er} pic	total
	83		36	36

Gel de TiO ₂	position du pic exothermique(°C)				Perte en poids correspondantes (%m)					
	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic	4 ^{ème} pic	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic	4 ^{ème} pic	5 ^{ème} pic	Total
	203	351	412	423	68	12	3	3	0.08	21

Les pertes en poids enregistrés au cours du traitement thermique du TiO₂ sont considérables comme le montre le tableau ci-dessus et sont en accord avec les pertes en poids observés pour les matériaux synthétisés par le procédé classique (≈20%).[104].

Malheureusement suite à une panne qui a endommagé l'appareil d'analyse thermique et thermogravimétrique on n'a pas pu effectuer les analyses des gels composites.



Xerogel de titane
 Detector: DTG 60
 Acquisition date: 03/02/2010
 Sample weight: 21..5 mg
 Cell: platinum
 Start temp: 30.0
 Temp rate [C/min]: 10.00
 Hold temp [C]: 1000.0
 Hold time [min]: 5
 Atmosphere: air

Fig.50 : Thermogramme du xerogel de titane «TiO₂ ».

IV.4-Caractérisation par diffraction des rayons X :

Les spectres de la diffraction des rayons X ont été enregistrés avec un diffractomètre atomique de type Bruker (AXS) advance à l'université de Jijel et un diffractomètre X'Pert PRO à l'Unité d'Etude Minéralogique 'Analyse DRX' à Boumerdes. Les caractéristiques des deux types d'appareils sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Diffractomètre Bruker (AXS)	X'Pert PRO
<ul style="list-style-type: none"> • Tube radiogène céramique à anticathode de cuivre. - - • Longueur d'onde Cu Ka [Å]= 1.2418 - - • Puissance du générateur à RX=45KV et 40mA 	<ul style="list-style-type: none"> • Tube radiogène céramique à anticathode de cuivre. • Angle de départ [$^{\circ}2\theta$.]= 2.0000 • Angle final [$^{\circ}2\theta$.]= 120.0000 • Longueur d'onde Cu Ka [Å]= 1.241 • Taille du pas [$^{\circ}2\theta$]=0.0170 • Temps du pas en [s]=391 • Puissance du générateur à RX=45KV et 40mA

Les échantillons solides des xerogels simples et composites sont finement broyés, et montés sur des portes échantillons adéquats, sont soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines, en effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté θ et la distance particulière séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; celle-ci est régie par la loi de Bragg $n \lambda = 2 d \sin \theta$ où :

λ : Longueur d'onde en Å ;

θ : Angle diffraction en ou de réflexion en degrés ;

d : distance réticulaire en Å .

Des diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayon X. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder diffraction file-international Center for diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de RIR (référence Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore plus du fichier PDF-Idd pour l'estimation semi quantitative des phases correspondantes quand celle-ci est requise et /ou possible.

Les spectres des échantillons de la DRX effectués à Boumerdes sont portés dans l'annexe E. Dans ce travail on traite que les spectres de la DRX effectués à l'université de Jijel au niveau du département de physique.

Résultat et discussion :

On remarque sur tous les diffractogrammes XRD, un pic large autour de $2\theta = 28^\circ$, ce qui indique que les matériaux sont de nature amorphes. Même en changeant la concentration de TiO_2 dans la composition du composite on ne remarque pas de pics aigus. Il est suggéré que le groupe de titane a été fixé en matrice de silice sans ordre à longue portée [107].

On remarque de faibles pics de diffraction qui semble venir de la formation initiale des domaines cristallins au sein du réseau d'oxyde amorphe.

Selon les fichiers ASTM (46-1045) sur les diffractogrammes des échantillons 0-100 et 20-80 autour de $2\theta = 26^\circ$ correspondent au plan (101) de la phase amorphe du quartz synthétique, un système hexagonal.

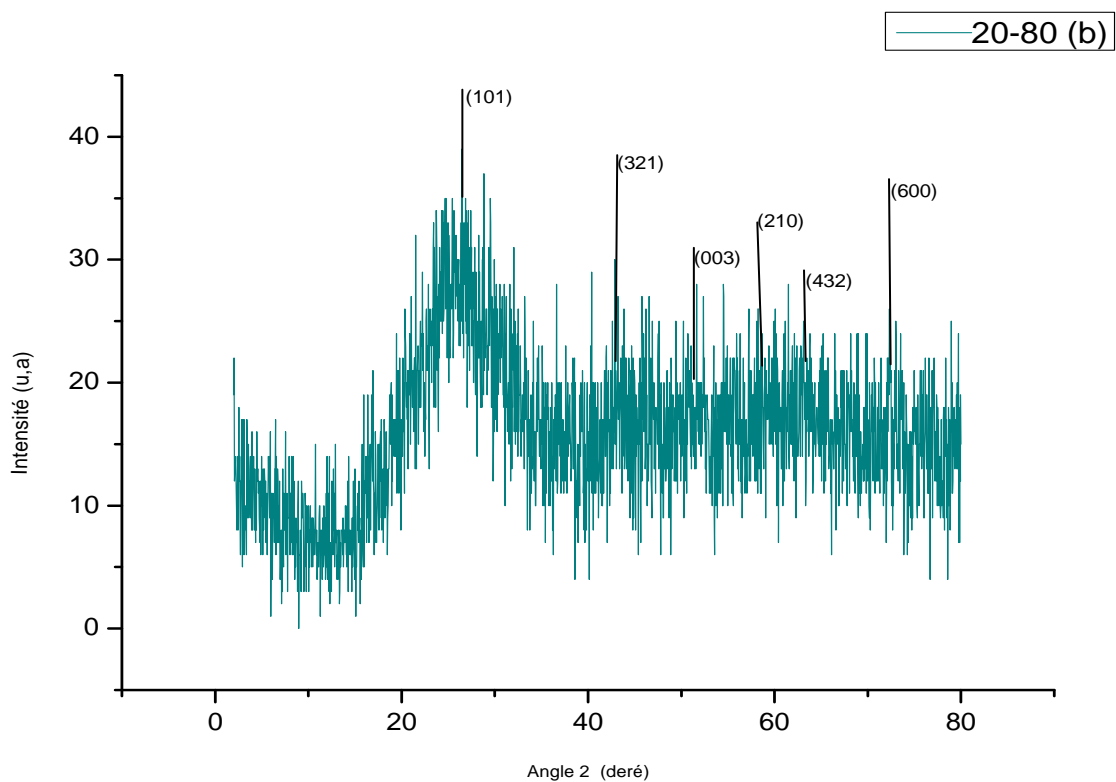
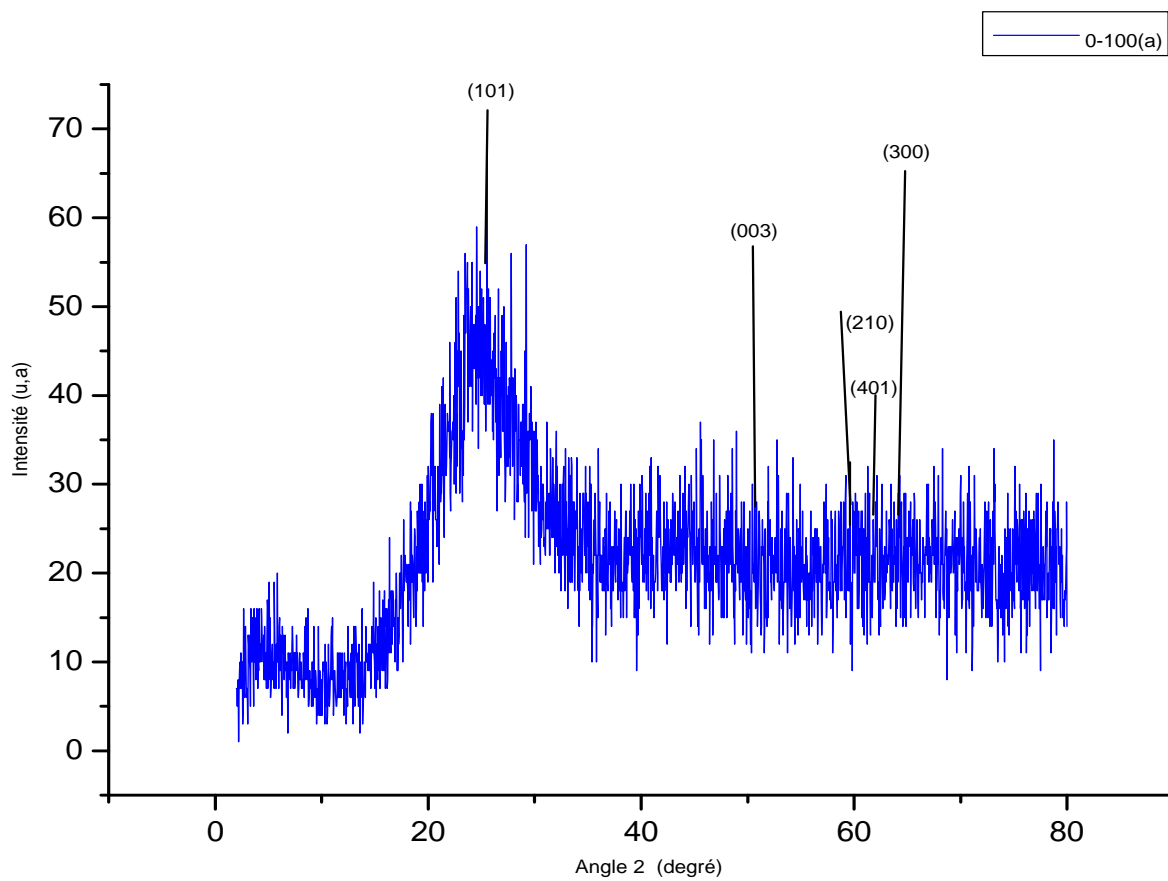
Autour de $2\theta = 27.7^\circ$ dans les xerogels composites 40-60, 60-40 et xerogel simple de titane correspond selon les fichiers ASTM (34-0180) au plan (110) de la phase amorphe du rutile synthétique, c'est un système tétragonal. Ce résultat est très important car il confirme la présence de la phase rutile dans les systèmes étudiés.

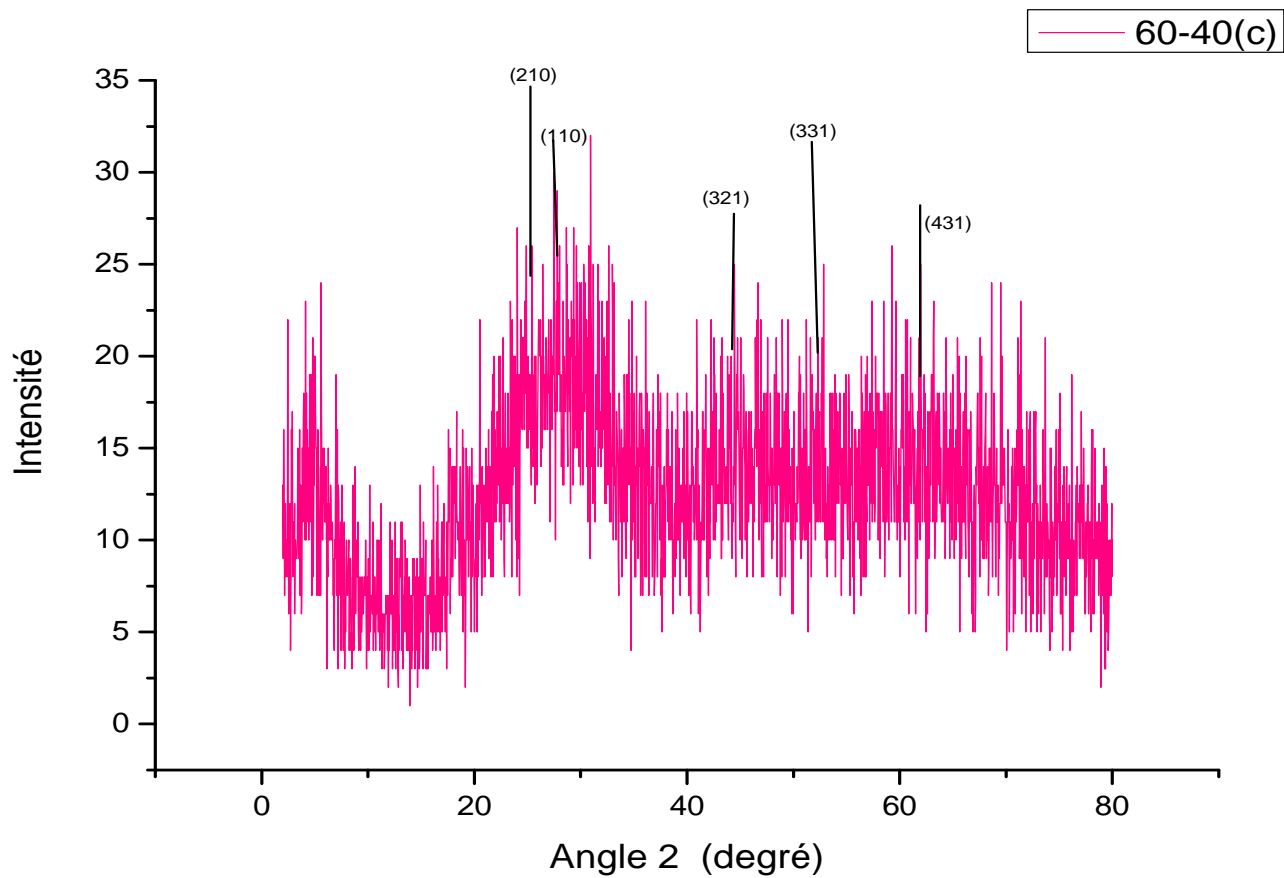
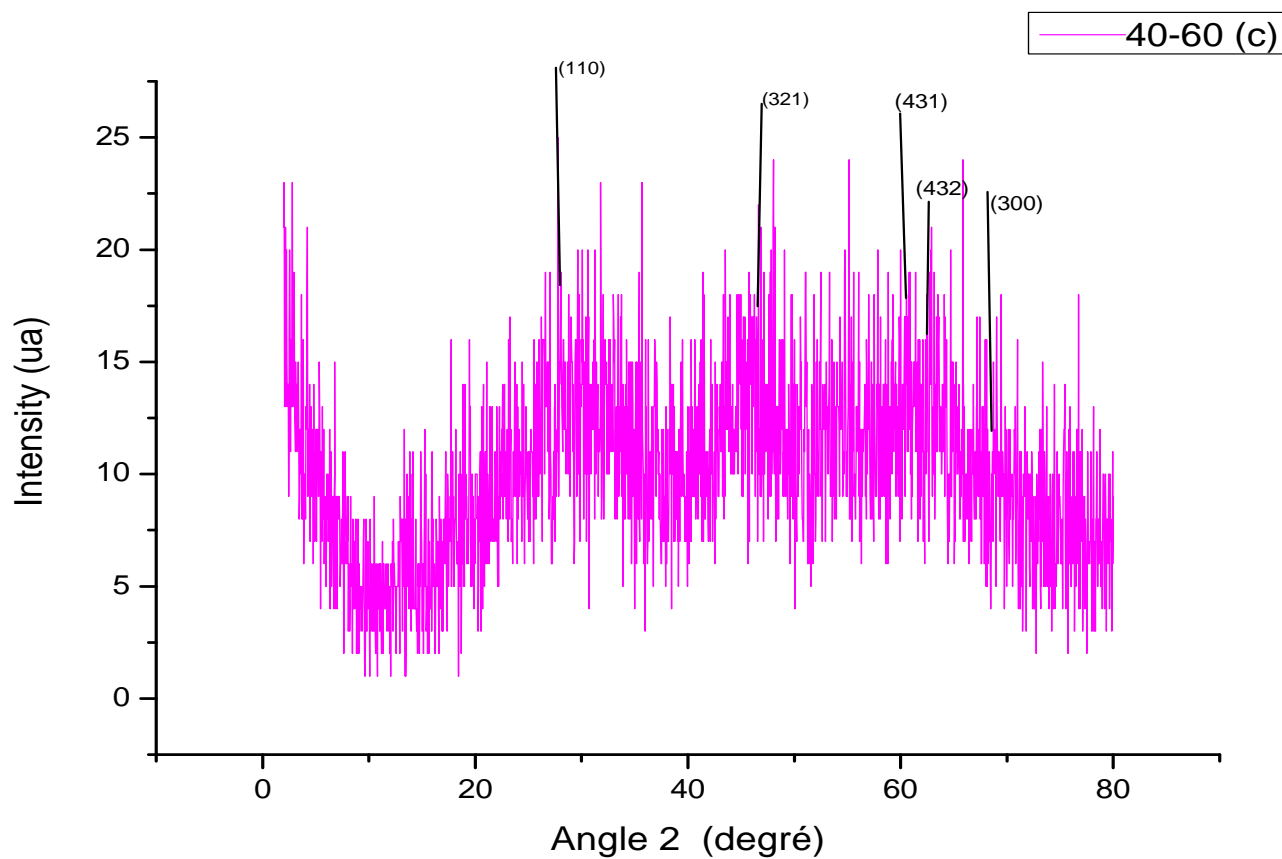
Pour le xerogel composite 50-50 autour de l'angle $2\theta = 26.8^\circ$ on remarque le plan (210) qui correspond selon les fichiers ASTM (47-0042) à l'oxyde de titane silicate d'hydrogène hydraté de formule $\text{H}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. C'est un système cubique. On le trouve aussi dans les composites 20-80, 60-40.

A $2\theta = 51^\circ$ correspond au plan (003) caractéristique de la phase amorphe de la silice selon ASTM (46-1045), dans les échantillons 0-100 et 20-80.

Dans l'intervalle de 2θ allant de 44° - 70° , pour les xerogels composites, les plans restants correspondent à la phase amorphe de l'oxyde de titane silicate d'hydrogène hydraté (ASTM 47-0042).

Finalement, pour le gel de titane les plans restants dans l'intervalle de 2θ variant de 44° jusqu'à 77° correspondent à l'oxyde de titane phase amorphe de rutile selon ASTM (34-0180).





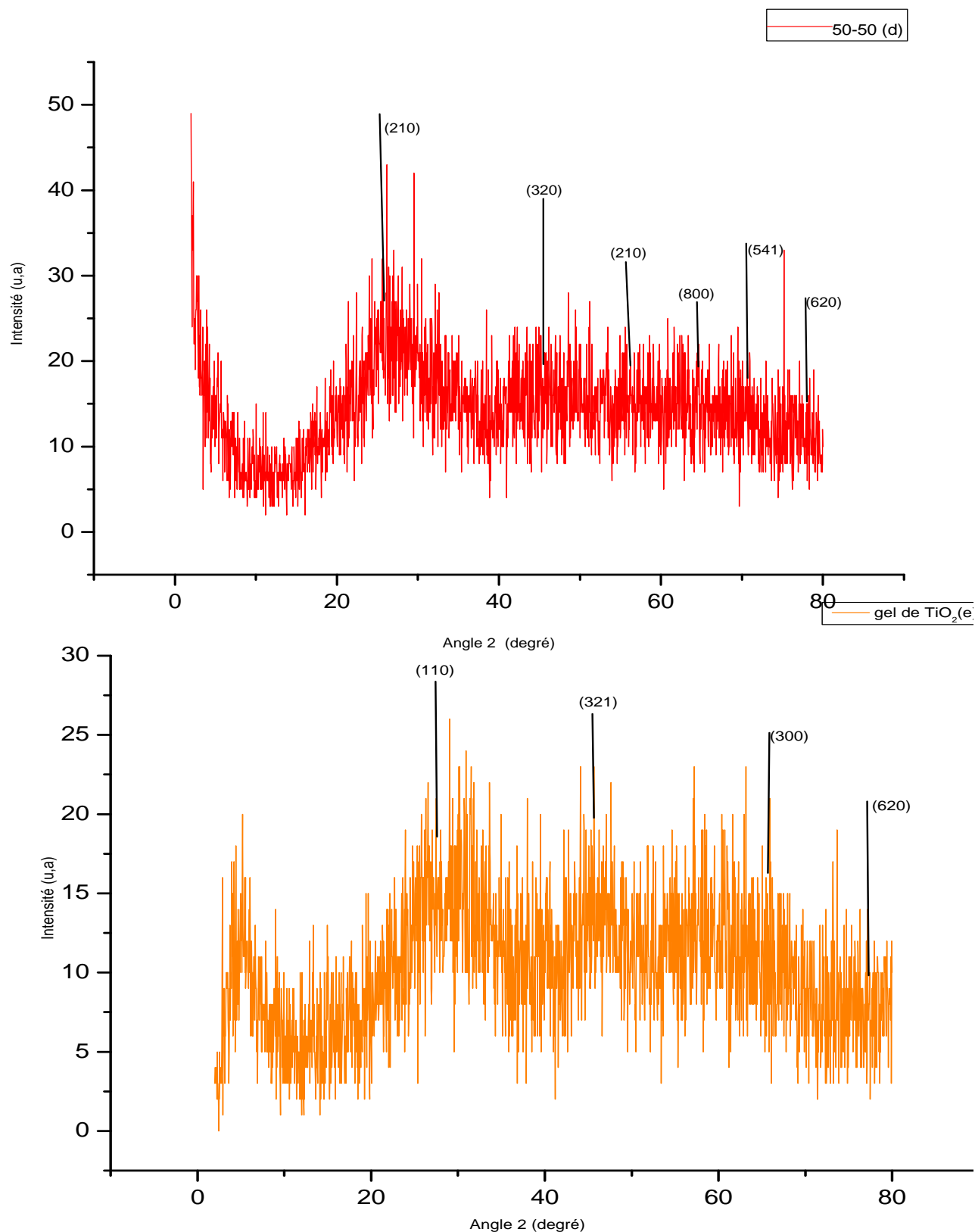


Fig.51 : XRD des xerogels simples et composites à base de Titane

IV.5-Elaboration des couches minces :

Dans ce travail, malgré nos faibles moyens on a essayé d'élaborer des couches minces à partir du sol de titane par la méthode de spin coating :

- On a assimilé le procédé de travail (spin-coating) en utilisant une polisseuse qui se trouve au niveau du laboratoire des Sciences des matériaux (Mécanique) ;
- fixer la lamelle sur laquelle on a déposé la solution de titane sur le disque de la polisseuse en utilisant une pâte ;
- à l'aide d'une pipette on a versé quelques gouttes de la solution de TiO_2 sur la surface de la lamelle fixée sur le disque sous une rotation de 300 tr/min pour permettre l'étalement de la solution sur la surface d'une façon homogène ;
- la lamelle est laissée à l'air libre pour que le solvant s'évapore, permettre le séchage du sol et avoir une couche mince de TiO_2 .

Résultat et discussion :

Faute de technique de caractérisation des couches minces au niveau du laboratoire on a juste pris l'aspect superficiel de la couche en utilisant un microscope de type Hund H 600 comme le montre la figure ci-dessous :



Fig.52 : Microscope de type Hund 600

L'aspect superficiel de la couche a présenté un ensemble de fissures quand peu justifier par la technique d'élaboration elle-même ou par la mauvaise mouillabilité du verre utilisé ($S < 0$). Voir figure 55.

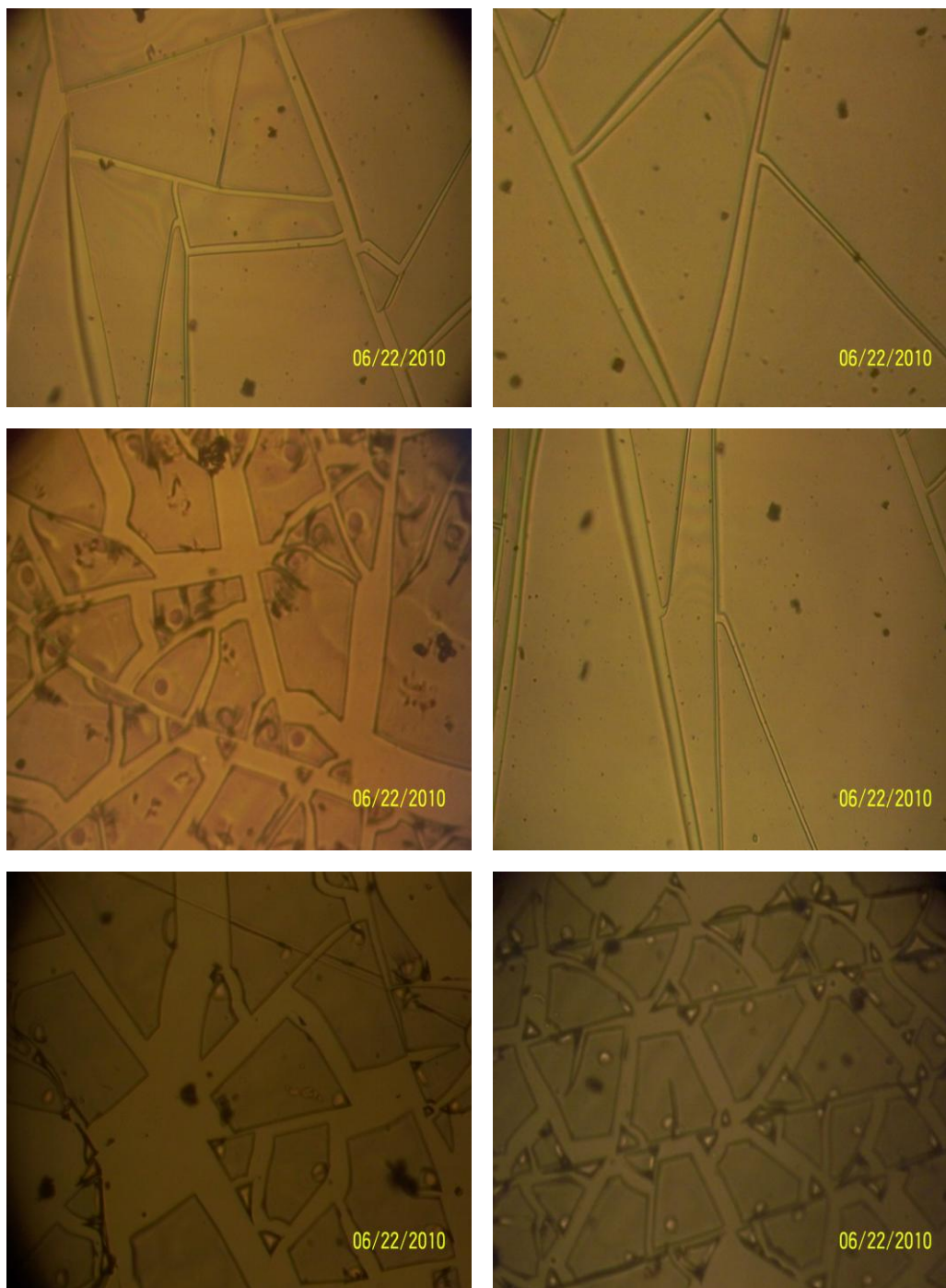


Fig.53 : vue d'une couche mince de TiO_2 à travers un microscope de type Hund 600 avec un agrandissement de 100 (A10/0.25).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Un effort important s'est consacré ces dernières années au développement de nouvelles voies de synthèse, notamment le procédé sol-gel. Ce procédé est rapidement apparu comme une technique autorisant l'élaboration et la mise en forme, de manière aisée, des matériaux nanostructurés aux propriétés souvent exaltées. Cependant, la relative simplicité du produit particulièrement pour obtenir des produits à composition très homogène ou des revêtements, rend cette technique attractive.

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

- les matériaux : verres, céramiques, aérogels, isolants, fibres, abrasifs et revêtements (films xerogel) qui représentent la majorité des applications dans le monde ;
- les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques ;
- les matériaux à usage électronique pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électrochromiques;
- les applications médicales et cosmétiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie...etc.

Dans le domaine de la chimie en plus des applications qui reprennent les synthèses de catalyseurs et de membranes le procédé est devenu l'un des itinéraires les plus populaires pour synthétiser des oxydes mixtes des matériaux aussi divers que $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ tels que : $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Ag}_2\text{O- SiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-ZrO}_3$etc.

Parmi tous ces systèmes $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a reçu beaucoup d'attention en raison de son application éventuelle en catalyse, optique,...etc. C'est pour cette raison que nous avons entrepris une étude de synthèse et de caractérisation des gels simples et des gels composites à base d'alcoxydes de titane et en parallèle nous avons essayé d'élaborer des couches minces à partir du sol de TiO_2 en utilisant nos propres moyens.

L'objectif essentiel de notre travail était la synthèse des xerogels simple de titane à partir de tétraisopropoxide de titane IV (TIPT) et des gels composites à partir de tetraméthoxysilane (TMOS) et de Tetraisopropoxide de titane selon le système suivant ;

1. Tétra isopropoxide de titane IV / isopropanol /acide acétique /méthanol.

2. Tétra isopropoxide de titane IV / tetraméthoxysilane /éthanol / HCl/ eau dans un rapport pondérale variant de 0, 20, 40, 50, et enfin 60 % par rapport au TiO_2 (%en poids).

Elaboration de couche mince en utilisant une technique proche du dip-coating pour aboutir à notre but final : couche mince et homogène de gel de titane.

L'élaboration des sols mentionnés ci-dessus s'effectue dans les mêmes conditions les xérogels simples tandis qu'elle varie de 4 jours jusqu'à 10 pour les xérogels composites de titane.

Au cours du séchage, un retrait important survient dans les gels simples et composites de titane. Ce retrait est dû au départ des solvants (phénomène de synérèse).

Lors des traitements thermiques du xérogel simple de titane, des pertes de masse importantes, allant jusqu'à 36.21% et 12.44% qui sont liés à l'expulsion des groupements organiques et hydroxyles. Le départ de ces groupements est confirmé par analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier dans l'intervalle variant de 1400 cm^{-1} – 1700 cm^{-1} ou les pics sont attribués à plusieurs groupements organiques qui proviennent des précurseurs (TMOS), (TIPT).

Les xérogels composites secs sont constitués d'entités au sein desquelles les liaisons Ti-O-Si et Si-O-Si dans un intervalle allant de $1200\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$. Cette région est associée aux vibrations asymétriques de Si-O, Si-O-Ti ainsi que Si-O-Si, et aux vibrations d'élongations incluant le réseau de SiO_4 existe près de 1000 cm^{-1} .

$1080\text{-}780 \text{ cm}^{-1}$ les pics pour toutes les structures de silice sont dues à l'un des vibrations d'allongement et de déformation de Si-O ou Si-OH sont observées. En principe plusieurs unités structurales sont possibles dans le mélange de TiO_2 et SiO_2 : Si-O-Si, Si-O-Ti^t, Si-O-Ti^h et Ti-O-Ti ou les sites sont tétra et hexa coordonnés possible pour Ti.

$1081, 1060 \text{ cm}^{-1}$: un allongement antisymétrique de Si-O-Si.

Pour les xérogels simples à 1029 cm^{-1} est attribuée à la liaison de Ti-O-Ti qui indique la présence du réseau de TiO_2 dans le spectre du gel de TiO_2 .

1446 cm^{-1} est attribuée au groupement COO.

En analysant nos xérogels simples et composites de titane par la diffraction des rayons X on a cherché à en savoir plus sur la structure cristalline de ces différents xérogels mais les résultats obtenus nous ont montré globalement une structure amorphe.

Sur les diffractogrammes de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 0-100, 20-80 autour de $2\theta = 26^\circ$ correspondent au plan (101) de la phase amorphe du quartz synthétique, un système hexagonal.

indiquant la structure amorphe de la silice.

Autour de $2\theta = 27.7^\circ$ dans les échantillons 40-60, 60-40 et le gel de titane correspond selon les fichiers ASTM (34-0180) au plan (110) de la phase amorphe du rutile synthétique, c'est un système tétragonal. Ce qui confirme la présence de la phase rutile dans les systèmes étudiés. Pour le xerogel composite 50-50 autour de l'angle $2\theta = 26.8^\circ$ on remarque le plan (210) qui correspond selon les fichiers ASTM (47-0042) à l'oxyde de titane silicate d'hydrogène hydraté de formule $H_4 Ti_4 O_4 (SiO_4)_3 \cdot 8H_2O$. C'est un système cubique. On le trouve aussi dans les composites 20-80, 60-40.

A $2\theta = 51^\circ$ correspond au plan (003) caractéristique de la phase amorphe de la silice selon ASTM (46-1045), dans les échantillons 0-100 et 20-80.

Dans l'intervalle de 2θ allant de 44° - 70° , pour les xerogels composites, les plans restants correspondent à la phase amorphe de l'oxyde de titane silicate d'hydrogène hydraté (ASTM 47-0042).

En ce qui concerne le gel de titane les plans restants dans l'intervalle de 2θ variant de 44° jusqu'au 77° correspondent à l'oxyde de titane phase amorphe de rutile selon ASTM (34-0180).

Finalement, en ce qui concerne les couches minces élaborées à partir du sol de titane, on a juste pris l'aspect superficiel de la couche en utilisant un microscope de type Hund H 600. L'aspect superficiel de la couche a présenté un ensemble de fissures quand peu justifié par la technique d'élaboration elle-même et/ ou à la mauvaise mouillabilité du verre utilisé ($S < 0$).

Perspectives

Comme perspective à ce travail nous envisageons la poursuite des travaux suivants :

- Synthèse des matériaux en utilisant des nouveau précurseurs detitane : tetra butoxide de titane,
- Faire des observations en microscopie électroniques (MEB et MET) des couches minces ainsi que de ces xerogels afin de mettre en évidenceleurs microstructure
- Faire des isothermes d'absorption et désorption d'azote BET (Brunauer-Emmet-Teller) et BJH (Barret-Joyner-Hallenda) pour la détermination des surfaces spécifiques et le volume poreux des nanomatériaux.
- Possibilités d'application industrielles (revêtement des matériaux : dépôt en couches minces,....etc.).



*RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES*

Références

- [1] Cahier Technologique sol-gel. De F. Collignon - Centre de Recherche Technologiques en Chimie-CERTECH .26 Février 2008 ;
- [2] C.J. Brinker. , G.W. Scherer. , Sol-gel science ,the physics and chemistry of sol-gel processing, chapitre 3 , Hydrolysis and condensation II , Silicates, Academic Press, 1990,vol 97 p 233.
- [3] http://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_sol-gel
- [4] Revue verre n° 5, Octobre 2000, vol 6.
- [5] Marcel Lahmani., Nanomatériaux et Nanochimie, Belin, p. 528.
- [6] Lesley Smart., Introduction à la chimie du solide cours et exercice corrigés, Université de Eloine Mare (Royaume-Uni), Masson, p.110.
- [7] Binker C.J., Sherrer G.W., Sol-gel Science, the physic and chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Pess , San Diego, 1989.
- [8] Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., Solid State Ionics, 1989, pp.135- 131.
- [9] M .V. Artemyer., U. Woggon., R. Wannemacher., H. Jaschinski., W. Langbein., Nano letters, 2001, vol 309, pp.1-6.
- [10] L. Banyai., S.W. Koch., Semiconductors Quantum Dots, World Scientific Publishing, Singapore 1993.
- [11] Hay, John N., Porter., David.; Raval., Hema M., J. of Materials Chemistry ,2000, vol10(8), pp.1811-1818.
- [12] Pohl E. R., Osterholtz F. D., Molecular Characterisation of Composites Interfaces, Krupa G. Ishida H., Plenum, New York, 1985.
- [12]' Yasmine Masmoudi., Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [13] D. Gallagher., and T.A. Ring., Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 1989,p.298
- [14] Y. Kagaruma., Phys. Rev. B 38, 14, 9797 (1988)
- [15] Schmidt H., Scholze H., Kaiser A., J. Non-Cryst. Solids, 1984,vol 63, p.1.
- [16]Aelion R., Loebel A., Eirich F., J. Am. Chem. Soc., 1950, vol.72, p.1605.
- [17] Bristan E., Gomay I., Chem. Zverti., 1951, vol72, p.1905.
- [18] Bradley D. C., Nature, 1958, vol182, p.1211.
- [19] Barringer E. A., Bowen H. K., Langmuir, 1985, vol 1, p.420.
- [20] Yoldas B. E., J. Amer. Ceram. Soc, 1982, vol 65, p.387.

- [21] Yoldas B. E., *J. Mater. Scien.*, 1986, vol 21, p.1087.
- [22] Barringer E. A., and Bowen H. K., *Langmuir*, 1985, vol 1, p.414.
- [23] Fegley B., White P., Bowen H. K., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1985, vol 68, p.60.
- [24] Ogihara T., Ikemoto T., Mitzunati N., Kato M., Mitarai Y., *J. Mater. Scien.*, 1986, vol21, p.2771.
- [25] L.Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, *Superlattices and Microstructures*, 2001 ,vol 67, p.29.
- [26] O. Wind, F. Gingele, U. Woggon, *J. of Lum.*1997, vol 300, pp.72-74,
- [27] C.J. Brinker., G.W. Scherer., *Sol-gel science , the physics and chemistry of sol-gel processing*, chapitre 5 , Gelation, Academic Press, 1990, pp.303-355.
- [28] Lepage J.F.,CosynsJ., Courty P., Freund E., Frank J.P., Jacquin Y., Juguin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., Van Landeghem H., *Catalyse de contact conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*, Technip, p.112.
- [29] C.J. Brinker., G.W. Scherer., *Sol-gel science , the physics and chemistry of sol-gel processing*, chapitre 8, Drying, Academic Press, 1990, pp.453-513.
- [30]L.Duffours., T. Woignier., J. Phalippou., Irreversible volume shrinkage of aerogels underisostatic pressure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996,vol 194,pp. 283-290.
- [31] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk., *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [32] J. Zarzycki., M. Prassas., J. Phalippou., *Journal of Materials Science*, 1982,vol 17, pp. 3371-3379
- [33] E. Hümmer., X. Lu., T. Rettelbach., J. Fricke., Heat transfer in opacified aerogel powders, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992,vol 145, pp. 211-216.
- [34]G. Brunner., *Gas extraction, An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*(Eds. H. Baumgärtel., E.U. Franck., W. Grünbein., Steinkopff Darmstadt Springer), New York, 1994.
- [35]J. Phalippou., T. Woignier., M. Prassas., Glasses from aerogels- Part1, the synthesis of monolithic silica aerogels, *Journal of Materials Science*, 1990, vol 25, pp.3111-3117.
- [36] T. Woignier., J. Phalippou., J.F. Quinson., M. Pauthe., F. Laveissiere., Physicochemical transformation of silica gels during hypercritical drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, vol 145 pp.25-32.
- [37] A.W. Francis., Ternary systems of liquid carbon dioxide., *Journal of Physical Chemistry*, 1954, vol 58, pp.1099-1114.

- [38] P.H. Tewari., A.J. Hunt., K.D. Lofftus., Ambient-Temperature supercritical drying of transparent silica aerogels, *Materials Letters*, 1985,vol 3, pp. 363-367.
- [39] M.J. van Bommel., A.B. de Haan, Drying of Silica gels with supercritical carbon dioxide, *Journal of Materials Science*, 1994, vol 29,pp.943-948.
- [40] <http://www.hitex-co2.com/pages/co2supercritique.php#>
- [41]K. Lee, R. Begag., Z. Altiparmakov., Rapid aerogel production process., US Patent 2004/0087670 A1, 2004.
- [42] [www. dossier technique sol-gel](http://www.dossier-technique-sol-gel.com)
- [43] G.W. Sherer., *J. of Am. Ceram. Soc.*,1990,vol 3, p.73.
- [44] R.P. Spiers., C.V. Subbaraman., W. L. Wilkinson., *Ch. Eng. Sciences*, 1974, vol 389 p.29.
- [45] Marcel Lahmani., *Nanomatériaux et Nanochimie*, Belin, p. 528.
- [46] H. J. Frenck., W. Kulish., M. Kuhr., and R. Kassing., “Deposition of TiO₂ thin films by plasma-enhanced decomposition of tetraisopropyltitanate,” *Thin Solid Films*, 1991 ,vol 201, pp. 327–335.
- [47] B.-C. Kang., S.-B. Lee., and J.-H. Boo., “Growth of TiO₂ thin films on Si(100) substrates using single molecular precursors by metal organuc chemical vapor deposition,” *Surf. Coat. Technol.*,2000, vol 131, pp. 88–92.
- [48] P. Babelon., Thèse,Obtention de couches minces à base de titane par les techniques sol-gel et MOCVD., Université de Bourgogne, 1997.
- [49] C. J. Taylor., D. C. Gilmer., D. G. Colombo., G. D. Wilk., S. A. Campbell., J. Roberts., and W. L. Gladfelter., “Does Chemistry Really Mater in the Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide ? Precursor and Kinetic Effects on the Microstructure of Polycrystalline Films,” *J. Am. Chem. Soc.*,1999 vol. 121, pp. 5220–5229.
- [50] C.-K. Jung., B.-C. Kang., H.-Y. Chae., Y.-S. Kim., M.-K. Seo., S.-K. Kim., S.-B. Lee., J.-H. Boo., Y.-J. Moon., and J.-Y. Lee., “Growth of TiO₂ thin films on Si(100) and Si(111) substrates using single molecular precursor by high-vacuum MOCVD and comparison of growth behavior and structural properties,”*J. Cryst. Growth*, 2002,vol. 235, pp. 450–456.
- [51] J.-P. Lu., and R. Raj., “Ultra-high vacuum chemical vapor deposition and in situ characterization of titanium oxide thin films,” *J. Mater. Res.*,1991, vol. 6, pp. 1913–1918.
- [52] H.-Y. Lee., and H.-G. Kim., “The role of gas-phase nucleation in the preparation of TiO₂ films by chemical vapor deposition,” *Thin Solid Films*, 1993, vol. 229, pp. 187–191.
- [53] S. Chen., M. G. Mason., H. J. Gysling., G. R. Paz-Pujalt., T. N. Blanton., T. Castro., K. M. Chen., C. P. Fictorie., W. L. Gladfelter., A. Franciosi., P. I. Cohen., and J. F. Evans., “Ultrahigh vacuum metalorganic chemical vapor deposition growth and in situ characterization of epitaxial TiO₂ films,” *J. Vac. Sci. Technol. A*,1993, vol. 11, pp. 2419–2429.

- [54] A. Tuan., M. Yoon., V. Medvedev., Y. Ono., Y. Ma., and J. W. R. Jr., "Interface control in the chemical vapor deposition of titanium dioxide on silicon(100)," *Thin Solid Films*, 2000, vol. 377-378, pp. 766–771.
- [55] A. Sandell., M. P. Anderson., Y. Alfredsson., M. K.-J. Johansson., J. Schnadt., H. Rensmo., H. Siegbahn., and P. Uvdal., "Titanium dioxide thin-film growth on silicon (111) by chemical vapor deposition of titanium(IV) isopropoxide," *J. Appl. Phys.*, 2002 vol. 92, pp. 3381–3387.
- [56] N. Rausch., and E. P. Burte., "Thin TiO₂ Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, pp. 145–149.
- [57] Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989, p. 363.
- [58] Brinker C. J., Keefer K. D., Schaefer D. W., Assink R. A., Kay B. D., Ashley C. S., *J. Non-Cryst. Solids.*, 1982, vol 63, p.45.
- [59] Scherer G. W., *J. Non-Cryst. Solids.*, 1989, vol 109, p.183.
- [60] Lee S.W., Condrate R. A. Sr., *J. Mater. Scien.*, 1988, vol 23, p.2951.
- [61] Navio J. A., Macias M., Colon G., Sanchez-Soto P. J., Augugliaro V., Palmisano L., *Applied Surface Science*, 1994, vol 81, p.325.
- [62] Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.*, 1943, vol 11, p.45.
- [63] Bechtold M. F., *J. Polym. Sci.*, 1951, vol 7, p.591 .
- [64] Sakka S., Kamiya K., *J. Non-Cryst. Solids.*, 1980, vol 42, p. 403.
- [65] Yoldas B. E., *American Ceramic Society Bulletin*, 1975, vol 54, p.289.
- [66] Sanchez C., F. Babonneau, Doeuff S., Leautic A., *Ultrastructure processing of advanced ceramics*, Mackenzie J. D., et Ulrich D. R., Wiley, New-York, 1988, p.77.
- [67] Doeuff S., Henry M., Sanchez C., Livage J., *J. Non-Cryst. Solids.*, 1987, vol 54, p.289
- [68] Yoldas B. E., *J. Mater. Scien.*, 1986, vol 21, p.1080.
- [69] Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., *J. Non-Cryst. Solids.*, 1988, vol 100, p.65.
- [70] Pope E. J. A., Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids.*, 1986, vol 87, p.185.
- [71] Henry M., Vioux A., *J. Livage*, brevet (France), 1985, 8512019
- [72].Albert, A. Chrétien, J. Flahaut, W. Freundlich, J.-P. Langeron, P. leher .*Nouveau Traité De Chimie Minérale* tome IX, Masson et Cie , pp. 7-9.
- [73]. Marchand., R., L. Brohan., and M. Tournoux., TiO₂(B) A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Material Reserch Bulletin*, 1980. vol 15, pp.1129-1133.
- [74] Ugo., Thèse. LAFONT Oxydes de titane mésoporeux - Synthèse, caractérisation et modification de surface, Université Montpellier II ,17 Décembre 2003.

- [75] J. Probst., U. Gbureck .,and R. Thull, Binary nitride and oxynitride PVD coating on titanium for biomedical applications., Surface and coatings technology, 2001, vol 148,pp. 226-233.
- [76] M. H. Staia., B. Lewis., J. Cawley .,and T. Hudson., Chemical vapour deposition of TiN on stainless steel., Surface and coatings technology, 1995, vol 76-77, pp. 231-236.
- [77] Guillot, Thèse. Couches minces d'oxynitride de titane ,la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, Université de Bourgogne 9 octobre 2002.
- [78] X. Chen., and S. S. Mao., “Synthesis of titanium dioxide TiO₂ nanomaterials,” Journal of Nanoscience and Nanotechnology2006, vol 6, p.906.
- [79] J., Rigand., La céramique de A à Z, Matières intéressants les céramiques et les matériaux minéraux, Septima, industrie céramique.
- [80] J. M. Hermann, Entropie2000,vol 228, p.36.
- [81] C. Jaussaud., O. Paisse., and R. Faure., Photocatalysed degradation of uracil in aqueous titanium dioxide suspensions mechanisms, pH and cadmium chloride effects, J. of phoyochemistry and photobiology A,2000, vol 2-3, p.157.
- [82] J. F. Lepage., Catalyse de contact, Technip, Paris, 1978.
- [83] D. Diakité, Thèse de Doctorat, Dijon, 1985.
- [84] A. Fujishima., and K. Honda., Nature,1972,vol 238 ,p.37.
- [85] G. N. Schrauzer., and T. D. Guth., J. Am. Chem. Soc.,1997, vol 99 ,p. 7189.
- [86] L. Amalric., C. Guillard .,and E. Blanc-Brude., Wat. Res,1996, vol 30 p. 1137.
- [87] Cermenati .,and P. Pichat., J. Phys. Chem,1997 vol 101 p.2650.
- [88] Jean-Marc Frigerio.,les Oxydes de Titane, Laboratoire d'Optique des Solides - UMR CNRS 7601, Université Pierre et Marie Curie.
- [89] M. Bathat, J. Mugnier., and C. Bovier., Mater. Chem. Phys., 1992,vol32 , 203.
- [90] P. P. Hermann ., and D. Wildmann., IEEE J. Quant. Electron,1983,vol 19 ,p. 1735.
- [91] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, Thin solid films,1999, vol351,pp.254-259.
- [92] J. Szczyrbowski., G. Bräuer., M. Ruske., J. Bartella., J. Schroeder., and A. Zmelty., Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering., Surface and coatings technology.,1999 vol 112 ,pp. 261-266.
- [93] Production et utilisation industriel de particules nanostructurées., INRS-Hygiène et sécurité du travail, cahier de notes documentaires- 4 trimestres,2007- 2009, p. 9
- [94] C:\Documents and Settings\BIGCAP\Mes documents\Métallurgie du titane.htm
- [95] <http://biophyresearch.com/pdf/Ftir.pdf>.

- [96] M. Carn., et G. Maglione ., Spectres Infrarouge dans le bassin Tchadien., Laboratoire de G Pochhie, Centre ORSTOM- BP 1386 DAKAR-HANN (Sénégal)
- [97] M.Hamon., F.pellerin., M.Guernet ., et G. Mahuzier., Abrégés de chimie analytique T3 méthodes spectrales et analyse organique, Masson, p .92.
- [98] <http://ead.univ-angers.fr/~jaspard/Page2/COURS/8ModuleL1CSG/4ConfB>].
- [99] Kyle Brinkman., Igor Stolichnov., DMX-233, Laboratoire de céramique, Analyse par diffraction de rayons X, p.1.
- [100] F:\Diffractionométrie_de_rayons_X.htm.
- [101] René Guinebretière., Diffraction des rayons X sur échantillon polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure, Lavoisier, p .52.
- [102] <http://ead.univangers.fr/~jaspard/Page2/COURS/8ModuleL1CSG/4ConfB>.
- [103] Brinker CJ., Scherrer GW., Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.
- [104] Cost S., thèse. Evolution structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel, Université de limoge, mai 2003, p.9- 10.
- [105] Sung Wook Lee., Young Un Kim., Sung-Seen hoi., Tae young Park., Young Lak Joo., Seung Goo Lee., Préparation of SiO₂/TiO₂ composite fibers by sol-gel reaction and electrospinning, 2007, vol 61, pp.889-893.
- [106] Guillermo alleja., David P., Serrano., Raul Sanz., Patriia Pizzarp., Mesostructured SiO₂-doped TiO₂ with enhanced thermal stability prepared by a soft-templating sol-gel route, 2008, vol 111, pp.429-440.
- [107] T. Uma., M. Nogami., Influence of TiO₂ on proton conductivity in fuel cell electrolytes based on sol gel derived P₂O₅-SiO₂ , 2005, vol 351, pp. 3325-3333.

ANNEXES

Annexe A :

Le Titane :

Historique :

Le titane a été découvert par le révérend William Gregor en 1791, minéralogiste et chimiste britannique. En analysant des sables de la rivière Helford dans la vallée de Menachan en Cornouailles, il isola ce qu'il nomma du *sable noir*, connu aujourd'hui sous le nom d'Iménite. Suite à plusieurs manipulations physico-chimiques (extraction du fer par des procédés magnétiques et traitement du résidu par de l'acide chlorhydrique), il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu. Il nomma cet oxyde menachanite. Indépendamment de cette découverte, quatre ans plus tard, Martin Heinrich Klaproth, professeur de chimie analytique à l'université de Berlin, identifia le même métal. Alors qu'il analysait les propriétés du *schörlite rouge*, aujourd'hui connu sous le nom de rutil, il conclut que le minerai contenait un métal inconnu identique à celui de Gregor. Il lui donna son nom actuel de « Titane », tiré de la mythologie grecque, en ignorant totalement ses propriétés physico-chimiques. Il a fallu attendre plus d'un siècle après la découverte de Gregor pour que l'américain Matthew Albert Hunter, chercheur au Rensselaer Polytechnic Institute à Troy (New-York), soit capable, en 1910, de produire du titane pur à 99 %. Les premières obtentions de titane par Hunter ne furent pas suivies du moindre développement industriel. En 1939, le procédé industriel de production fut finalement mis au point par Wilhelm Justin Kroll, métallurgiste et chimiste luxembourgeois, consultant au Union Carbide Research Laboratory de Niagara Falls (New-York) par réduction du $TiCl_4$ avec du magnésium.

Propriétés physiques :

Caractéristiques physiques remarquables du titane :

- Sa masse volumique est $\rho = 4.5 \text{ g/cm}^3$;
- -Sa tenue à la corrosion est exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain ;

- Ses caractéristiques mécaniques restent élevées jusqu'à une température d'environ 600°C et restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques ;

Sa transformation en demi-produits et en pièces de formes différentes par les techniques usuelles (forage, emboutissage, filage, coulée, soudage, usinage, etc.) est raisonnablement aisée ;

- Il est disponible sous des formes et des types de produits très variés : lingots, billettes, barres, fils, tubes, brames, tôles, feuillard ;
- Il est amagnétique ;
- Son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est moitié moins que celui de l'aluminium. On prendra pour valeur moyenne un coefficient de dilatation de $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- Son module de Young est très proche de celui des structures osseuses.
- Température de fusion $T_f = 1690^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition $T_{eb} = 3260^\circ\text{C}$

Propriétés cristallographiques :

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 882 °C. En-dessous de cette température, la structure est hexagonale pseudo-compacte ($a=0,295\text{nm}$; $c = 0,468 \text{ nm}$: $c/a = 1,633$) et est appelée Ti α . Au dessus de cette température la structure est cubique centrée ($a=0,332 \text{ nm}$) et est appelée Ti β . La température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est appelée transus β . La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal.

Isotopes :

On trouve le titane sous la forme de 5 isotopes dans la nature : ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{50}Ti . Le ^{48}Ti représente l'isotope majoritaire avec une abondance naturelle de 73,8%. Onze radio-isotopes ont été observés, le plus stable le ^{44}Ti possède une demi-vie de 63 ans.

Oxyde

- Monoxyde de titane TiO ;

- Dioxyde de titane TiO_2 ;
- Trioxyde de titane TiO_3 ;
- Trioxyde de dititane Ti_2O_3 .

Propriétés Mécaniques :

i) Résistance et ductilité

Le titane, est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans les conditions standard de température. Sa résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) surclasse l'aluminium et l'acier. Sa résistance est inversement proportionnelle à la température avec un replat entre $-25^{\circ}C$ et $400^{\circ}C$. En dessous de $-50^{\circ}C$, dans les domaines de températures cryogéniques, l'augmentation de résistance est spectaculaire ; néanmoins, elle s'accompagne d'une ductilité très basse. Au dessus de $400^{\circ}C$, la résistance mécanique commence à diminuer. Sans qu'il n'y ait aucun fondement théorique, l'endurance en fatigue vaut environ 70% de la résistance à la traction.

ii) Biocompatibilité

Le titane, est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le dioxyde de titane dans le groupe 2B « susceptible d'être cancérigène pour l'humain » : les études menées ne permettent pas de conclure.

ii) Résistance au feu :

Sa résistance au feu, notamment d'hydrocarbures, est très bonne. Il a été démontré qu'un tube de 2 mm d'épaisseur pouvait sans dommage ni risque de déformation ou d'explosion supporter une pression de dix atmosphères tout en étant soumis à un feu d'hydrocarbures à une température de $600^{\circ}C$. Cela est dû en premier lieu à la résistance de la couche d'oxyde qui évite la pénétration de l'hydrogène dans le matériau. En outre, la faible conductivité thermique du titane protège plus longtemps les éléments internes d'une élévation de température.

Propriétés chimiques :

- **Corrosion classique du titane**

Le titane, est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde TiO_2 , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température.

Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor (agent complexant), diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde ; les réactifs d'attaque pour relever les micrographies sont le plus souvent à base d'acide fluorhydrique. Lors d'une réaction par cet acide, il y a formation de cation titane (II) et (III). La réactivité des solutions acides peut néanmoins être réduite par l'adjonction d'agents oxydants et/ou d'ions lourds métalliques. L'acide chromique ou nitrique et les sels de fer, nickel, cuivre ou chrome sont alors d'excellents agents inhibiteurs. Cela explique pourquoi le titane peut être utilisé dans des procédés industriels et des environnements où les matériaux conventionnels se corroderaient.

On peut bien entendu modifier les équilibres électrochimiques par adjonction d'éléments d'addition qui réduisent l'activité anodique du titane ; cela conduit à améliorer la tenue à la corrosion. Selon les desiderata de modifications, on ajoute des éléments spécifiques. Une liste non exhaustive de quelques adjuvants classiques est reprise ci-dessous :

- déplacement du potentiel de corrosion et renforcement du caractère de cathode :
- adjonction de platine, palladium ou rhodium ;
- accroissement de la stabilité thermodynamique et réduction de la propension à la dissolution anodique : adjonction de nickel, molybdène ou tungstène ;
- augmentation de la tendance à la passivation : adjonction de zirconium, tantale, chrome ou molybdène. Ces trois méthodes peuvent être combinées.

iii) Corrosion spécifique du titane

Le titane est très peu sensible aux modes particuliers de corrosion tels que la corrosion cavernueuse ou la corrosion par piqûre. Ces phénomènes ne sont observés qu'en cas d'utilisation dans un domaine proche d'une limite pratique de tenue à la corrosion générale. Les risques de corrosion sous contrainte apparaissent dans les conditions suivantes :

- à froid dans l'eau de mer (en présence d'entailles aiguës seulement) ;
- dans certains milieux particuliers tels que le méthanol anhydre ;
- à chaud, en présence de NaCl fondu.

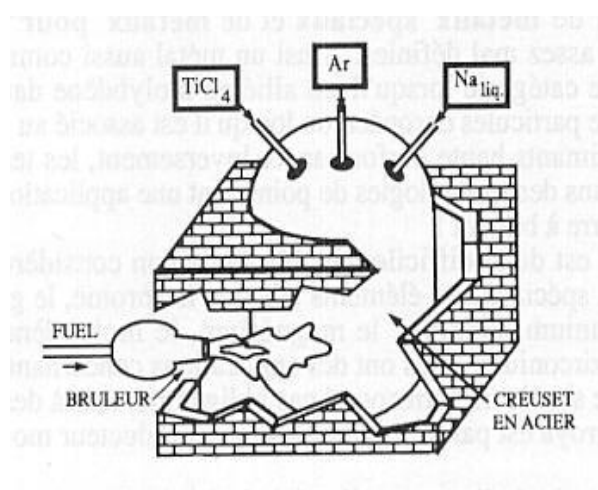
Fabrication de l'éponge de titane

Le titane fait partie des métaux dont l'obtention nécessite le passage intermédiaire par le chlorure de titane $TiCl_4$. Le titane métallique est issu de la réduction de $TiCl_4$ au moyen de métaux très réducteurs tels que le magnésium ou le sodium. Dans ce dernier la réaction est la suivante :



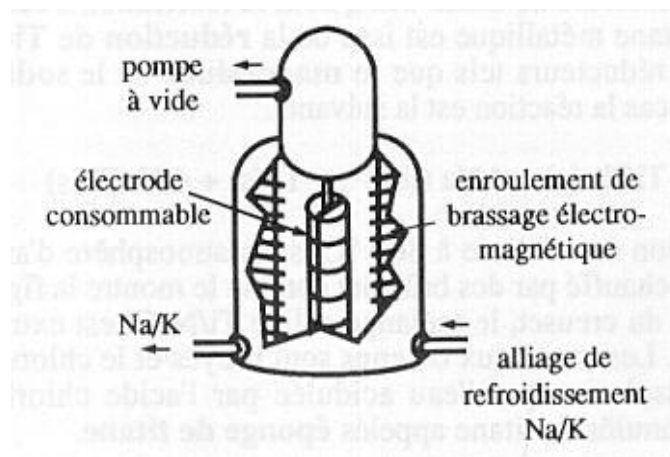
Cette

opération est réalisée à 800 °C, sous atmosphère d'argon, dans un creuset en acier chauffé par des brûleurs. Après refroidissement du creuset, le mélange solide Ti / NaCl est extrait du creuset par dynamitage. Les morceaux obtenus sont broyés et le chlorure de sodium éliminé par dissolution par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On récupère des granulés de titane appelés **éponge de titane**.



Purification de l'éponge de titane

La purification de l'éponge de titane est réalisée par fusion sous vide d'une électrode consommable dans un four à arc électrique. Cette électrode est réalisée par compactage dans une presse hydraulique des granulés d'éponge de titane sous forme approximative de demi-cylindres qui assemblés, par soudage sous argon ou sous vide, deux à deux puis bout à bout forment l'électrode consommable sensiblement cylindrique. L'électrode est introduite dans le four à arc où l'arc électrique assure sa fusion progressive. Les impuretés sont volatilisées et éliminées par le système de pompage. Lors d'une première fusion on peut ajouter avant compactage des chutes recyclables (copeaux) ou des alliages-mères. Une seconde fusion est effectuée avec une électrode consommable provenant des lingots de première fusion. Une troisième fusion suivant le même principe assure une pureté maximale. [5]



Enjeux économiques :

Le nombre de producteurs de titane à haute pureté est très limité et est concentré dans les régions à forte demande intérieure. En effet, le titane étant un matériau stratégique pour les secteurs aéronautique, énergétique et militaire, les gouvernements des pays industrialisés ont organisé leur propre industrie de production. L'émergence récente de production en Chine et en Inde dans le cadre des plans pluriannuels de développement de l'industrie de défense, confirme cette analyse. Le fait que cette industrie soit destinée en premier lieu à satisfaire des besoins intérieurs stratégiques explique en partie le flou de l'information sur les capacités réelles de production.

Le développement de l'industrie dans le monde libéral a permis aux producteurs occidentaux d'accroître leur offre jusqu'à l'arrivée des producteurs des pays de l'ex-URSS. On peut considérer que le niveau des prix du marché, avant 1990, était principalement basé sur les coûts de production des pays occidentaux (États-Unis, Europe de l'ouest, Japon) et sur le positionnement par spécialisation de produit de ces fournisseurs aboutissant à un certain lobbying. L'arrivée sur le marché des producteurs russe, ukrainien et, à plus long terme, chinois marque de nouvelles étapes dans l'évolution du marché du titane. Ainsi, une pression sur les prix s'exerce pour gagner des parts sur le marché actuellement dominé par les États-Unis et le Japon. Cette pression se caractérise par une baisse des prix que les coûts de production rendent possible. Et, par le jeu de la concurrence, la diversification de l'offre peut contribuer à briser le positionnement par spécialisation de produit.

Aspects généraux :

La plus grande utilisation du titane (95%) est faite sous sa forme de dioxyde de titane TiO_2 (anatase), qui est un pigment important utilisé à la fois dans les peintures domestiques et les pigments des artistes, les matières plastiques, le papier, les médicaments... Il a un bon pouvoir couvrant et est assez résistant au temps. Les peintures à base de titane sont de très bons réflecteurs des infrarouges, et sont donc très utilisées par les astronomes.

Autrefois réputé cher à cause de sa valeur d'achat, le titane est de plus en plus considéré comme économique dans les coûts d'exploitation. La clé du succès pour sa rentabilité est d'utiliser au maximum ses propriétés et caractéristiques uniques dès la conception, plutôt que de les substituer un autre métal. Les coûts d'installation et d'exploitation des tubes de forage en titane dans des exploitations pétrolières offshore sont entre 50 et 200 % plus bas qu'avec la référence acier. En effet, d'une part, la résistance à la corrosion évite les opérations de revêtement des tubes et permet des durées de vie trois à cinq fois supérieures à l'acier et d'autre part, la valeur élevée de sa résistance spécifique permet de réaliser des tubes fins et ultralégers. Cet exemple montre bien que le titane, initialement employé dans le domaine aéronautique touche de plus en plus de secteurs.

Industries aéronautiques et aérospatiales :

Les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale constituent la première des applications historiques du titane. Dans ce secteur on utilise totalement ses caractéristiques spécifiques.

De nos jours, le titane constitue 6 à 9% de la masse des avions. On en trouve tout d'abord sous forme de pièces forgées, dont la plus impressionnante est le train d'atterrissage du Boeing 777, mais aussi sous forme de boulons. Il ne faut pas oublier les éléments de moteurs, à savoir les étages basses et moyennes températures : disques de turbine, carter, etc. ; la température maximale d'utilisation étant limitée à 600 °C. Dans le domaine de l'espace, il est utilisé pour les éléments du moteur Vulcain d'Ariane 5 en contact avec le mélange H_2 / O_2 et sa combustion ; les rouets centrifuges sont ainsi soumis à des températures cryogéniques d'un côté (température H_2 liquide) et à celles de la combustion de l'autre. Il sert aussi de réservoir aux gaz de propulsion pour les satellites grâce à ses bonnes propriétés cryogéniques et à sa résistance à la corrosion des gaz propulseurs. Enfin, comme c'est un métal faiblement magnétique, il est embarqué sur les stations spatiales sous forme d'outil du fait qu'il peut évoluer en apesanteur près des appareillages électriques sans risque de créer un arc.

Industrie chimique

Le secteur de la chimie au sens large correspond à la seconde utilisation historique du titane. On trouve des tubes en titane dans de nombreux condenseurs, où sa résistance à la corrosion et à l'abrasion permet des durées de vie élevées. Il sert aussi sous forme de réacteurs dans les raffineries (résistance à H_2S et CO_2) et pour le blanchiment de la pâte à papier (résistance au Cl).

Industrie énergétique

Le titane est également utilisé, notamment aux États-Unis, dans les circuits secondaires de réacteurs nucléaires afin de minimiser le nombre d'arrêts de tranches qui sont extrêmement coûteux. Il faut aussi noter son utilisation dans la géothermie sous forme de canalisations et de carters et dans les échangeurs de chaleurs (tubes droits ou en U), toujours pour sa tenue à la corrosion et sa résistance à l'érosion. Enfin grâce à sa résistance spécifique élevée, on en utilise dans les turbines génératrices de vapeur sous forme d'aubes ; dans ce cas, on réduit fortement les arrêts de centrale dus aux ruptures d'aubes.

- **Industrie automobile**

Un nouveau secteur d'application semble bien être la construction automobile. C'est surtout les marques allemandes, japonaises et américaines qui introduisent des pièces de titane

dans les voitures de tourisme. Ce qui est recherchée est l'allègement des structures visant à réduire à la fois les émanations du moteur et le bruit ; on trouve ainsi des soupapes, des ressorts et des bielles en titane. Le cas des ressorts est typique d'une bonne utilisation des propriétés du titane : comme son module de Young est deux fois plus faible que celui de l'acier, il faut deux fois moins de spires ; comme il est deux fois moins dense que l'acier, le ressort est quatre fois plus léger, et il faut deux fois moins de place pour le loger dans la suspension. Si on ajoute à cela qu'il a une durée de vie quasi illimitée, même sur les routes à haut degré de salinité, on comprend l'intérêt de l'industrie automobile.

Autres utilisations

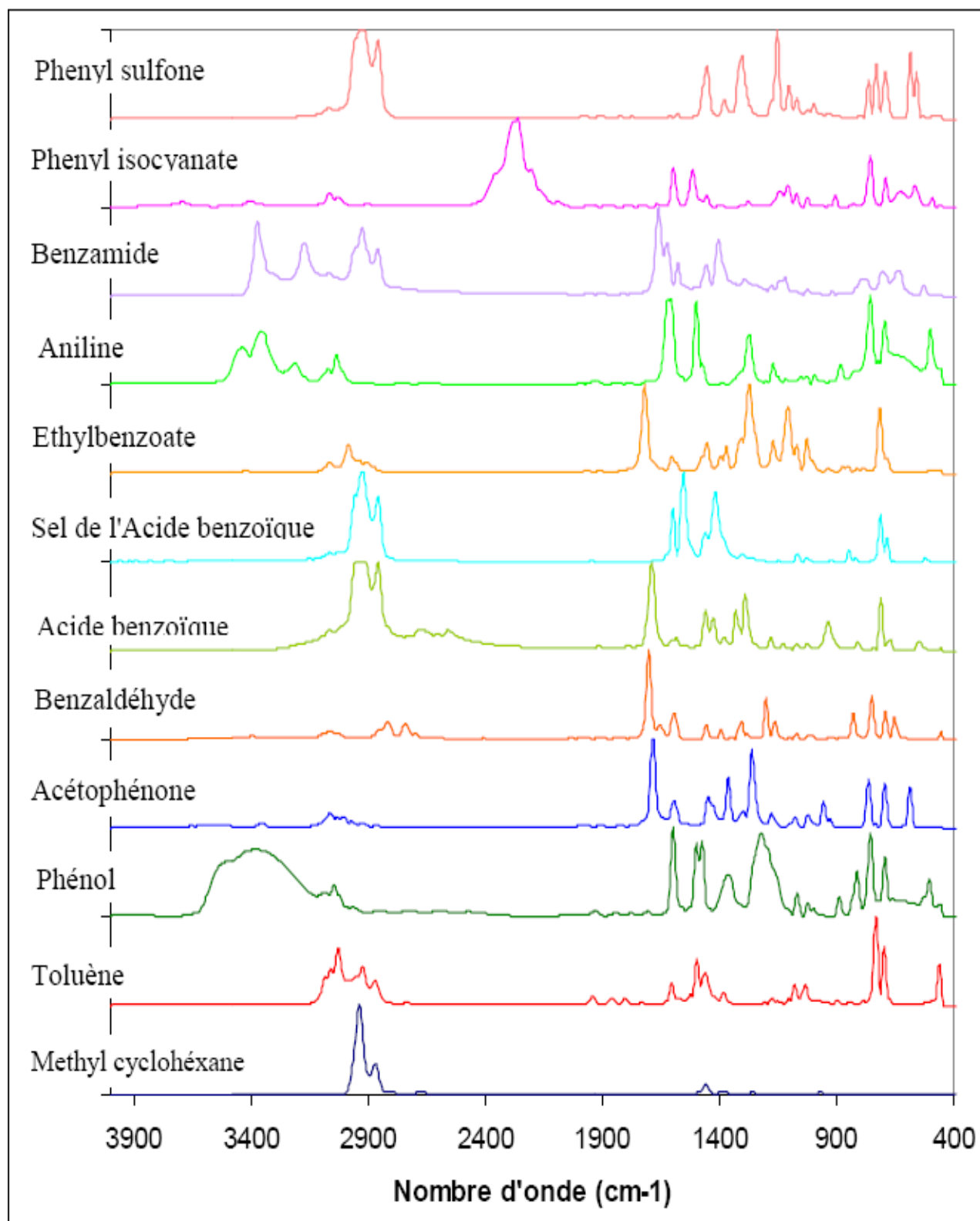
Le tétrachlorure de titane est utilisé pour iriser le verre, et comme il fume beaucoup au contact de l'air comme écran de fumée. Son côté inerte et sa couleur agréable en font un métal courant pour les bijoux de piercing ; la coloration du titane par anodisation est actuellement largement utilisée en bijouterie artisanale ;

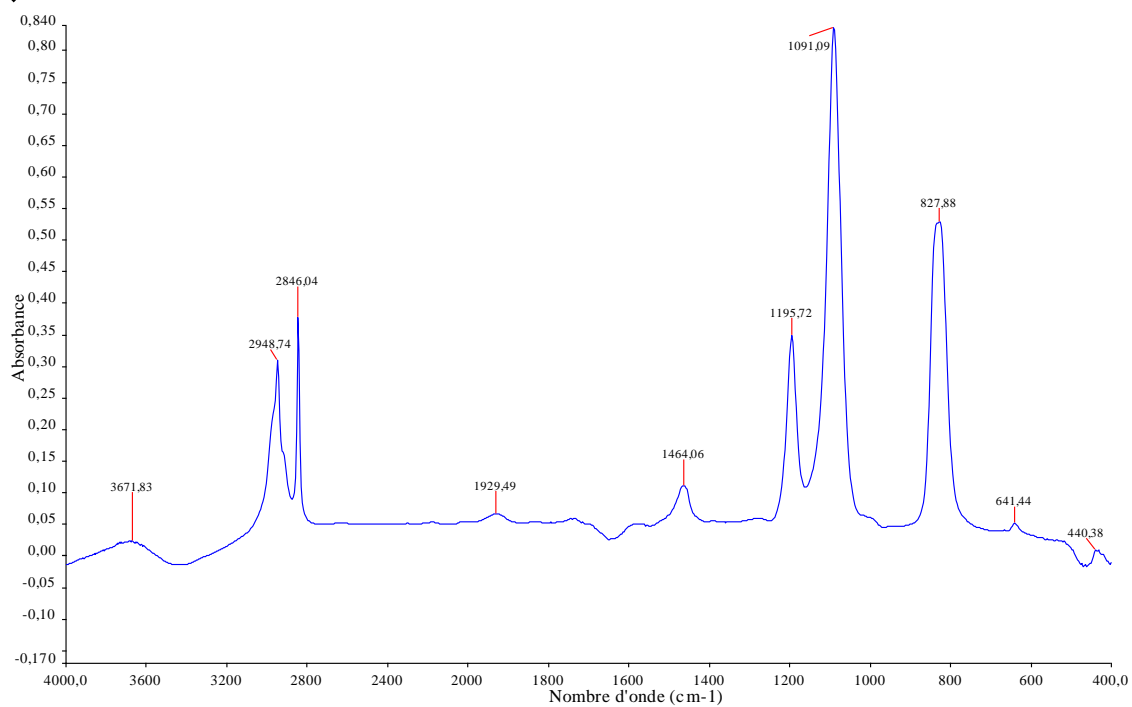
Il est parfois utilisé comme catalyseur ;

Il est utilisé en architecture comme matériau de recouvrement. Ses propriétés à la corrosion mais surtout sa faculté, par anodisation thermique, à se couvrir d'une couche d'oxyde extrêmement résistante, pouvant prendre toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, en font un matériau de choix (exemple du musée Guggenheim à Bilbao).

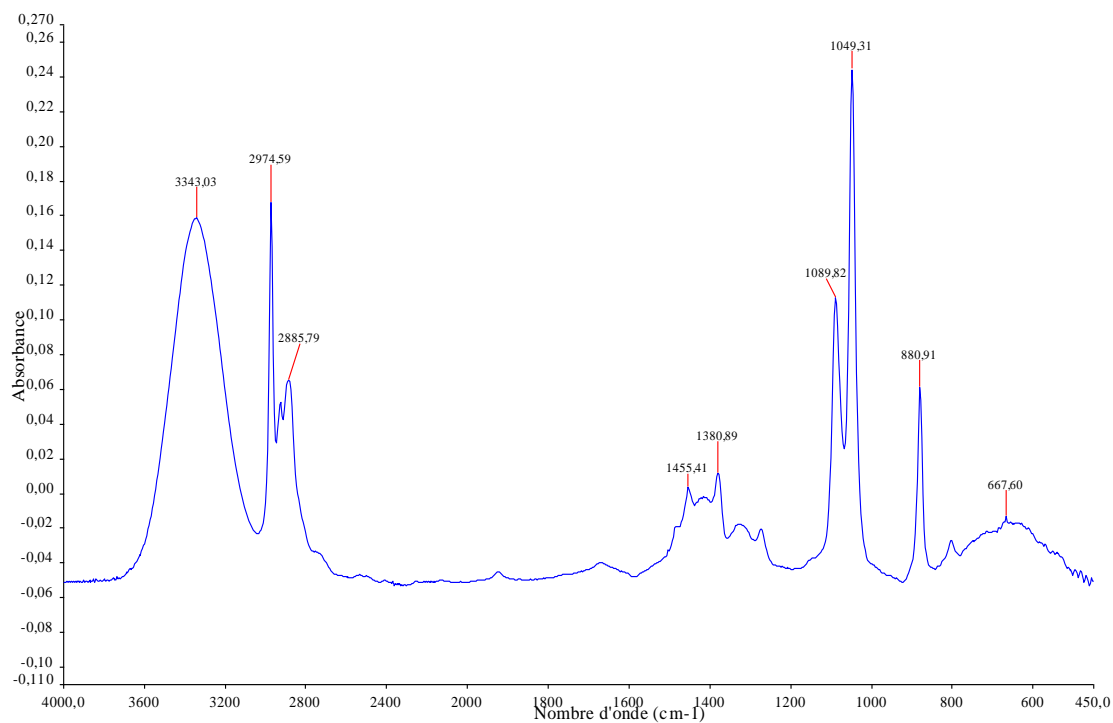
Annexe B :

Spectres de différents composés organiques

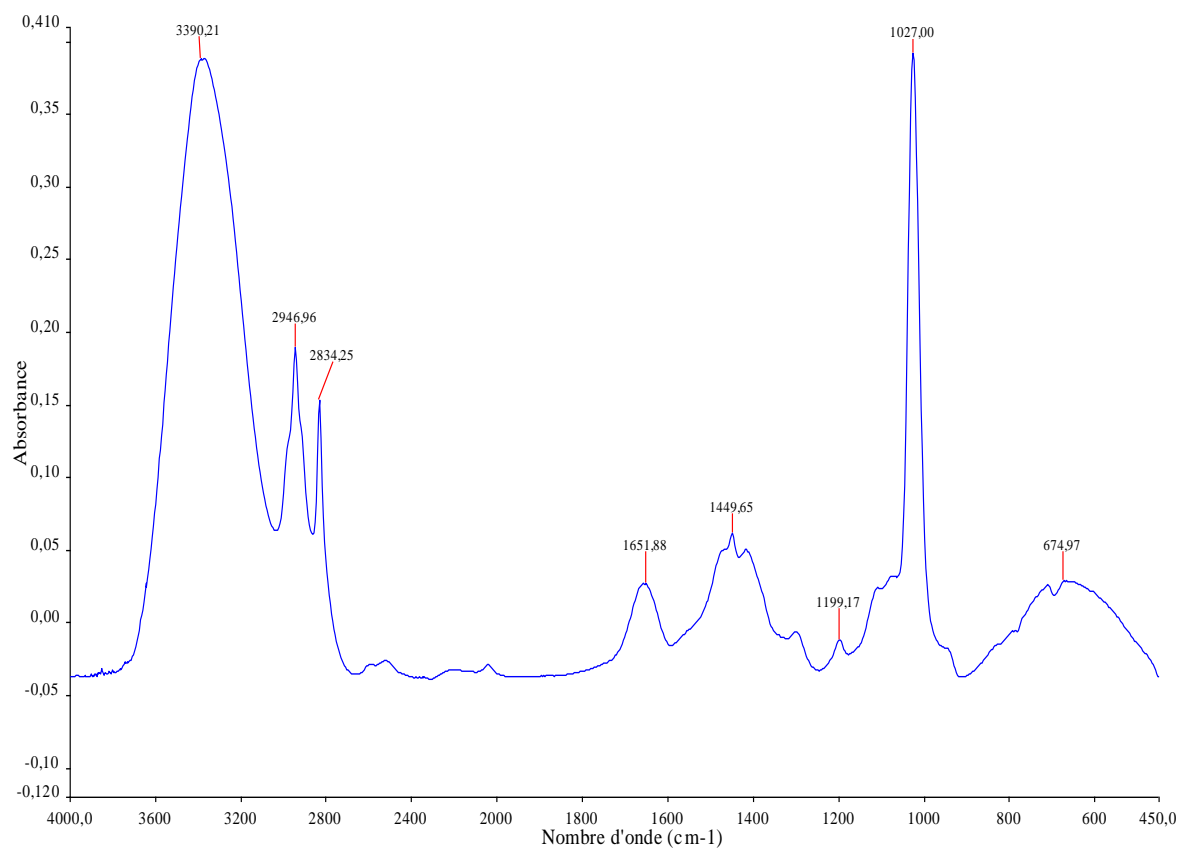




Spectre infrarouge du Tetraethoxysilane TMOS



Spectre infrarouge de l'Ethanol



Spectre infrarouge du Methanol

Source: NIST Chemistry Web Book (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

Date d'Impression: 02/19/2007
Date de mise à jour : 02/08/2007
Version 1.5

Rubrique 1 - Identification du Produit et de la Société

Nom du Produit TITANIUM(IV) ISOPROPOXIDE, 99.999%
Code Produit 377996
Marque ALDRICH

Société Sigma-Aldrich Canada, Ltd
Adresse 2149 Winston Park Drive
Oakville ON L6H 6J8 CA

Numéro de Téléphone 9058299500
Technique

Fax 9058299292
Numéro de Téléphone 800-424-9300
d'Urgence

Rubrique 2 - Composition/Information sur les Composants

Nom De Substance	Numéro CAS	SARA 313
TETRA-ISO-PROPYL ORTHOTITANATE	546-68-9	Non

Formule $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$

Synonymes Isopropyl orthotitanate * Isopropyl titanate(IV)
* Tetraisopropoxide titanium *
Tetraisopropoxytitanium * Tetraisopropyl
orthotitanate * Tetraisopropyl titanate *
Tetrakis(isopropoxy)titanium * Titanium(4+)
isopropoxide * Titanium isopropylate * Titanium
tetraisopropoxide * Titanium tetraisopropylate *
Titanium tetra-n-propoxide * Tyzor TPt

Numéro de NT8060000
RTECS

Rubrique 3 - Identification des Dangers

MESURES D'URGENCE

Inflammable Irritant
Irritant pour les yeux.

RAPPORT HMIS/NFPA

SANTÉ: 1
INFLAMMABILITÉ: 3
RÉACTIVITÉ: 1

RATIO NFPA

SANTÉ: 1
INFLAMMABILITÉ: 3
RÉACTIVITÉ: 1

Pour plus d'informations concernant la toxicité, veuillez vous référer à la Rubrique 11.

Rubrique 4 - Mesures de Premiers Secours

EXPOSITION ORALE

En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau à condition que la personne soit consciente. Appeler un médecin.

EXPOSITION PAR INHALATION

En cas d'inhalation, renouveler l'air. En cas d'arrêt respiratoire, utiliser une respiration artificielle. En cas de respiration difficile, donner de l'oxygène.

EXPOSITION DERMIQUE

En cas de contact, laver immédiatement la peau avec du savon et à grande eau.

EXPOSITION OCULAIRE

En cas de contact, laver immédiatement les yeux à grande eau pendant 15 minutes au minimum.

Rubrique 5 - Mesures de lutte contre l'Incendie

RISQUE D'INFLAMMABILITÉ

Risque d'inflammabilité: Oui

RISQUES D'EXPLOSION

L'émanation peut parcourir une grande distance jusqu'à une source d'ignition et revenir. L'explosion d'un récipient risque de se produire pendant un incendie.

POINT ECLAIR

113 °F 45 °C Méthode: coupelle fermée

TEMP. D'AUTO-ALLUMAGE

N/A

INFLAMMABILITÉ

N/A

MOYENS D'EXTINCTION

Adapté: En cas de début d'incendie, utiliser de la mousse ou du CO₂. Pour des incendies plus importants, appliquer de l'eau le plus rapidement possible. Utiliser de grandes quantités d'eau sous forme de brume ou de pulvérisation ; jets bâtons inefficaces. Noyer les containers concernés avec de grandes quantités d'eau

LUTTE ANTI-INCENDIE

Équipement de Protection: Porter un équipement respiratoire autonome et des vêtements de protection pour empêcher tout contact avec la peau et les yeux.

Danger(s) Spécifique(s): Liquide inflammable. Émet des fumées toxiques durant un incendie.

Rubrique 6 - Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

PROCÉDURE À SUIVRE EN CAS DE FUITE OU DE DÉVERSEMENT

Évacuer la zone. Stopper toutes les sources d'ignition.

PROCÉDURE(S) DE(S) PRÉCAUTION(S) INDIVIDUELLE(S)

Porter un appareil respiratoire, des bottes en caoutchouc et de gros gants en caoutchouc.

MÉTHODES DE NETTOYAGE

Couvrir de chaux vive anhydre, de sable ou de soude commerciale.

Placer dans un récipient couvert utilisant des outils anti-déflagrants et transporter à l'extérieur. Ventiler la zone et laver le lieu de déversement après avoir complètement absorbé le produit.

Rubrique 7 - Manipulation et Stockage

MANIPULATION

Exposition de l'Utilisateur: Éviter de respirer les vapeurs. Éviter tout contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Éviter toute exposition prolongée ou répétée.

STOCKAGE

Adapté: Conserver le récipient bien fermé. Conserver à l'écart de la chaleur, d'une étincelle ou d'une flamme. Manipuler et conserver sous azote.

EXIGENCES SPÉCIALES

Facilement hydrolysé.

Rubrique 8 - Contrôles de l'Exposition / Equipement de protection individuelle

CONTRÔLES PAR ENGINEERING

douche de sécurité et bain d'oeil, Utiliser des outils anti-déflagrants. mécanisme d'évacuation nécessaire,

EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE

Respiratoire: Utiliser du matériel et des composés testés et approuvés par la NIOSH et la CEN (EU) Quand l'évaluation des risques montre que l'utilisation des appareils respiratoires est appropriée, utiliser un masque facial total avec cartouche polyvalente (US) ou de type ABEK (EN 14387) Si le masque est le seul moyen de protection utiliser un ari.
Main: Gants adaptés, résistant aux produits chimiques.
Oeil: lunettes de sécurité,

MESURES GÉNÉRALES D'HYGIÈNE

Bien se laver après manipulation. Laver les vêtements contaminés avant réutilisation.

Rubrique 9 - Propriétés Physico-Chimiques

Aspect	Etat Physique: Liquide clair Couleur: Très légèrement jaune	
Propriété	Valeur	A Température ou Pression
Poids Moléculaire	284.26 AMU	
pH	N/A	
Point d'Ebullition/Variations du Point d'Ebullition	104 °C	10 mmHg
Point de Fusion/Variations du Point de Fusion	14 °C	
Point de Congélation	N/A	
Pression de Vapeur	N/A	
Densité de Vapeur	N/A	
Conc. de Vapeur Saturée	N/A	
Gravité Spécifique/Densité	0.97 g/cm ³	

Masse Volumique Apparente	N/A	
Seuil d'Odorat	N/A	
% de Volatilité	N/A	
Capacité VOC	N/A	
Teneur en Eau	N/A	
Pouvoir de Solvatation	N/A	
Taux d'Evaporation	N/A	
Viscosité	N/A	
Tension de Surface	N/A	
Coefficient de Partage	N/A	
Temp. de Décomposition	N/A	
Point Eclair	113 °F 45 °C	Méthode: coupelle fermée
Limites d'Explosion	N/A	
Inflammabilité	N/A	
Temp. D'Auto-allumage	N/A	
Indice de Réfraction	1.466	
Rotation Optique	N/A	
Données Diverses	N/A	
Solubilité	N/A	

N/A = Pas disponible.

Rubrique 10 - Stabilité et Réactivité

STABILITÉ

Conditions d'Instabilité: Peut se décomposer au contact de l'humidité ou de l'eau.

Produits à Éviter: agents oxydants forts, acides forts.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DANGEREUX

Produits de Décomposition Dangereux: monoxyde de carbone, dioxyde de carbone/titane/oxydes de titane, .

POLYMÉRISATION DANGEREUSE

Polymérisation Dangereuse: Ne se produira pas.

Rubrique 11 - Informations Toxicologiques

VOIE D'EXPOSITION

Contact avec la peau: Peut irriter la peau.

Absorption Cutanée: Peut être nocif par contact avec la peau.

Contact avec les yeux: irritant pour les yeux,

Inhalation: Peut être nocif par inhalation. Le produit est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires supérieures.

Ingestion: Peut être nocif en cas d'ingestion.

SIGNES ET SYMPTOMES D'UNE EXPOSITION

Autant que nous sachions, les propriétés chimiques, physiques, et toxicologiques doivent être examinées minutieusement.

DONNÉES SUR LA TOXICITÉ

Oral

Rat

7460 UL/KG

DL50

Peau

Lapin

>16 ML/KG

DL50

DONNÉES SUR L'IRRITATION RTECS

Peau
Lapin
500 mg
24H
Remarques: conséquence d'une irritation modérée

Yeux
Lapin
20 mg
24H
Remarques: conséquence d'une irritation modérée

Rubrique 12 - Informations Ecotoxicologiques

Pas de données valables.

Rubrique 13 - Informations sur les possibilités d'élimination des déchets

MÉTHODE APPROPRIÉE À L'ÉLIMINATION D'UNE SUBSTANCE OU D'UNE PRÉPARATION

Se mettre en rapport avec une entreprise spécialisée dans l'élimination de déchets pour procéder à l'élimination de ce produit. Brûler dans un incinérateur chimique équipé d'un système de postcombustion et d'épuration mais faire très attention en allumant puisque ce produit est hautement inflammable. Se conformer aux réglementations fédérales de l'état et locales sur l'environnement.

Rubrique 14 - Informations relatives au Transport

DOT

Nom du Chargement Adéquat: Liquide inflammable, n.s.a.
Numéro UN: 1993
Classe: 3
Groupe d'Emballage: Packing Group II
Étiquette de danger.: Flammable liquid
PIH: Not PIH

IATA

Nom du Chargement Adéquat: Flammable liquid, n.o.s.
Numéro UN I.A.T.A.: 1993
Classe De Risque: 3
Groupe d'Emballage: II

Rubrique 15 - Informations Réglementaires

CLASSIFICATION SUPPLÉMENTAIRE EU

Symbole de danger: Xi
Indication du danger: Irritant
R: 10-36
Rapports De Risque: Inflammable. Irritant pour les yeux.
S: 16-26-36/37/39
Rapports De Sécurité: Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Porter un vêtement de protection adapté, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.

CLASSIFICATION DES USA ET TEXTE D'ÉTIQUETTE

Indication du danger: Inflammable Irritant
Rapports De Risque: Irritant pour les yeux.
Rapports De Sécurité: Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Porter un vêtement de protection adapté, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.

INFORMATION SUR LA RÉGLEMENTATION DES ETATS UNIS

SARA LISTÉ: Non
ARTICLE DE L'INVENTAIRE TSCA: Oui

INFORMATION SUR LA RÉGLEMENTATION CANADIENNE

Classification de la WHMIS: Ce produit a été classé en accord avec les critères de danger du CPR et les fiches de sécurité contiennent toutes les informations requises par le CPR.

DSL: Oui
NDSL: Non

Rubrique 16 - Autres Informations

LIMITE DE RESPONSABILITÉ

A utilisation exclusive pour la recherche et le développement ; ne pas utiliser à des fins pharmaceutiques.

GARANTIE

Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considérées comme un guide. Le groupe Sigma-Aldrich Inc., ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit sus-mentionné. Voir verso de la facture ou du bulletin de livraison pour nos termes et conditions de vente. Copyright 2007 Sigma-Aldrich Co. Copies en papier autorisées pour usage interne uniquement.

Annexe D

Propriétés mécaniques et thermiques de TiO₂ :

Voici les données principales :

propriétés	Anatase	Brookite	Rutile
Densité	3.90	4.13	4.27
Dureté (Mohs)	5.5 - 6.0	5.5 – 6.0	7.0 - 7.5
Compressibilité ($\Delta l/l_0$)	-	-	$a_1 p + b_1 p^2$
Point de fusion (°C)	-	-	1855
Point d'ébullition (°K)	-	-	1847
Chaleur moléculaire (cal/mol. °C)			
à 298°K	13.22	-	2800
à 100 °K	4.70	-	13.16
à 52.5 °K	1.34	-	4.43
0 Entropie $S_{298.16}$ (cal/mol. °C)	11.93	-	12.01

Propriétés optiques de TiO₂ :

Les trois variétés cristallines de l'oxyde de Titane « TiO₂ » sont biréfringentes ; biaxe positif, brookite ; uniaxe positif, rutile ; uniaxe négatifs, anatase. Leurs indices de réfraction à 25 °C pour une longueur d'onde $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ (Na) sont :

	Anatase	Rutile (Nat)	Rutile (synth)	Brookite
n_{ω}	2.5612	2.6124	2.605	$n_{\alpha} = 2.5831$
n_{ε}	2.4880	2.8993	2.901	$n_{\beta} = 2.5843$ $n_{\gamma} = 2.7004$

Propriétés électriques et magnétiques :

La constante diélectrique est élevée et varie sensiblement avec les écarts à la composition stœchiométrique TiO_{2,000}. Voici quelques données :

Monocristaux de TiO _{2,00}	Rutile Naturelle	Rutile synthétique
ε_{II} à L'axe quadratique à 19°C	173	180
ε_{I} à L'axe quadratique à 19°C	89	90

La constante diélectrique moyenne du rutile en poudre : $\varepsilon = 110 - 117$; anatase en poudre : $\varepsilon = 48.0$; brookite naturelle cristaux : $\varepsilon_a = 78$

Temp. (t °C)	30	130	260	420	500
$X (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	5×10^{-14}	10^{-11}	3.3×10^{-9}	5×10^{-7}	1.7×10^{-6}

A 20°C, l'oxyde de titane TiO₂ est un isolant ; sa conductibilité électrique spécifique augmente avec l'élévation de la température ; l'oxyde devient semi conducteur :

La conductibilité spécifique croît rapidement quand on s'écarte de la composition stoechiométrique :

Composition	TiO _{2,0000}	TiO _{1,9995}	TiO _{1,995}	TiO _{1,75}
X (Ω⁻¹.cm⁻¹)	10 ⁻¹⁰	0.1	0.8	100

L'oxyde TiO₂ est considéré par la plupart des auteurs comme faiblement paramagnétique. Sa susceptibilité spécifique à 20 °C est :

	Rutile	Anatase
X x 10⁶	0.08	0.09

Propriétés chimiques de TiO₂ :

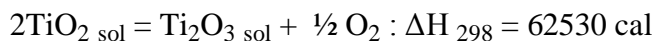
L'oxyde TiO₂ est très stable thermiquement et à l'attaque chimique ; la réduction en oxydes inférieurs ne s'effectue qu'à température relativement élevée, et le métal n'est obtenu qu'avec des réducteurs de choix. L'oxyde n'est soluble que très lentement dans l'acide fluorhydrique ; calciné au préalable, il y est pratiquement insoluble, ainsi que dans l'acide sulfurique concentré à chaud.

La fusion aux sulfates acides alcalins le solubilise facilement ; on doit reprendre par l'eau acidulée sans dépasser 70°C. Il se dissout dans le borax fondu et donne alors une perle bleu améthyste en flamme réductrice.

Cet oxyde est amphotère ; il donne des combinaisons avec les oxydes et avec les acides forts. Les alcalis et les carbonates alcalins fondus l'attaquent en formant les titanates. L'oxyde de titane subit une réduction électrolytique ; dans des fondants Na₄P₂O₇ + NaCl, CaCl₂ ; CaCl₂ + NaCl, cryolithe, on obtient un mélange d'oxydes inférieurs ; c'est de même avec K₂SiF₆.

Fréquemment, l'oxyde TiO₂ s'écarte de sa formule stoechiométrique en libérant de faibles quantités d'oxygène. A 1650 °C sous vide l'oxyde blanc TiO_{2,00} passe en un produit bleu foncé de composition TiO_{1,97}.

Nasu a donné quelques données thermodynamiques :



$$\Delta G_{298} = 59770 \text{ cal.} \quad \Delta S_{298} = 9.26 \text{ cal/degré.}$$

$$\Delta G = 61520 - 4.1769 T \log T - 0.005506 T^2 - 37 \times 10^{-8} T^3 + 6.13 T.$$

Annexe E

DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X (DRX) :

Rapport d'Essai N° :D26/2010 (Osil : 10-)

Identification de l'essai : MO-GEO-S1

Lieu où l'essai a été effectué : UEM (Rayons X) DLAB Boumerdès

❖ Laboratoire : Diffractométrie des rayons X (DRX)

❖ N° du local : 309

❖ Code Equipement : 21703

Responsable de l'essai : Belkadi M.

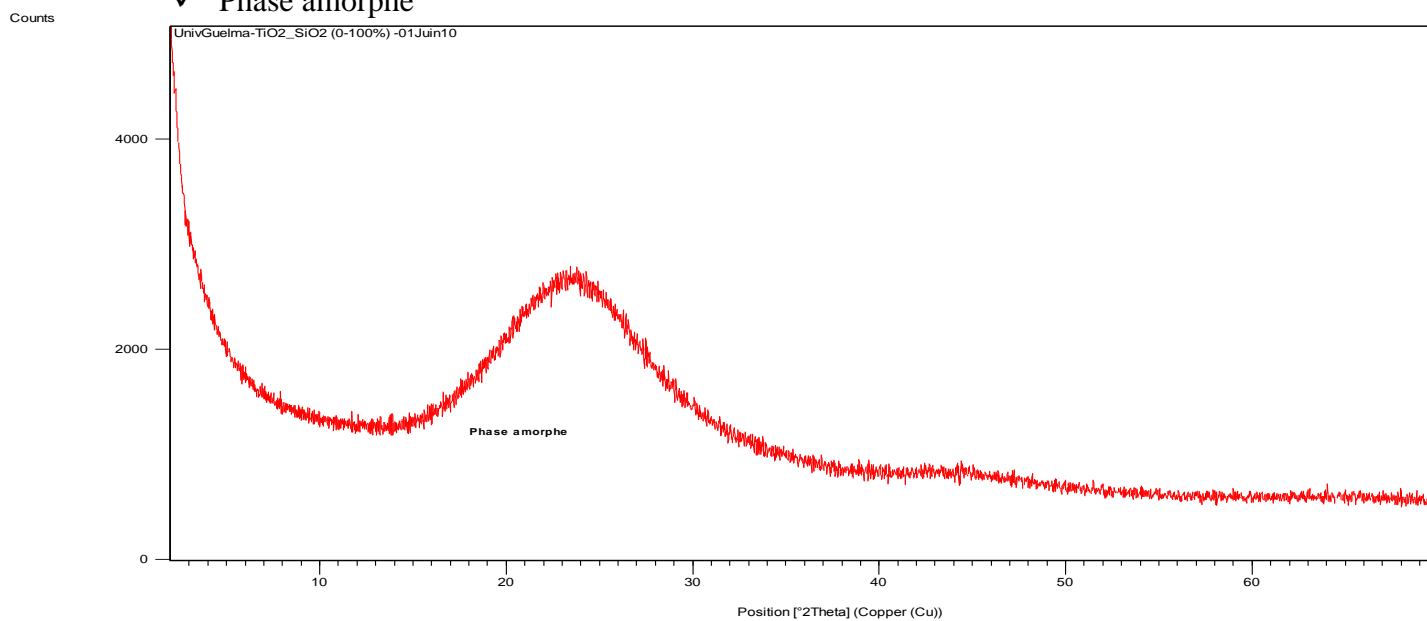
Date ou période d'exécution de l'essai : Juin 2010

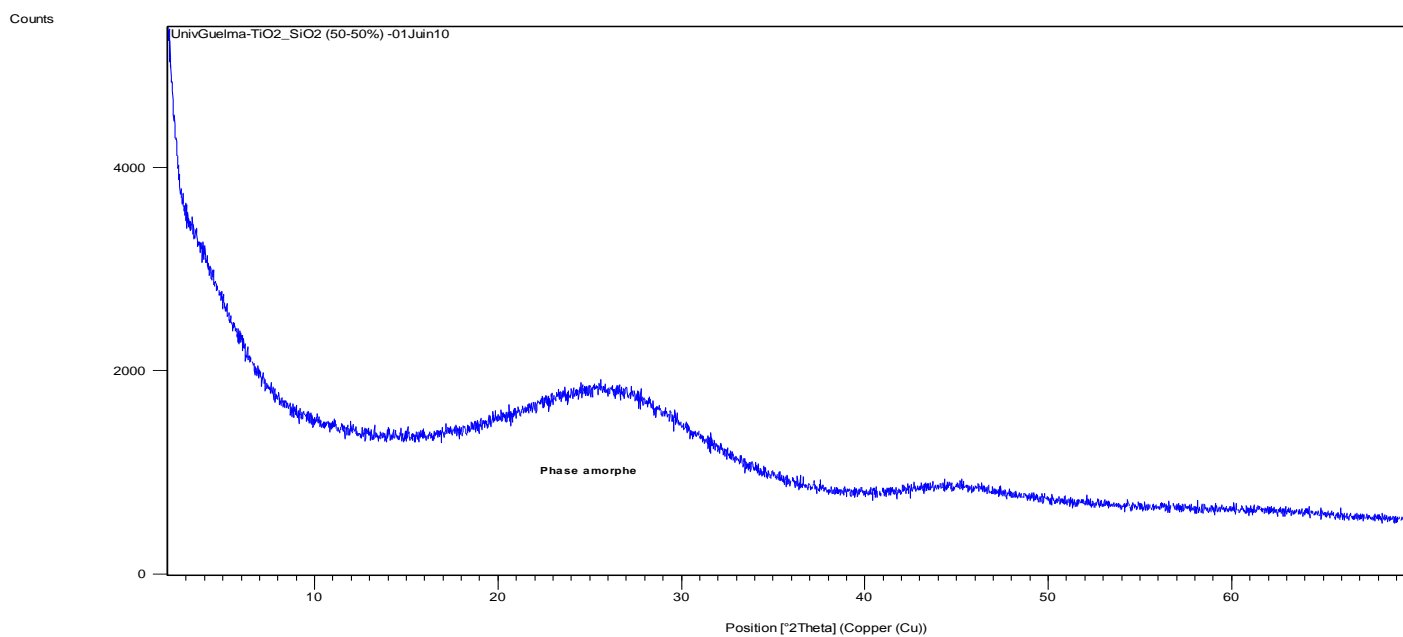
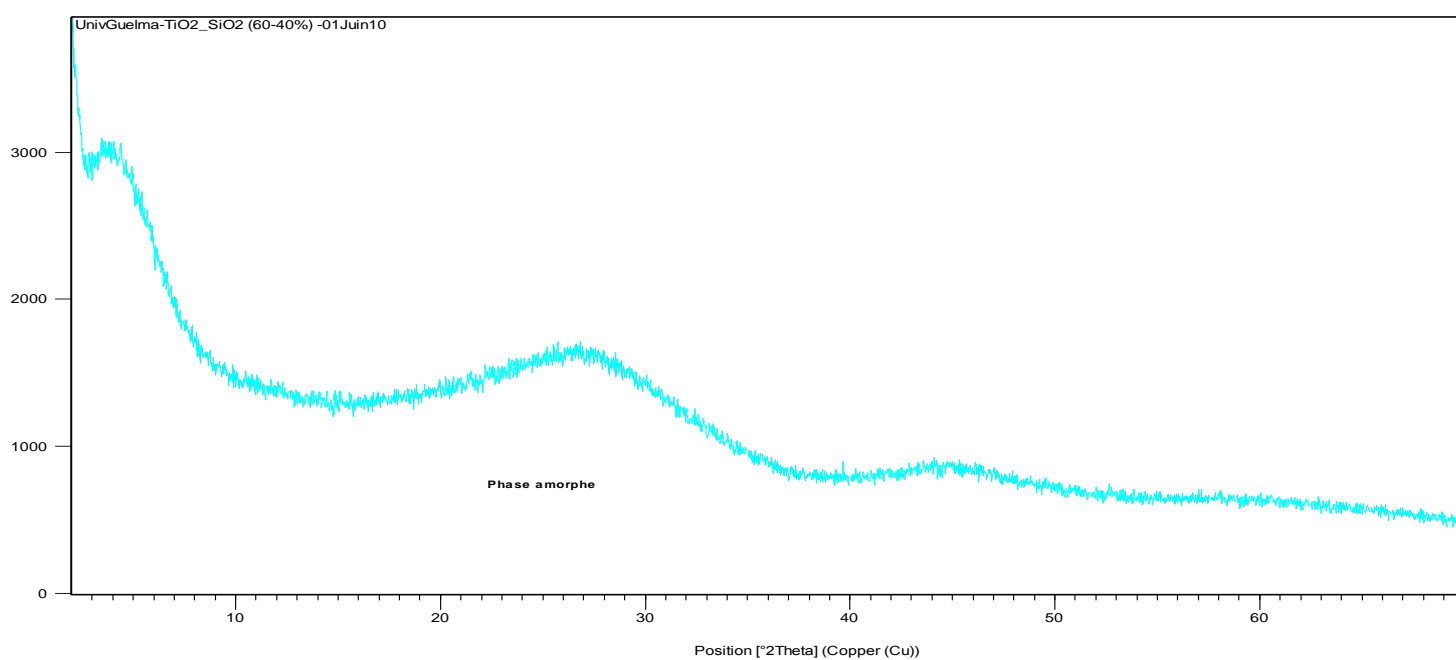
Conditions expérimentales : Les conditions opératoires sont énumérées dans le tableau dans le chapitre IV p 73.

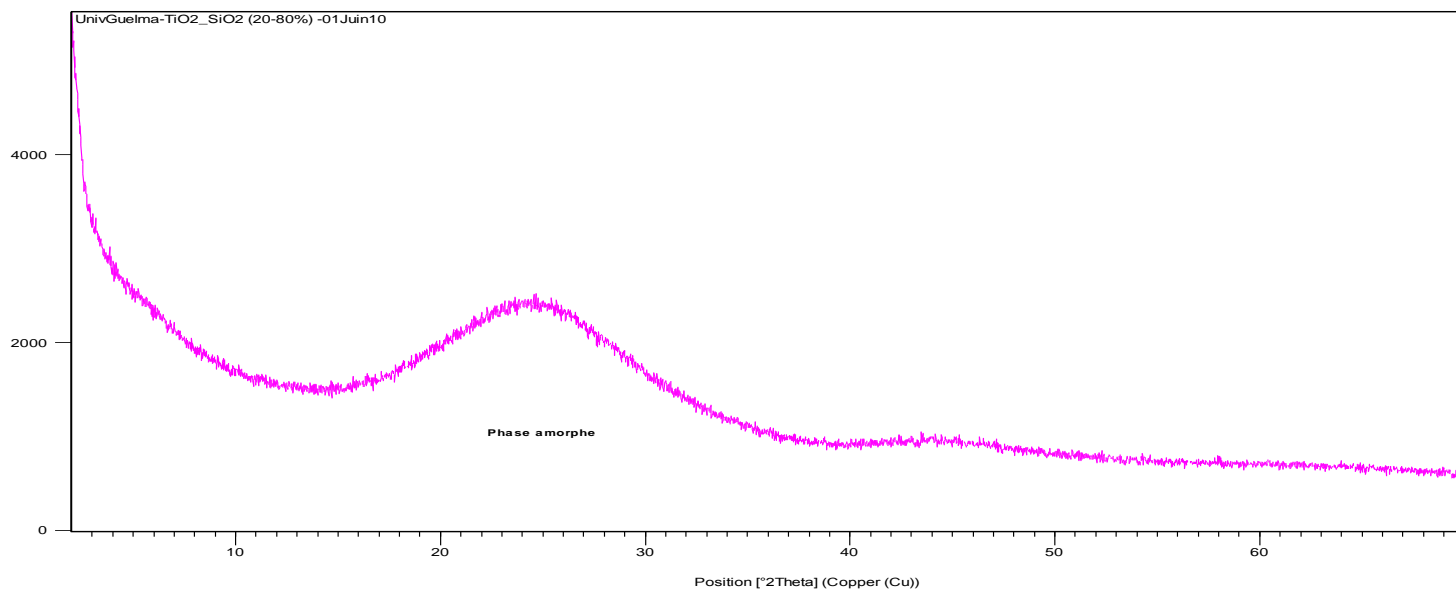
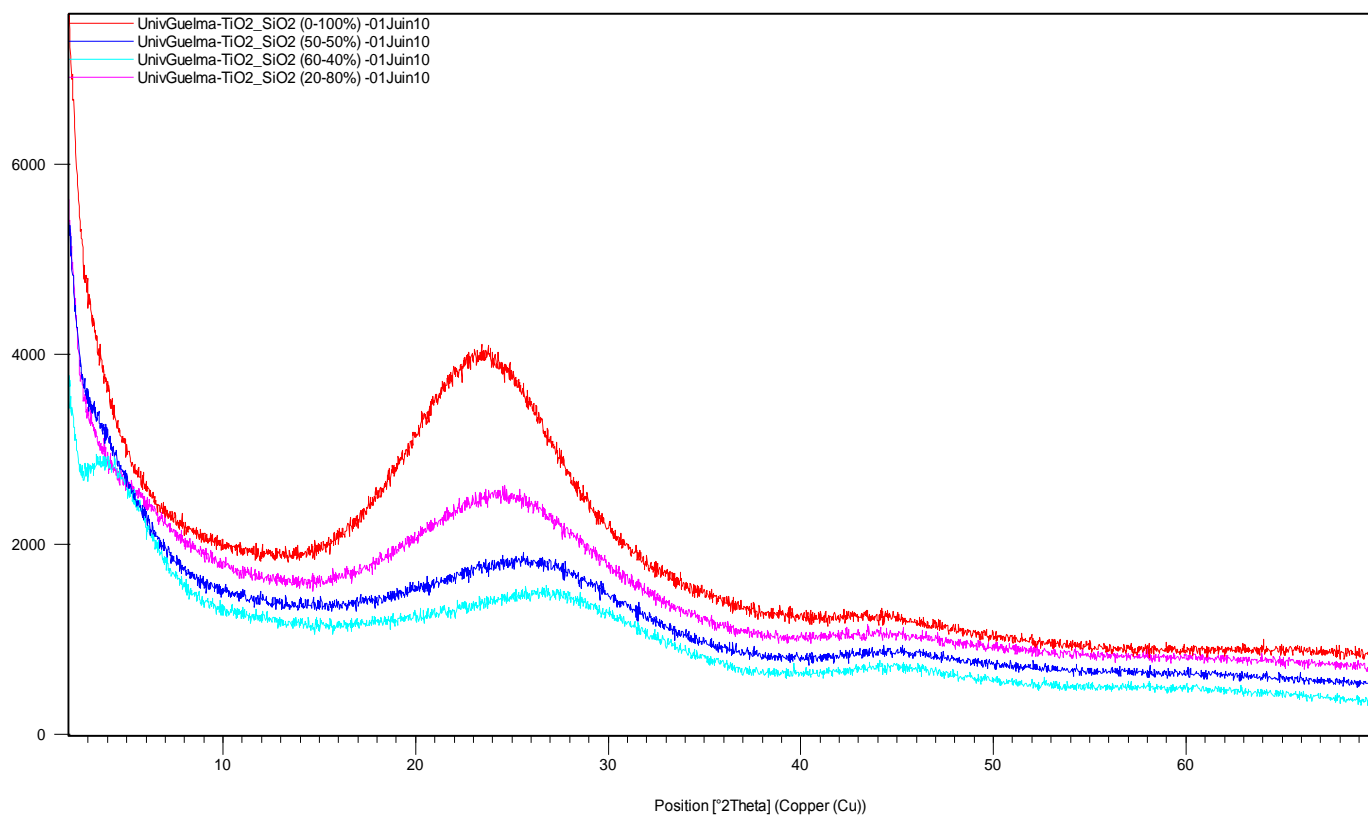
L'analyse par radiocristallographie des échantillons étudiés, a caractérisé les phases suivantes et a généré les diffractogrammes ci-dessous:

Echantillon N°1 : TiO₂/SiO₂ 0-100%

✓ Phase amorphe

**Fig. 1 :** Diffractogramme de l'échantillon TiO₂/SiO₂ 0-100%

Echantillon N°2 : TiO₂/SiO₂ – 50-50%✓ **Phase amorphe****Fig. 2** : Diffractogramme de l'échantillon TiO₂/SiO₂ – 50-50%**Echantillon N°3 : TiO₂/SiO₂ 60 – 40 %**✓ **Phase amorphe****Fig. 3** : Diffractogramme de l'échantillon TiO₂/SiO₂ 60 – 40 %

Echantillon N°4 : TiO₂/SiO₂ 20 – 80 %✓ **Phase amorphe****Fig. 4** : Diffractogramme de l'échantillon TiO₂/SiO₂ 20 – 80 %**Fig.5** : Diffractogramme comparatif des échantillons TiO₂/SiO₂

Résumé

Des xérogels simples et composites à base d'alcoxydes de titane et de silicium ont été élaborés par la voie sol-gel. En premier temps des solutions ont été préparés par des différents types d'alcoxydes de titane et de silicium à savoir le tetraisopropoxide de titane $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ et le tetraméthoxysilane $Si(OCH_3)_4$ pour aboutir à des xerogels simples de titane et de silicium après densification.

La combinaison des deux types d'alcoxydes dans un rapport pondérale variant de 0, 20, 40, 50, et enfin 60 % par rapport au TiO_2 (%en poids) nous à permet de synthétiser des xerogels composites de TiO_2-SiO_2 .

La gélification de ces solutions est atteinte après 5 jours pour les x érogels simples tandis qu'elle varie de 4 jours jusqu'à 10 pour les xerogels composites de titane.

L'approche expérimentale est basée sur l'évolution microstructurales des différents xerogels simples et composites obtenus qui a été suivie par analyse diffractométrie des rayons X, Spectroscopie IR à Transformée de Fourier et l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD et ATG).

Mots clés : Sol-gel, Gel de TiO_2 , TiO_2-SiO_2 , xérogels, nanomatériaux.....

Abstract

The simple and composite xerogels based alkoxides of titanium and silicon have been prepared by the sol-gel. First-time solutions have been prepared by the different types of titanium alkoxides and silicon, namely titanium tetraisopropoxide $\text{Ti} [\text{OCH} (\text{CH}_3)_2]_4$ and tetramethoxysilane $\text{Si} (\text{OCH}_3)_4$ lead to simple xerogel titanium and silicon after densification.

The combination of the two types of alkoxides in a weight ratio ranging from 0, 20, 40, 50 and finally 60% TiO_2 (% in weight) allows us to synthesize composite xerogel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

The gelation of these solutions is reached after 5 days for single simple xerogels of titanium while it varies between, 4 -10 days for composites xerogel of titanium and silica.

The experimental approach is based on the microstructural evolution of various simple and composite xerogel obtained which was followed by X-ray diffraction, Thermal Differential Analyse (D.T.A) gravimetric (TGA) and IR spectroscopy Fourier transform

Keywords: Sol-gel, gel TiO_2 , TiO_2 - SiO_2 , xerogels, nanomaterials

ملخص

في هذا العمل تم تحضير عدة xerogels بسيطة و مركبة مكونة أساسا من ألكوكسيد تيتانيوم وألكوكسيد السيليسيوم باستعمال طريقة Sol-Gel. و كد لك تم بتحضير couches minces بطريقة dip-coating لتحضير ال xerogels المركبة قما بمزج نوعي الألكوكسيد بنسب تختلف من 0، 20، 40، 60، 50% (نسب مئوية كتلية) بالنسبة إلى ألكوكسيد التيتان.

مدة جفاف هذه المحاليل تصل إلى 5 أيام بالنسبة إلى xerogel البسيط بينما تتراوح بين 4 إلى 10 أيام بالنسبة إلى xerogel المركب.

التطور الميكروبنوي لمخلف xerogels بسيطة ومركبة ثم متابعة باستعمال التحليل الحراري التفاصلي (ATD) و (TG) , Spectrométrie IR, La diffraction des rayons X.