

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DE SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

Thèse

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE
PHYSIQUE**

SPECIALITE : Sciences des matériaux

THEME

*Etude des nanoparticules de
dioxyde de titane élaborées par
voies chimiques*

Par : MAHMOUDI Sana

Soutenue le : 12/06/2014

Devant le jury :

Président :	BOUDINE Boubakeur	Prof.	Université de Constantine 1
Rapporteur :	BOUDJADAR Smail	Prof.	Université de Constantine 1
Examineurs :	TEKKOUK Zahi	Prof.	Université de Jijel
	ZERKOUT Salah	Prof.	Université de Skikda
	ZAABAT Mourad	Prof.	Université d'Oum Elbouaghi

Dédicace

*Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie
vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce
modeste travail voit le jour.*

Puis je dédie ce travail

Aux deux personnes les plus chères :

« Mon père et ma mère »

A mon cher mari

*A mon cher fils « **Montassir Abderrahmane** »*

A mes chers frères et sœurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau de Laboratoire de Céramique, du département de physique, faculté des sciences exactes, université Constantine1.

Ce travail de recherches a été dirigé par Monsieur **BOUDJADAR Smail**, Professeur à l'Université Constantine1, Je le remercie pour son gentillesse, sa disponibilité et sa bonne humeur quotidienne. J'ai appris énormément, à son cotés que ce soit dans le domaine scientifique ou sur le plan humain. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance. Je le remercie pour ses remarques et la confiance qu'il a su m'accorder. Je le remercie pour l'intérêt renouvelé qu'il a porté à ce travail et ses judicieux conseils.

Je remercie vivement Monsieur **B. BOUDINE** Professeur au Département de Physique à l'université Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **S. ZERKOUT**, Professeur à l'Université de Skikda pour avoir acceptée de participer à mon jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur **Z. TEKOUK**, Professeur à l'Université de Jijel qui a accepté de se participer à mon jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **M. ZAABAT**, Professeur à l'Université de OUM EL-BOUAGHI d'avoir bien voulu juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes que j'ai sollicitées ; Madame **BERACHI** Professeur au Département de Physique à l'université Constantine 1 pour les analyses IR, je remercié aussi Monsieur **O. KHALFALA**, Professeur, au Laboratoire de Microstructure et Défauts Ponctuels de nous avoir permis d'effectuer des analyses au MEB, Monsieur **L. GARBOUZ** pour les observations au microscope électronique à balayage, (CRNA) pour les analyses MEB et PL, Monsieur **I. GUESMI** Technicien au département de sciences exactes et technologie à l'Université de Biskra pour les analyses de DRX et MEB.

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Table des matières	
Introduction général	01
Chapitre I	05
I- Le dioxyde de titane (TiO ₂)	06
I-1- Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO ₂	06
I-1- 1- Structures cristallines	06
I-1- 2- Influence de la taille des cristallites sur la transformation de phase anatase- rutile.....	09
I-1- 3- Influence du dopage sur les propriétés des poudres de TiO ₂	09
I-1- 4- Propriétés optiques	10
I-1- 5-Propriétés électroniques	10
I-1- 6- Récapitulatif des caractéristiques d’anatase et du rutile	10
Références chapitre I	14
Chapitre II.....	19
II.1-définition	20
II.1.1-Les nanomatériaux	20
II.1.2-Les nano-objets	21
II.1.3-Nanomatériaux 0 D	22
II.1.4- Nanomatériaux 1 D	22
II.1.5- Nanomatériaux 2 D	22
II.1.6- Nanomatériaux 3 D	22
II.2-les propriétés des nanomatériaux	23
II.2.1. Propriétés structurales et morphologiques	24
II. 2.2. Propriétés mécaniques	24
II.2.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques	25
II.2.4. Propriétés électriques et électroniques	25
II.2.5. Propriétés optiques	26
II.3-Les oxydes métalliques	27
II.4-Le mécanisme de Nucléation et de Croissance	27

II.4.1-La nucléation	28
II.4.1.1-nucléation homogène	28
II.4.1.2-nucléation hétérogène	28
II.4.2-La croissance	28
II.5-Influence des différents modes de croissances	29
II.6-Agglomération	29
II.7- La surface spécifique	30
II.7.1- Historique	30
II.7.2- Facteurs influençant la valeur de la surface spécifique (Ss)	30
Références chapitre II	38
Chapitre III	42
III.1-Méthodes de préparation de l'oxyde de titane	43
III.1.1- Dépôt chimique en phase vapeur	43
III.1.2- Dépôt physique en phase vapeur	43
III.1.3- La pyrolyse	44
III.1.4- La méthode de précipitation	44
III.1.5-Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane	44
III.1.6-La méthode Sol Gel	44
III.1.6.1- Définition	44
III.1.6.2-Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel	45
III.1.6.3-L'hydrolyse	45
III.1.6.4- La polymérisation	45
III.1.6.4.1-Gélification et structure de gel	45
III.1.6.4.2-Influence de pH	46
III.1.6.4.4-Séchage des gels	47
III.1.6.5-Avantages du procédé sol-gel	48
III.1.6.6-Les limites du procédé sol-gel	49
III.1.7-La méthode solvothermale	49
III.1.8-La méthode hydrothermale	50
III.1.8.1- Mécanismes des réactions hydrothermales	50
III.1.8.2-Cinétiques des réactions hydrothermales	50
III.1.8.3- Vitesse des réactions hydrothermales	50
III.2- Principe de la technique hydrothermale, solvothermale assistée par une micro- onde	51
III.3- Présentation générale du chauffage micro-onde	52

III.4- Principe et mécanisme du chauffage par micro-onde	53
III.4.1-Interaction onde matière	53
III.4.2-Comparaison entre le chauffage par micro-onde et le chauffage conventionnel	55
III.4.3-Les avantages du chauffage micro-ondes	56
III.4.4-Les inconvénients du chauffage micro-ondes	57
Références chapitre III	58
Chapitre VI	62
VI.1-Protocole de préparation des échantillons	63
VI.1.1-Le précurseur	63
VI.1.2. Préparation des échantillons	64
2.1. Préparation des nanopoudres de TiO ₂ anatase suivi par un traitement hydrothermal dans un milieu basique (NaOH) par les micro-ondes	66
2.1.1-Préparation de la Solution.....	66
2.1.2-Traitement solvothermale	66
2.1.3-Séchage des poudres	67
2.1.4-Traitement thermique	67
2.1.5-Traitement par NaOH des nanopoudres de TiO ₂	68
2.2. Préparation des nanopoudres de TiO ₂ anatase à différentes concentrations du précurseur et à différents temps d'irradiation	70
2.3. Traitement des échantillons par la méthode hydrothermale conventionnelle..	71
2.4. Préparation des nanopoudres de Sn-TiO ₂ par la méthode solvothermale	72
2.5. Préparation des nanopoudres de Fe ³⁺ -TiO ₂ par la méthode sol gel	72
VI.2. Techniques de caractérisation des poudres	73
VI.2.1-Analyse structurales et morphologiques	73
1.1-Diffraction des Rayons X (DRX)	73
1.1.1 Principe de la méthode	74
1.1.2. La taille des cristallites	75
1.1.3. La déformation de la matrice	75
1.2. Analyse par le Microscope électronique à balayage (M.E.B)	76
1.2.1. Principe de la méthode	76
VI.2.2. Analyse spectroscopiques	78
2.1. Analyse par le Spectroscopie infrarouge	78
2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	78
2.2. Analyse par le Spectroscopie UV visible	79

2.2. 1. Le principe du spectrophotomètre	80
2.3-Analyse par la photo luminescence (P L)	81
2.3.1. Définition et principe	82
2.3.2. Description du spectromètre	82
2.3.3 Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence.....	85
Références chapitre VI	87
Chapitre V	90
V.1- Caractérisation des nanopoudres de TiO ₂ anatase traité par les micro-ondes dans un milieu basique (NaOH)	91
V.1. 1. Caractérisation par diffraction des Rayon X	91
V.1.2. Caractérisation morphologique	93
V.1.3. Caractérisation spectroscopiques	94
V.1.3.1. Caractérisation par spectrométrie infrarouge	94
V.1.3.2. Analyse des spectres UV-Visibles	95
V.1.3.3-Analyse des spectres de Photoluminescence	97
V. 2- Caractérisation des nanopoudres de TiO ₂ élaborés à différents temps d'irradiation et différents concentrations de précurseur	98
V.2.1-Caractérisation structurale	98
V.2.2.Caractérisation morphologique	100
V.2.3-Caractérisation spectroscopique	101
V.2.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge	101
V.2.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible	103
V.3- Caractérisation des échantillons de TiO ₂ traité en milieu basique (NaOH) (hydrothermale conventionnelle)	105
V.3.1-Caractérisation structurale	105
V.3.2. Caractérisation morphologique	106
V.3.3-Caractérisation spectroscopique	107
V.3.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge	107
V.3.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible	108
V.4- Caractérisation des nanopoudres TiO ₂ dopées par l'étain (Sn)	110
V.4.1-Caractérisation structurale	110
V.4. 2- caractérisation morphologique	111
V.4.3-Caractérisation spectroscopique	112
V.4.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge	112

V.4.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible	113
V.5-Caractérisation des nanopoudres élaborées par la voie sol gel dopé par Fe ³⁺	115
V.5.1-Caractérisation structurale	115
V.5. 2-caractérisation morphologique	117
V.5.3-Caractérisation spectroscopique	119
V.5.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge	119
V.5.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible	120
V.5.3.3-Analyse par la Photoluminescence	123
V.6-Etude comparative entre les différents résultats obtenus	124
V.6.1-La taille des grains des nanopoudres de TiO ₂	124
V.6.2-La déformation de la matrice des nanopoudres de TiO ₂	129
V.6.3-Caractérisation par microscopie électronique à balayage	130
V.6.4-Analyse des spectres (IR)	131
V.6.5-Analyse des spectres UV-visible	131
Références chapitre V	133
Conclusion général	138
Table des figures	
Liste des tableaux	



Introduction Générale

A

l'échelle nanométrique, les propriétés physiques et chimiques des matériaux présentent des modifications parfois spectaculaires comparées à celles des matériaux dits à gros grains.

Les oxydes métalliques de structure unidimensionnelle, faciles à intégrer dans les processus de fabrication électronique, suscitent un grand intérêt pour leurs propriétés catalytiques ainsi que pour la conception des nanocapteurs. Les propriétés physiques remarquables de ces types de matériaux unidimensionnels sont à corrélérer essentiellement à leurs morphologies nanostructurées.

Les nanopoudres d'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à ses propriétés spécifiques. Les nanopoudres d'oxyde de titane peuvent être réalisées par différentes techniques (sol-gel, hydrothermale, solvothermale, La méthode de précipitation, ...). Le procédé sol-gel est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration des nanopoudres plus simple et plus performante en termes de qualité de la poudre. Le processus hydrothermal met en jeu une réaction hétérogène qui requiert la présence de solvants aqueux sous haute pression et à haute température pour la dissolution et la recristallisation de matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires [1].

L'incorporation des impuretés dans la matrice de TiO_2 fait l'objet d'un nombre important de recherche, dont le but est d'améliorer les différentes propriétés de ce matériau. Plusieurs études ont été consacrées au dopage des nanopoudres de TiO_2 obtenues par le procédé sol-gel et solvothermale. Elles montrent que le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant et ceci même pour des dopages élevés. La présence des impuretés dans une matrice peut stabiliser, améliorer ou modifier les différentes propriétés d'un matériau. Généralement, les nanopoudres de TiO_2 dopées laissent espérer d'importants gains de performances, ainsi que de nouvelles applications, car l'effet de taille des dopants (nanocristaux, nanoparticules) modifie fortement les différentes propriétés du TiO_2 [2, 3].

La méthode hydrothermale assistée par la micro-onde est une technique récente pour préparer nanocristaux de TiO_2 avec temps de réaction courts. Les principaux avantages du processus hydrothermal assisté par les micro-ondes (MH) sont : chauffage rapide, la cinétique de cristallisation extrêmement rapides, économisations d'énergie.

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 des précurseurs en solution. Il permet de réaliser des poudres constituées d'empilements des nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales.

Les objectifs assignés à ce travail sont multiples. Il s'agit en premier lieu de synthétiser des nanopoudres de TiO_2 par la technique hydrothermale assisté par les micro-ondes ensuite ces poudres sont traité dans un milieu alcalin de NaOH afin de modifier leurs morphologies. En deuxième lieu nous varions la concentration initiale du précurseur et le temps d'irradiation par les micro-ondes pour obtenus des nanoparticules avec un faible taille de grains dans un courte temps de réaction (minimisation de la consommation d'énergie). Après l'élaboration des échantillons ont choisi le meilleur échantillon pour étudier l'influence de la température de traitement hydrothermale sur les caractéristiques structurales et optiques des nanopoudres traité dans un milieu de NaOH (15 M). Dans le dernier partie nous étudions l'effet de dopage sur les caractéristiques de nos échantillons par les deux technique (hydrothermale et sol gel).

En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale cette thèse est composée de cinq chapitres :

Le premier chapitre est constitué d'une étude bibliographique sur le dioxyde de titane TiO_2 .

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les différentes définitions des nanomatériaux et des oxydes métalliques et les mécanismes de nucléations et croissances. Après nous exposons une synthèse bibliographique sur l'élaboration des nanopoudres de TiO_2

Le troisième chapitre qui contient les différentes techniques d'élaboration des nanopoudres et en plus de détaille la technique solvothermale, hydrothermale et sol gel.

Le quatrième chapitre est composé de deux parties, en premier lieu, nous présentons le protocole expérimental de nos échantillons, le deuxième lieu qui contient les différentes techniques de caractérisation des nanopoudres.

Dans le cinquième chapitre nous exposons et discutons, en détail, tous les résultats obtenus.



Chapitre I

Le dioxyde de titane

Dans ce chapitre nous donnerons une synthèse bibliographique sur les propriétés et les applications du dioxyde de titane (TiO_2). Le TiO_2 est largement utilisé dans les empilements pour son indice de réfraction élevé et son excellente transmittance optique. Le TiO_2 existe dans trois structures cristallines : rutile, anatase et brookite. La structure rutile est thermodynamiquement la plus stable [1].

Le dioxyde de titane est préparé généralement sous forme des couches minces ou des poudres par différentes voies parmi lesquelles la voie solvothermale et la voie sol gel qui offre plusieurs avantages et pour laquelle nous avons opté pour la fabrication de nos nanopoudres.

I- Le dioxyde de titane (TiO_2)

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme additif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [2].

Dans les derniers temps, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches antireflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [3].

I-1- Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO_2

I-1- 1- Structures cristallines

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (tableau I-1). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase \rightarrow rutile à lieu à une température > 623 K [4], la transition a lieu suivant un processus de nucléation et croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [5].

Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 atomes d'oxygène, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets.

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O^{2-} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement.

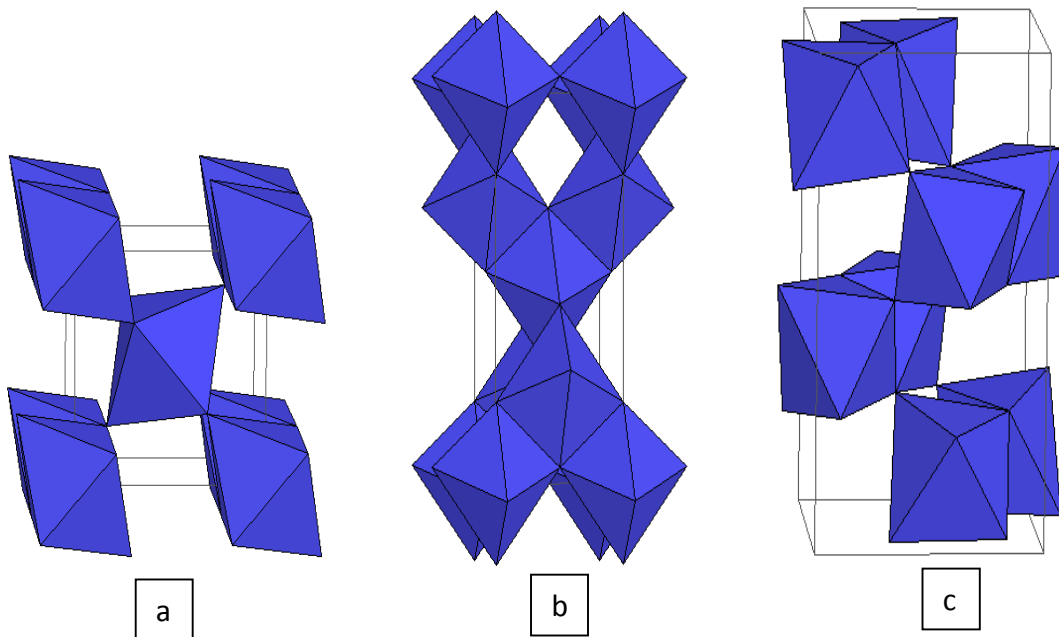


Figure I-1 : Structure cristalline de l'oxyde de titane : (a) la phase rutile. (b) la phase anatase et (c) la phase brookite [6].

Tableau I-1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [7].

phase	rutile	anatase	brookite
Système	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique P _{bca}
symétrie	D _{4h} ¹⁴	D _{4h} ¹⁹	D _{2h} ²⁵
Nombre de TiO2 par la maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å°)	a= 4.594 b= 2.958	a=3.785 b=9.514	a=9.184 b=5.447
Rayons atomique (Å°)	r (Ti ⁴⁺)=0.605 r (O ₂ ⁻)=1.36	r (Ti ⁴⁺)=0.605 r (O ₂ ⁻)=1.36	r (Ti ⁴⁺)=0.605 r (O ₂ ⁻)=1.36
d (Ti⁴⁺-O₂) (Å°)	1.95-1.99	1.93- 1.98	1.86- 2.04
coordinance	[Ti ⁴⁺]=6	[Ti ⁴⁺]=6	[Ti ⁴⁺]=6
compacité	0.705	0.645	0.655
Masse volumique (g.cm⁻³)	4.24	3.89	4.12
Dureté (Mohs)	6- 6.5	5.5- 6.0	5.5- 6.0
Indice de réfraction	2.61- 2.89	2.48- 2.56	2.58-2.70
Enthalpie de formation Δ_fH° (298.15K)(KJ.mol⁻¹.K⁻¹)	-944.50±0.96	-939.27±1.26	-941.00
Entropies de formation Δ_fS° (298.15K)(KJ.mol⁻¹.K⁻¹)	50.37± 0.21	49.95±0.42	-

I-1- 2- Influence de la taille des cristallites sur la transformation de phase anatase- rutile

La transition de phase peut être affectée par plusieurs facteurs comme la présence d'impuretés, la taille des grains, la présence de gaz réactifs ou la méthode de synthèse [8 -10]. Il est établi que la transition de phase commence aux joints des grains. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important.

Kim et al [11] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase– rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse.

Gribb et al [12] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible. Basée sur la différence d'énergie de surface entre anatase et rutile, la nucléation du rutile peut atteindre une limite (barrière) thermodynamique. A basse température, l'anatase se forme lorsque la taille des germes est inférieure à 14 nm car il n'y a pas de force motrice pour les convertir en rutile. L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise (limite cinétique). Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des poudres constitués entièrement de rutile.

I-1- 3- Influence du dopage sur les propriétés des poudres de TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont : la méthode de synthèse, la concentration et la nature du dopant, le traitement thermique.

Les impuretés dans les poudres de TiO₂ peuvent jouer un rôle bénéfique sur l'activité photocatalytique, quand leur concentration est maîtrisée. L'activité photocatalytique des poudres de TiO₂ élaborées par la technique sol-gel et dopées par des cations de valence faible, Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺² et élevée, Mo⁺⁵, Nb⁺⁵, W⁺⁶, pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂.

I-1- 4- Propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I-2), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [13].

Tableau I-2 : Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 [14]

Indice de réfraction	rutile	anatase	brookite
	2.61- 2.89	2.48- 2.56	2.58- 2.70

I-1- 5-Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite (band-gap) de 3,23 eV (384nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm) [15]. Le TiO_2 est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [16, 17], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [14, 18].

I-1- 6- Récapitulatif des caractéristiques d'anatase et du rutile

Le tableau ci-dessous qui présente la comparaison entre les principales caractéristiques des deux phases (anatase et rutile) de TiO_2 .

Tableau I.3 : Caractéristiques des phases anatase – rutile [6].

Anatase Métastable thermodynamiquement*	Rutile Stable thermodynamiquement*
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

*conditions standard (1 bar, 0°C)

I-1- 7- Diagramme d'équilibre titane – oxygène

La structure rutile peut exister à toute température inférieure à 1870°C qui est la température de fusion de TiO_2 . Cependant, la structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C , suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700°C à savoir le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO_2 .

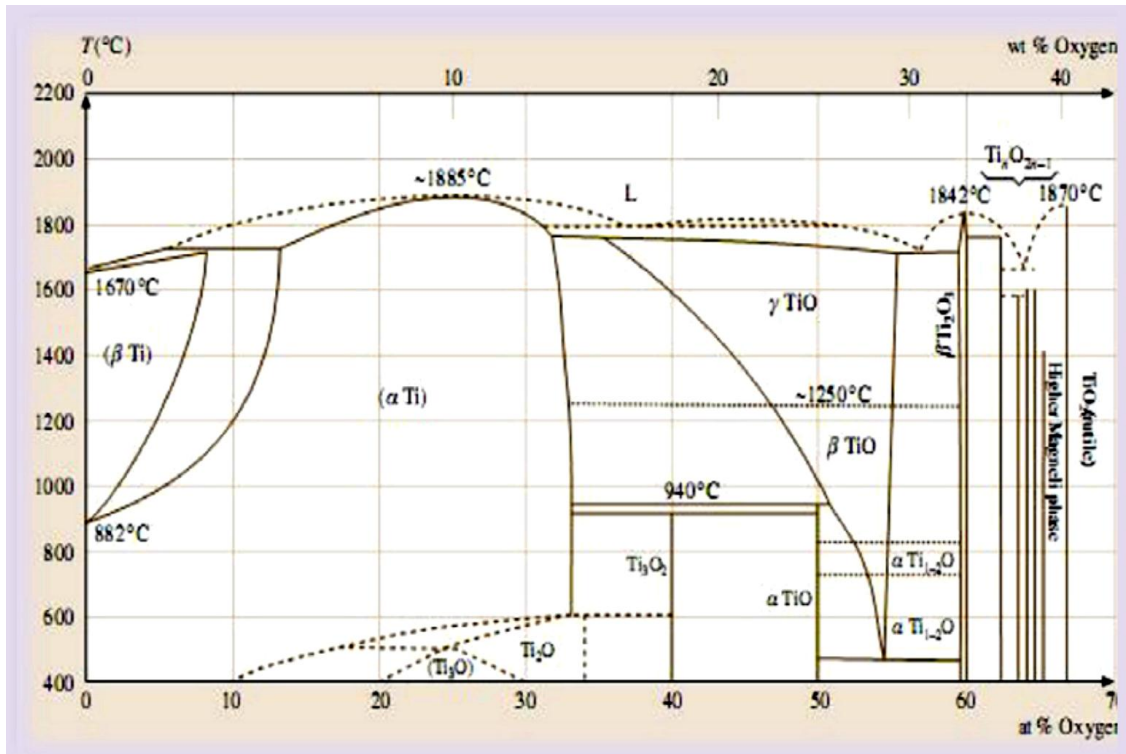


Figure I-2 : Le diagramme d'équilibre titane –oxygène [19].

I-2- Les applications du dioxyde de titane

Le TiO_2 est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, revêtements pour la protection contre la corrosion [20,21], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel [22] et en matériaux photochromiques [23- 29], en plus on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photocatalyse, avec des approches innovantes et originales.

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [30]. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient [30]. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et son non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie [31-37].

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique [38, 39]. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la

bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutil (3eV, 411 nm) [40, 41] et la position de la bande de valence permet la formation des trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [42]. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.



Références

Chapitre I

- [1] Yamin LEPRINCE-WANG, *Élaboration et caractérisation des matériaux à l'échelle micro- et nanométrique*, Mémoire présenté pour obtenir l'Habilitation à Diriger des Recherches, université de marne la vallée, (2003).
- [2] Goudjil Tawous, *Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque*, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [3] Yasuhiro Shimizu, Takeo Hyodo, Makoto Egashira, *Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application*, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 1389.
- [4] H. Zhang, J.F. Banfield, *Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles*, Geochemical Transactions 4(2003) 20.
- [5] Mohamed Cherif Benachour, *Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs*, mémoire magister, Université Mentouri- Constantine, (2011).
- [6] Christos Sarantopoulos, *photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux*, Thèse de doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [7] Hanane Bensouyad, *Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructures d'oxyde de titane (TiO₂) dopées et non dopées avec le ZrO₂ et le ZnO₂, obtenus par voie sol-gel*, Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2011).
- [8] H. Zhang, J. F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂*, J. Phys. Chem B, 104 (2000)3481.
- [9] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, *Effect of SiO₂ Addition on the Anatase-to-Rutile Phase Transition* J. Am. Ceram. Soc, 84(2001)1591.
- [10] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation*, Materials Research, 15(2000)437.
- [11] C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B.-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D.-H. Yoo, K.-S. Hong, J.-H. Park, H. S. Lee, *Synthesis and particle size effect on the phase transformation of nanocrystalline TiO₂* Materials Science and Engineering C, 27 (2007)1343.
- [12] J. F. B. Amy A. Gribb, *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂*. Am. Mineral, 82(1997)717.
- [13] Rabah AZOUANI, *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*, Thèse de doctorat, université Paris, (2009).

- [14] H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukhedaden, Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel, *Afrique Science*, 10(1) (2014) 10.
- [15] Dianlu Jiang, Studies of photocatalytic processer at nanoporous TiO₂ film electrodes by photoelectrochemical techniques and development of a novel methodology for rapid determination of chemical oxygen demand, Thèse de doctorat, université Griffith, (2004).
- [16] Hoffmann M.R., Martin S.T, Choi W, Bahnemann D.W, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev*, 95(1995) 69.
- [17] K. Rajeshwar, photoelectrochemistry and the environment, *Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 1067.
- [18] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature*, 395(1998) 583.
- [19] Florence Bosc, synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de TiO₂ anatase, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2004).
- [20] P. Ngaotrakanwivat, T. Tatsuma, Saitoh., Y. Ohko, A. Fujishima, Charge-discharge behavior of TiO₂-WO₃ photocatalysis systems with energy storage ability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(2003)3234.
- [21] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, A. Fujishima, Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO₂ coating for type 304 stainless steel, *Electrochem. Soc*, 148(2001)24.
- [22] B. O'regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353(1991)737.
- [23] K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, TiO₂ films loaded with silver nanoparticles: control of multicolor photochromic behavior, *Am. Chem. Soc*, 126(2004)3664.
- [24] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, Multicolor photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles. *Nature Mater*, 2(2003) 29.
- [25] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238(1972)37.
- [26] Herrmann, J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis. Today*, 53(1999)115.
- [27] Hoffmann, M.R, Martin, S.T, Choi, W, and Bahnemann, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev*, 95(1995) 69.

- [28] N. Serpone, D. Lawless, E. Pellizze, E. Pelizzetti, Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor, *The Journal of Physical Chemistry B*, 99(1995)16646.
- [29] Rajeshwar, K., Photoelectrochemistry and the environment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25(1995)1067.
- [30] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic Systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(1999)89.
- [31] B. Kraeutler, A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid - new Kolbe reaction pathway, *J. Am. Chem. Soc.*, 100(1978) 2239.
- [32] B. Kraeutler, A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes, *Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5985.
- [33] M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. P. Verneker, J. DuBow, J. Photosynthetic production of H₂ and H₂O₂ on semiconducting oxide grains in aqueous solutions. *Phys. Chem*, 84 (1980)1987.
- [34] Y. Ku, R.-M. Leu, K.-C. Lee, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Wat. Res*, 30 (1996) 2569.
- [35] M. Maeda, T. Watanabe, Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 9309.
- [36] Shindler, K.-M. & Kunst, M. Charge-carrier dynamics in TiO₂ powders. *J. Phys. Chem*, 94(1990) 8222.
- [37] A. V. Vorontsov, A. A. Altynnikov, E. N. Savinov, E. N. Kurkin, Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 144 (2001)193.
- [38] Temga TEMGA, mouvement et piégeage des charges électriques dans un matériau non-conducteur anisotrope : application au rutile (TiO₂), *Ecole Doctorale matériaux*, (2004).
- [39] X. Jingjing, A. Yanhui, F. Degang, Y. Chunwei, A simple route for the preparation of Eu, N-codoped TiO₂ nanoparticles with enhanced visible light-induced photocatalytic activity, *Colloid and Interface Science*, 328 (2008) 447.
- [40] M. Paulose, G. K. Mor, O.K. Varghese, K. Shankar, C.A. Grimes, Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 178 (2006) 8.
- [41] A. Danion, développement d'un réacteur à base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau, thèse doctorat, université de Lyon, (2004).

[42] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2011.



Chapitre II

Les nanomatériaux

Le nanomonde provoque depuis quelques années un véritable engouement chez les chercheurs, dans les entreprises, et même, de plus en plus, dans le grand public. Le terme nano est un préfixe, employé pour désigner une taille extrêmement petite. Les effets des structures à l'échelle nanométrique (1 nanomètre = 1 nm = 10^{-9} m) dans les matériaux sont connus depuis longtemps. On sait qu'à cette échelle, les matériaux présentent des nouvelles propriétés et des nouvelles fonctions qui débouchent d'ores et déjà sur des applications innovantes.

les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir de procédés permettant de structurer de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques comprises approximativement entre 1 et 100 nanomètres. Les nanotechnologies se caractérisent souvent par la mise en œuvre au sein des dispositifs des nouvelles lois de comportement qui émergent et dominent le fonctionnement de l'objet produit [1].

Nanosciences et nanotechnologies s'intéressent donc à la même échelle, et par conséquent développent et partagent des outils communs. Elles n'en ont pas moins des finalités distinctes. Les nanosciences requièrent la manipulation et le contrôle de la matière éventuellement jusqu'au niveau atomique et élaborent des objets de laboratoire permettant la mise en évidence et l'étude de phénomènes nouveaux. Les nanotechnologies visent à formaliser des concepts et des savoir-faire permettant d'élaborer des matériaux ou des systèmes dont la fonctionnalité répond à un besoin particulier, en vue d'une application identifiée [2].

Le terme "nanotechnologies" recouvre donc les activités de conception, de fabrication et d'utilisation de structures d'une dimension inférieure à 100 nanomètres. Leur mise en œuvre nécessite le développement de matériaux spécifiques très variés selon les applications visées [2, 3].

II.1-définition

II.1.1-Les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont constitués des structures élémentaires dont au moins une des

dimensions est comprise typiquement, mais non exclusivement, entre 1 et 100 nanomètres (nm). Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers, utilisés notamment pour des nouvelles applications technologiques.

Les propriétés des nanomatériaux varient notamment selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface, ou encore la forme du nano-objet considéré. De plus, chaque nanomatériau peut être doté d'une réactivité ou d'un comportement différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient [3, 4].

II.1.2-Les nano-objets

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ; ou tubes, des couches minces ou des constituants structurels. Ils sont utilisés soit en tant que tels soit en vue d'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits [3] :

❖ Les matériaux nanorenforcés

Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple [3].

❖ Les matériaux nanostructurés en surface

Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel) [3].

❖ Les matériaux nanostructurés en volume

Les nano-objets peuvent également être les éléments des matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient des propriétés physiques particulières [3].

On peut classer les nanomatériaux selon leur dimensionnalité [5].

II.1.3-Nanomatériaux 0 D

Matériaux sous forme des agrégats, nanoparticules, cristallites quantiques, nanocristaux, nanophases, poudres ultrafines, milieux hautement dispersés...

II.1.4- Nanomatériaux 1 D

Matériaux sous forme de nanotubes, nanofibres...

II.1.5- Nanomatériaux 2 D

Matériaux sous forme de couche mince, revêtements et membranes submicroniques nanostructurées, nano-argiles exfoliées (nanoclays),...

II.1.6- Nanomatériaux 3 D

Matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures, revêtements et membranes épaisses nanostructures, solides nanoorganisés, nanocéramiques, nanocomposites...

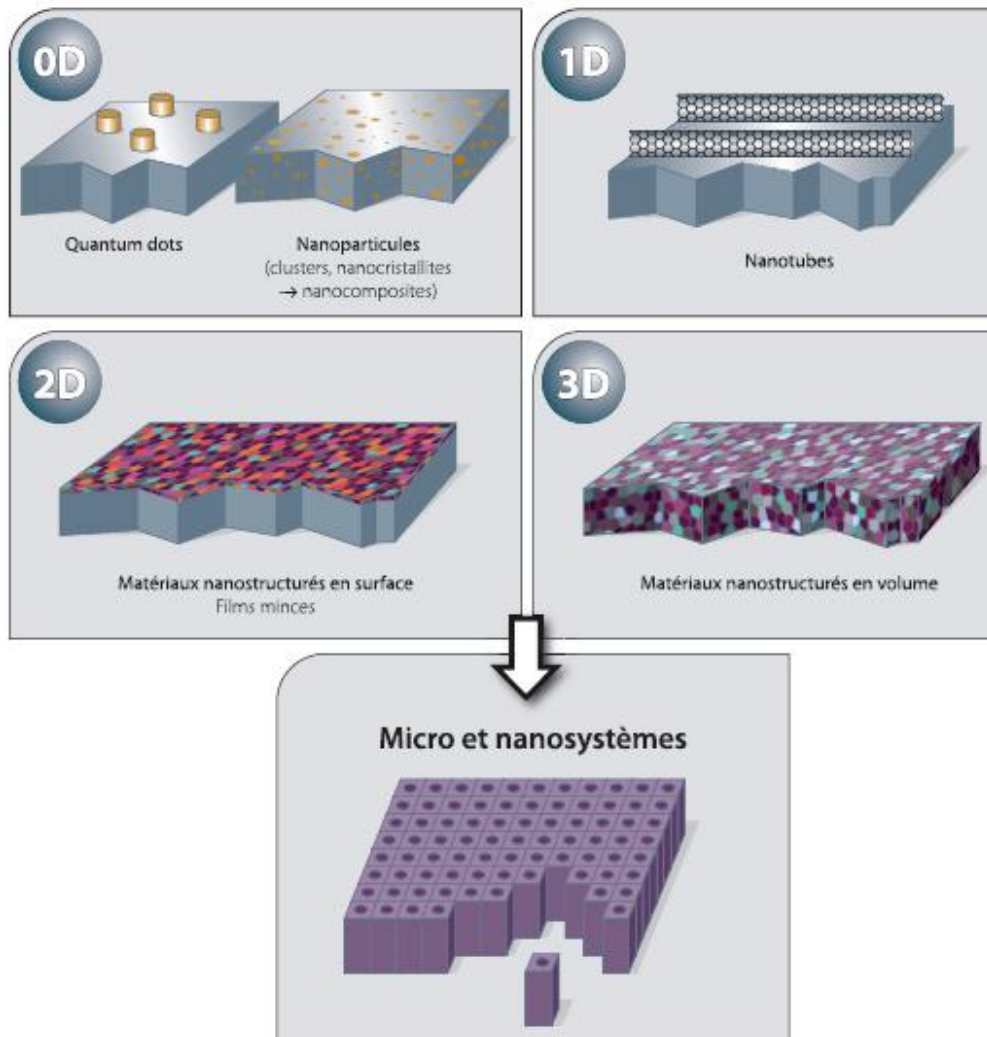


Figure II.1- figure présente les différentes formes des nanomatériaux [5].

II.2-les propriétés des nanomatériaux

Les particules dans le domaine nanométrique présentent des propriétés qui peuvent être radicalement différentes de celles des matériaux massifs. Deux effets sont à l'origine de cette différence. Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface et Le deuxième effet lié à la réduction de taille est dû au petit volume de matière. Pour les particules nanométriques, comme elles sont constituées de peu d'atomes, elles présentent des taux de surface élevés par rapport au volume. Ce taux peut atteindre jusqu'à 50% des atomes pour les particules métalliques de 2 nm. Avec des contraintes énergétiques différentes, il en résulte des changements dans leurs propriétés structurales [1].

II.2.1. Propriétés structurales et morphologiques

A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominent et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de la taille et la forme des nanoparticules. En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux [6], la raison principale étant le rôle joué par la surface. En effet, les forces d'interaction entre les atomes sont différentes des forces en volumes, ce qui affecte la cohésion des particules.

II. 2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des solides, en général, traduisent leur réaction à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques : compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, électriques, magnétiques, ...etc. A l'échelle atomique, les propriétés mécaniques sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaison qui interviennent entre les molécules ou les atomes constitutifs d'un solide. La plupart des propriétés des nanomatériaux dépendent des particularités de leur structure atomique [7-11]. L'élaboration de la théorie des imperfections, en particulier la théorie des dislocations, est devenue incontournable dans le développement de la théorie physique de la résistance des nanomatériaux [12]. Il s'est avéré que la résistance mécanique dépend surtout des dislocations et que les faibles perturbations de la disposition des atomes du réseau cristallin modifient brusquement une propriété structurale aussi sensible à la déformation plastique que la résistance.

Expérimentalement, la limite élastique des matériaux cristallins dépend de la taille des grains, cette dépendance est gouvernée par la loi empirique de Hall-Petch [13] qui ont décrit le phénomène comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains, qui constituent un obstacle à leur propagation : des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin. Cette croissance de la limite élastique, quand la taille du grain décroît, s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de fusion de la transition fragile-ductile. Par exemple les matériaux nanophases présentent une dureté et une limite élastique inversement proportionnelle à la taille des grains (la dureté du cuivre nanophase dont les grains de 70 nm de taille est 5 fois supérieure à celle des

échantillons à 50 μm de taille [14], et la limite élastique du palladium nanophase de même taille des grains ($\approx 70\text{ nm}$) est aussi 5 fois plus grande que celle du même massif ($\approx 100\text{ nm}$) [15, 16], et la même chose peut être dite pour la ductilité.

II.2.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques

Dans l'état cristallin, les positions des atomes, selon la sollicitation externe, ne sont pas rigoureusement fixes. L'agitation thermique conduit à une vibration coordonnée des atomes autour de leur position d'équilibre. Lorsque l'on atteint la température de fusion, les mouvements deviennent désordonnés et un changement de phase apparaît. On sait depuis les travaux de Pawlov [17], en 1909, que la température de fusion diminue avec la taille des particules. Un effet très intéressant est celui de la diminution de la température de fusion avec la diminution de la taille.

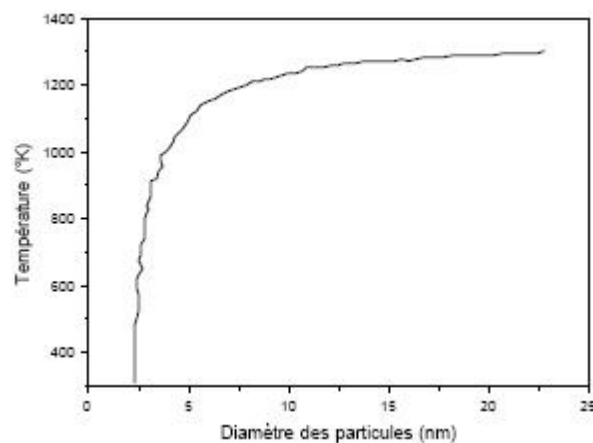


Figure II.2- Variation de la température de fusion des cristallites d'or en fonction de la taille [15]

II.2.4. Propriétés électriques et électroniques

Les propriétés électroniques des nanocristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux excitateur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule [18].

Les nanomatériaux possèdent une grande densité de défauts de structure (défauts ponctuels, joints de grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique,

électronique et influence les propriétés de transport de ces matériaux : la conductivité électrique et la diffusion atomique [19].

II.2.5. Propriétés optiques

Plusieurs propriétés optiques principales et essentielles ont été mises en évidence :

- Une absorption supplémentaire a été observée dans le visible ou le proche infrarouge associée aux particules métalliques.
- Une absorption anormale dans l'infrarouge lointain.
- Comportement critique des propriétés optiques [20, 21].
- Une augmentation de la bande interdite des nanopoudres avec la diminution de la taille grains.

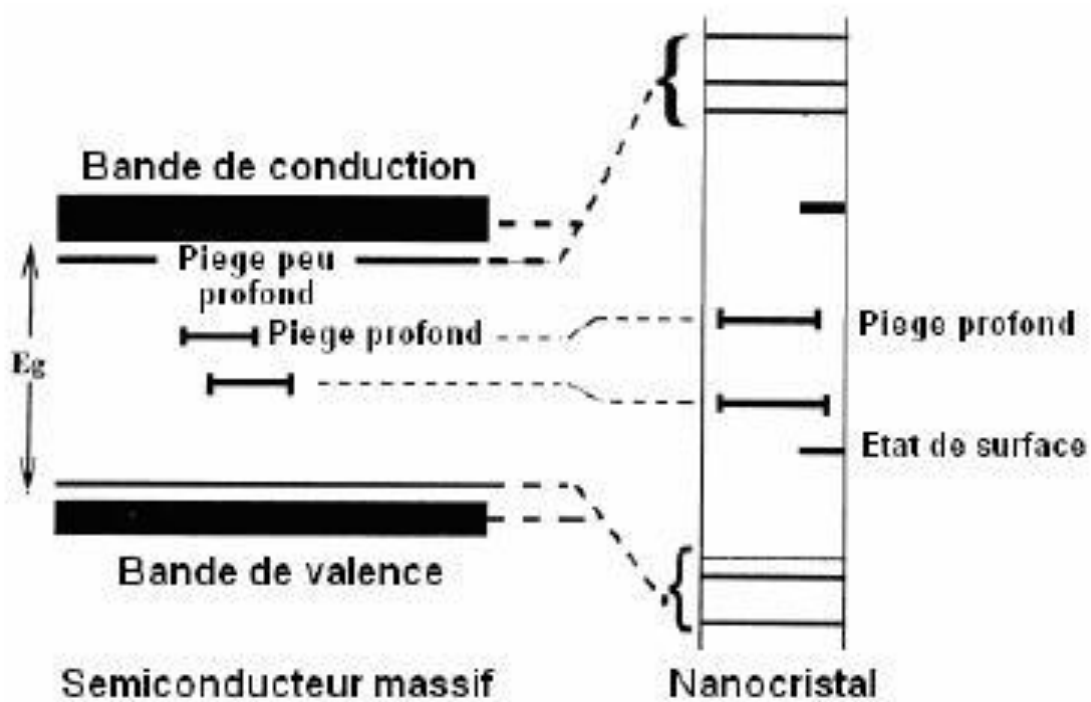


Figure II.3- Diagramme des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et un Semi-conducteur nanocristallin [22]

II.3-Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques de structure unidimensionnelle, faciles à intégrer dans les processus de fabrication électronique, suscitent un grand intérêt pour leurs propriétés catalytiques ainsi que pour la conception des nanocapteurs. Les propriétés physiques remarquables de ces types des matériaux unidimensionnels sont à corrélérer essentiellement à leurs morphologies nanostructurées. Depuis la découverte des nanotubes de carbone par Ijima en 1991 [23], la structure unidimensionnelle telle que celle des nanotubes, fait l'objet de recherches portant sur les techniques de synthèse et de caractérisation de ces derniers, ce type de nanostructure étant largement utilisé dans le domaine de l'électronique, de l'optique, et de la conversion d'énergie. Le dioxyde de titane nanotubulaire est considéré comme une nanostructure bien plus intéressante que TiO_2 sous forme massive ou nanoparticule [24]. Les nanotubes de TiO_2 sont censés permettre une séparation efficace des paires électron-trous photogénérés améliorant ainsi le rendement de conversion de l'énergie solaire pour des applications photovoltaïques ou photo-catalytiques. En outre on peut envisager de combler le vide intérieur des tubes, par des espèces différentes (minérales, organiques, métalliques, magnétiques ...) pour améliorer ou pour modifier [23] certaines propriétés de TiO_2 .

II.4-Le mécanisme de Nucléation et de Croissance

Il s'agit d'un processus très complexe par les nombreux paramètres susceptibles d'intervenir, actuellement, il est difficile, voire impossible de prédire la taille, la distribution et la forme des particules synthétisées dans des conditions données. L'expérimentateur est donc obligé de passer par une phase fastidieuse de balayage des différents paramètres. On peut toutefois présenter les bases de la nucléation/croissance [1].

La formation des particules solides à partir d'une phase liquide se réalise en diverses circonstances :

- ❖ précipitation d'une solution sursaturée.
- ❖ précipitation résultant de la réaction entre des espèces chimiques en solution.
- ❖ cristallisation par refroidissement.

La précipitation/cristallisation des particules solides en solution sursaturée se déroule en deux étapes distinctes : la nucléation et la croissance.

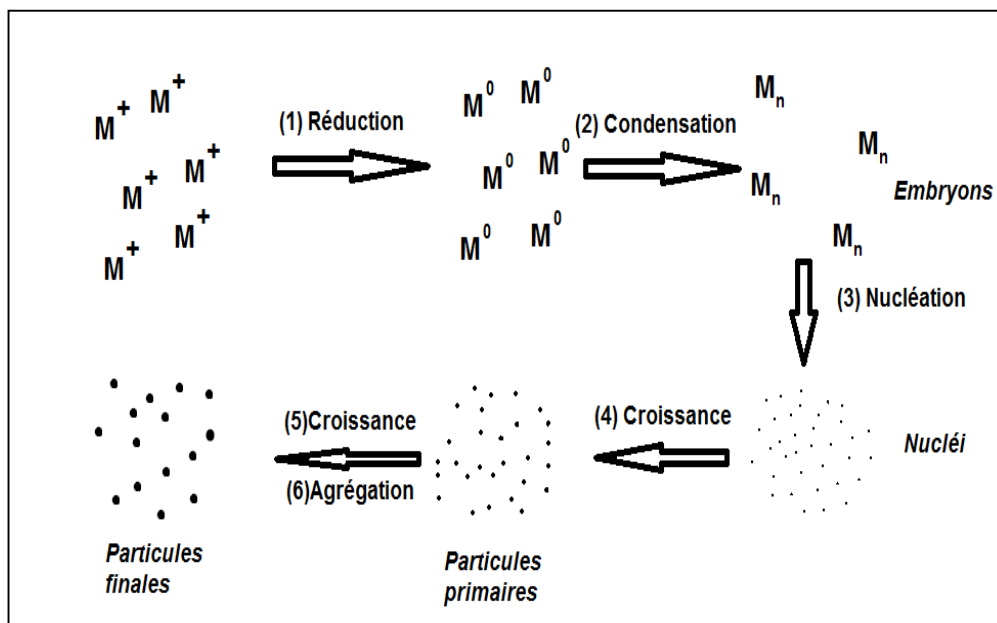


Figure II.4 : Méthode de synthèse par voie chimique des nanoparticules métalliques [25].

II.4.1-La nucléation

La nucléation consiste la formation des germes (ou nucléis), particules solides élémentaires, à partir du monomère dissous. Cette étape constitue le changement de phase entre espèces dissoutes et phase solide [1, 26].

II.4.1.1-nucléation homogène

Lorsque les germes se forment spontanément dans la solution [1, 26].

II.4.1.2-nucléation hétérogène

Quant au contraire ils se forment au contact d'impuretés présentes dans la solution, ou des parois du réacteur. Les germes doivent atteindre une certaine taille critique pour qu'ils puissent donner lieu à une croissance [1, 26].

II.4.2-La croissance

Lorsque les germes ont atteint leur taille critique la phase croissance peut avoir lieu. Celle-ci peut procéder soit par addition successive d'entités dissoutes, les articles formées

sont alors appelées particules primaires, soit par agrégation des particules primaires pour donner des particules secondaires [1, 26].

Le taux de croissance peut être limité par la diffusion du soluté à la surface du cristal ou par l'intégration des particules dans le réseau cristallin. Ainsi, les dépendances en taille du taux de croissance peuvent résulter des différences dans les transferts de masse solution-particule en fonction de la taille des particules [27].

II.5-Influence des différents modes de croissances

Si la séparation des étapes de nucléation et de croissance apparaît comme une condition nécessaire pour obtenir des particules mono-dispersées, elle peut ne pas être suffisante. Il est courant d'observer une poudre finale composée des particules secondaires de formes mal définies et de tailles très diverses, résultant d'une agglomération des particules primaires au cours de la croissance. L'autre paramètre qui a un effet sur la morphologie et la dispersion de taille des particules est le mode de croissance des particules, c'est à-dire :

- la croissance par addition successive d'entités dissoutes.
- la croissance par agrégation des particules primaires [28].

II.6-Agglomération

Les agglomérats sont des ensembles de deux particules, ou plus, fortement liées par des liaisons cristallines, ou faiblement liées par des forces de Van der Waals, par exemple. Des agrégats peuvent être amenés à s'agglomérer, voire même à coalescer. Dans ce dernier cas, la fusion des particules entre-elles conduit à la perte de leur individualité. La coalescence des particules empêche donc la redispersion de ces dernières par dés agglomération. L'agglomération est un phénomène très important intervenant au cours des réactions de cristallisation, et cela d'autant plus lorsque les particules formées sont de très petites tailles et plutôt insolubles [26, 29].

Pour obtenir des agglomérats ou agrégats, les particules ou cristaux doivent se rencontrer et rester suffisamment longtemps en contact pour permettre leur adhésion. Les paramètres clés sont l'hydrodynamique du système (mélange, turbulence locale), la nature du solvant (viscosité, masse volumique), la température, la taille et la forme des cristaux ou particules, la densité des cristaux dans la suspension, la sursaturation et la vitesse de croissance, et les forces de cohésion.

La cinétique d'agglomération sera d'autant plus grande que :

- ❖ les cinétiques de cristallisation seront grandes.
- ❖ la sursaturation sera élevée.
- ❖ le milieu sera fortement agité [26].

II.7- La surface spécifique

II.7.1- Historique

Par définition, la surface spécifique (S_s) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g [27] :

$$S_s = \frac{A_s}{M} \left(m^2/g \right) \quad II.1$$

On peut éventuellement l'exprimer en surface par unité de volume, soit en $(m^2/m^3 = m^{-1})$ (Hillel, 1992), mais ceci est assez rare.

La surface spécifique déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols (Peter et Weber, 1985; et autres) et la capacité de rétention d'eau (Yukselen et Kaya, 2006) [27].

II.7.2- Facteurs influençant la valeur de la surface spécifique (S_s)

Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur les valeurs mesurées de S_s . La taille, la forme, la composition minéralogique et l'état de surface des grains sont identifiés dans la littérature comme les plus importantes (Bigham et al, 1978 ; Borggaard, 1982, Schulze et Schwertmann, 1984 ; Schwertmann et Kämpf, 1985 ; Feller et al, 1992, et autres). Ces facteurs sont détaillés ci- dessous :

Taille : Si on suppose que les grains sont sphériques et possèdent tous le même rayon (r), ils ont tous la même masse volumique ou densité (ρ). L'équation (II. 1) se réécrit alors de la façon suivante : [27]

$$S_{s(\text{sphériques})} = \frac{A_s}{M} = \frac{A_s}{V * \rho} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho} = \frac{3}{\rho * r} \quad \text{II.2}$$

Où : S_s est la surface spécifique ; A_s ; la surface totale ; M , l'unité de masse ; V , le volume ; ρ , la densité ; r , le rayon de particule. On a donc pour la surface spécifique :

$$S_{s(\text{sphériques})} = \frac{3}{\rho * r} \quad \text{II.3}$$

Par conséquent, l'équation (II. 2) montre que la surface spécifique (S_s) dépend de la plus petite dimension de la particule : Celle-là croît inversement avec la plus petite dimension de la particule. De plus, plus le rayon (r) est grand plus la surface spécifique (S_s) tendent vers zéro. La Figure II.3 illustre mieux ce comportement [27].

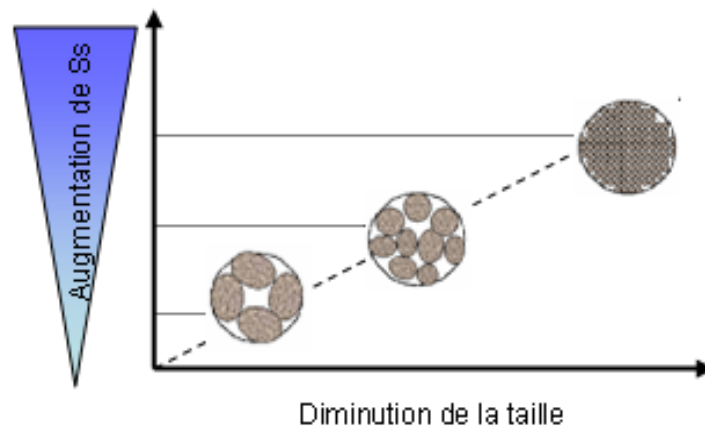


Figure II.5- Influence de la taille de la particule sur la surface spécifique [27].

Cependant, ce modèle est bien entendu simpliste puisque les grains sont en général ni sphériques, ni de même taille. Mais, en pratique, il doit être clair qu'un matériau composé de petites particules a en moyenne une surface spécifique (S_s) plus grande que celle d'un même matériau composé de grosses particules [27].

J. Jitputti et al [28] ont lancé un processus hydrothermale pour fabriquer des nanofeuilles de TiO_2 ; 0,3 g de TiO_2 poudre a été suspendu dans 60 ml de la solution d'ammoniaque (20 ml de la solution d'ammoniaque (28%), 40 ml d'eau distillée, le pH= 12).

La solution est placée dans un autoclave d'acier inoxydable et traitée à 60, 80, 100, et 120 C°, sous agitation pendant 12h et 24h, La poudre obtenue est ensuite lavée par l'eau distillée et l'éthanol.

Dans cette méthode, les facteurs critiques sont la température et le temps de traitement hydrothermal. On peut conclure que le long temps et la température la plus élevée deux facteurs nécessaires pour obtenir des nanofeuilles de TiO₂. La surface spécifique des poudres obtenues à 120C° (12h) est 350.7 m² g⁻¹(figure II.6).

Les nanofeuilles obtenues sont caractérisées par haute surface spécifique. L'échantillon préparé à 120 C° (12 h) a été traité à 500C° pour étudier l'effet de la température de recuit. Après le traitement thermique on observe une déformation de la structure des nanofeuilles (Fig. II.7), la surface spécifique des nanofeuilles obtenue est 31,7 m².g⁻¹, et l'épaisseur est plus de 15 nm (a été estimée par le MEB).

S. Pavasupree et al [29] ont utilisé le butoxyde de titane avec une même quantité d'acétylacetone [30-32]. La figure II.8 présente les images de MEB des échantillons synthétisés, la morphologie obtenue comme des fleurs composée des nanofeuilles. Les fleurs obtenues avaient un diamètre d'environ 500 nm à 2µm. La largeur des nanofeuilles est variée entre 50-100 nm et l'épaisseur de quelques nanomètres. La surface spécifique des nanopoudres obtenues était d'environ 180 m²/g.

Le mécanisme de la formation des nanotubes n'est pas très clair. Il est généralement admis que, dans des conditions alcalines, la transformation de poudres de TiO₂ polymorphe en structure nanotubulaire se fait par l'intermédiaire d'une étape de formation des nano feuillets et puis par l'assemblage et le sertissage de ces feuillets. C'est un processus de transformation de structure 3- à 2-D, puis à 1-D. En milieu alcalin, les différents précurseurs de TiO₂ peuvent former des structures en nanofeuillets.

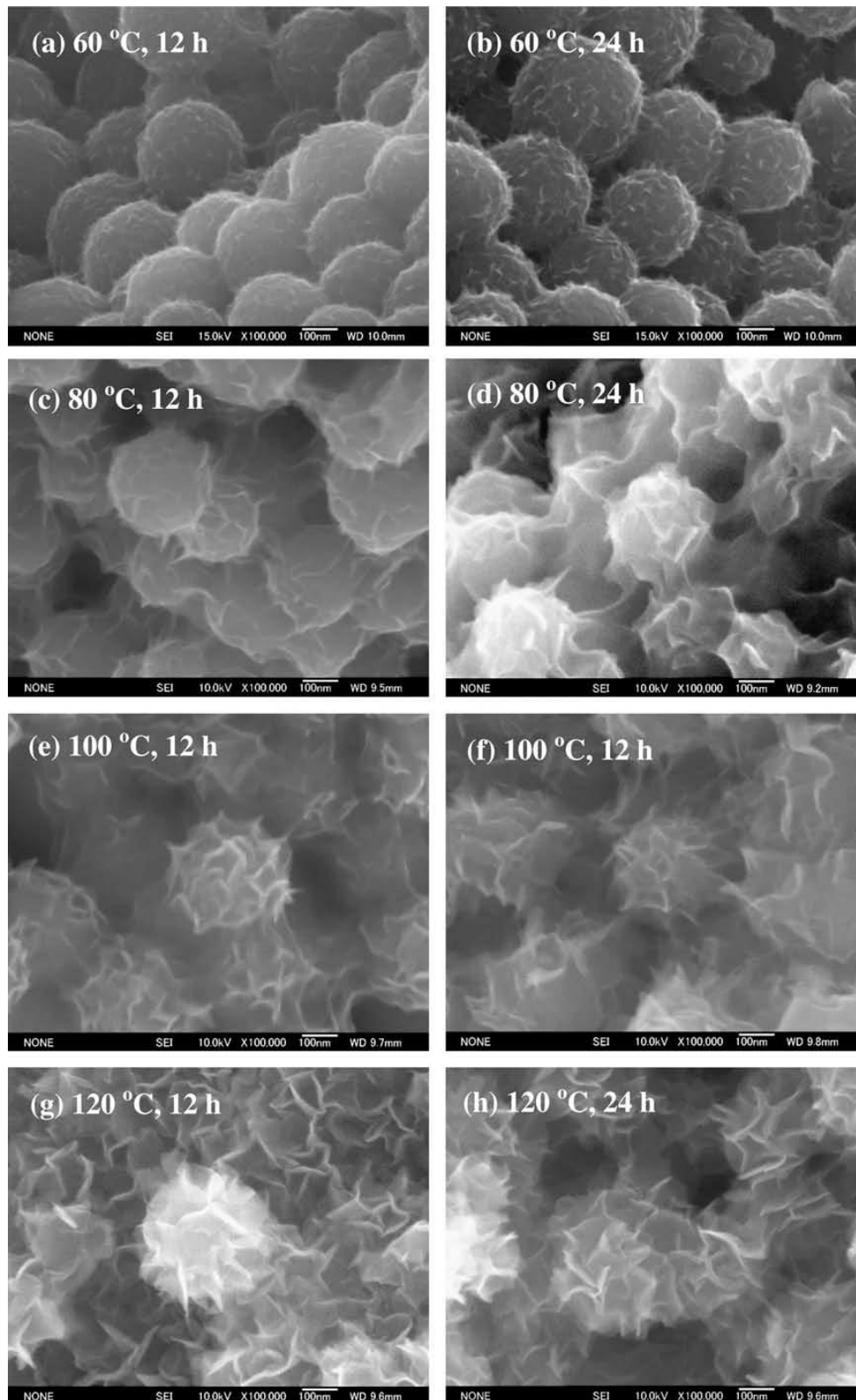


Figure II.6 : présente les images obtenus par le MEB des échantillons élaborés par la méthode hydrothermale à: (a) 60 C°, 12 h, (b) 60 C°, 24 h, (c) 80 C°, 12 h, (d) 80 C°, 24 h, (e) 100 C°, 12 h, (f) 100 C°, 24 h, (g) 120 C°,12 h, et (h) 120 C°, 24 h [29].

Yao [33] et Ma [34] ont confirmé l'existence des structures de type « spirale » par le microscope électronique à transmittance (MET). Il semble donc qu'en pratique, la formation des nanotubes est difficile.

La méthode hydrothermale est facile à mettre en œuvre et peut conduire à la morphologie des nanotubes.

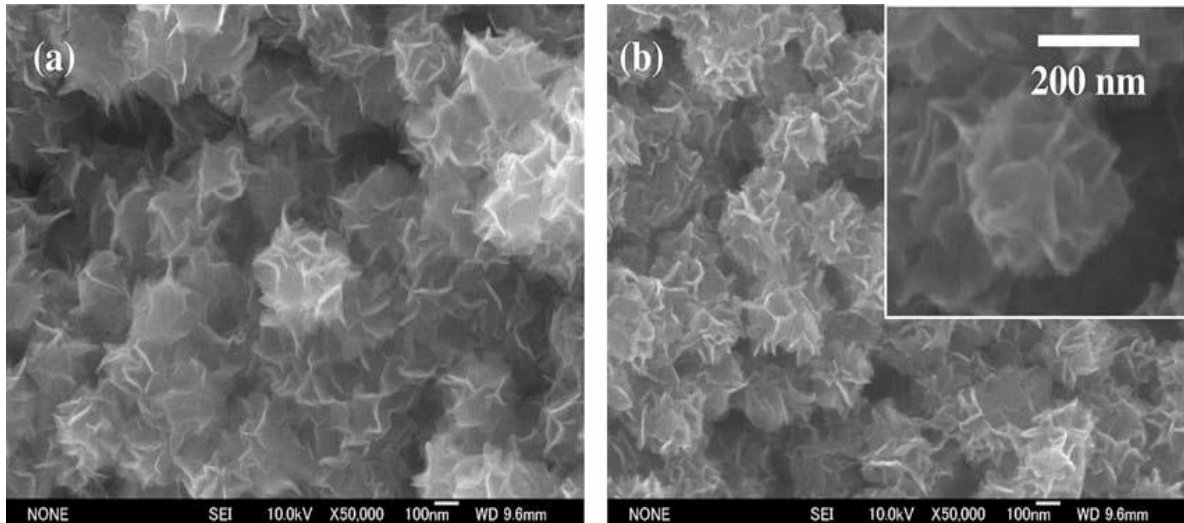


Figure II.7 : image de MEB d'échantillon élaboré à 120°C, 12h ; (a) non recuit, (b) recuit à 500°C [29].

W. Zhang et al [35] ont été ajouté le tétrachlorure de titane goutte à goutte à l'éthanol absolu, sous agitation. Ensuite, ont été ajouté lentement différentes quantités de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) jusqu'à ce que les valeurs de pH 2, 4, 7 et 9. Après la filtration, les poudres obtenues ont été séchées à 100 C° pendant 24 h, suivie par calcination à différentes températures pendant 90 min (10 C°/min). Le tableau II.1 suivant présente les tailles des cristallites et les fractions des poids à différente température de calcination.

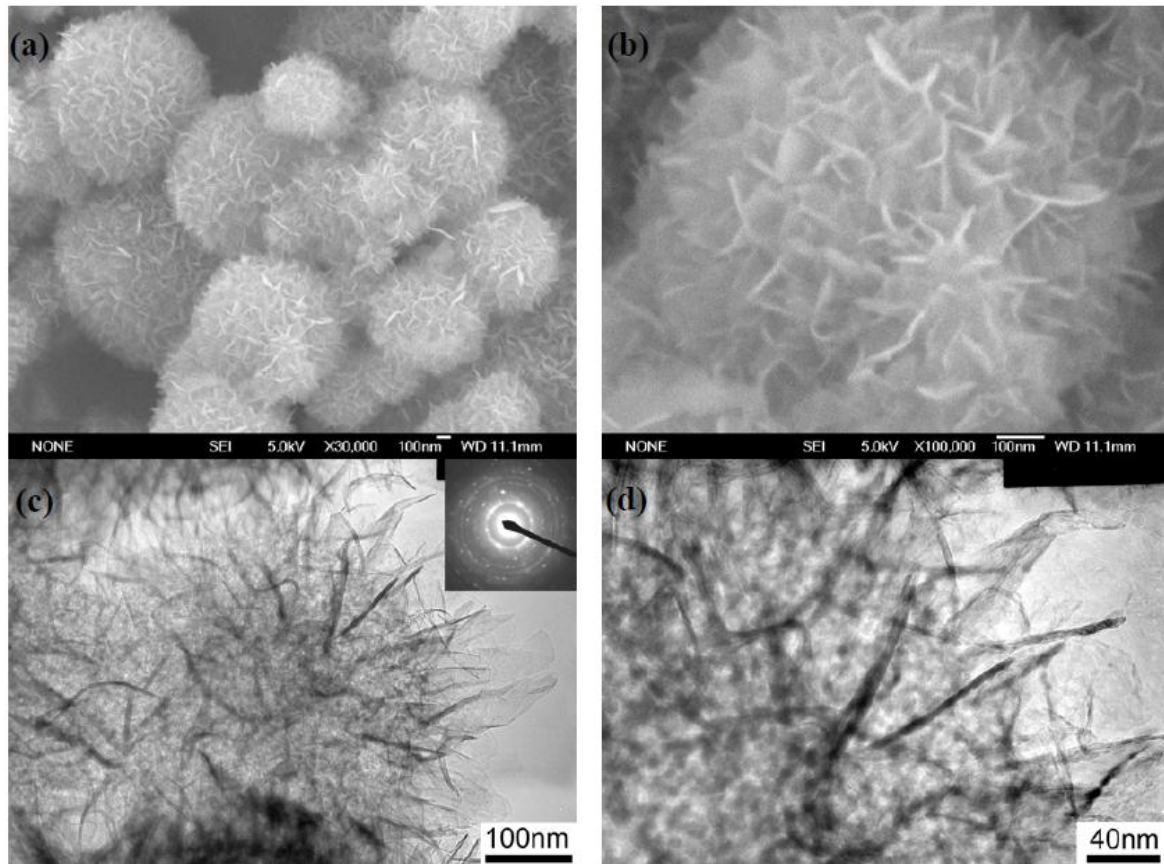


Figure II.8 : image de MEB (a, b) et l'image MET (c, d) des échantillons élaboré [29].

Tableau II.1 : les tailles des cristallites et les fractions des poids à différente température de calcination [35].

T (°C)	Taille des cristaux (nm)								Fractions de poids de rutile			
	pH 2		pH 4		pH 7		pH 9		pH 2	pH 4	pH 7	pH 9
	A	R	A	R	A	R	A	R				
400	-	8.8	6.0	-	8.5	10.2	7.5	-	1	0	0.39	0
500	-	10.6	9.0	13.0	9.8	16.9	10.2	-	1	0.41	0.43	0
600	-	12.7	10.6	15.9	12.8	18.5	14.7	15.6	1	0.66	0.68	0.15
700	-	16.8	12.8	19.6	17.5	20.6	15.9	19.2	1	0.83	0.84	0.29
800	-	18.0	16.8	17.8	-	22.2	17.0	20.8	1	0.96	1	0.79

La figure II.9 présente les images des échantillons de TiO₂ préparés à différentes valeurs de pH et calcinées à 600 C°. L'analyse par le microscope électronique à transmittance

des échantillons obtenues à partir de la solution de pH 2 présente des nano- rodes, mais les échantillons obtenus à partir des solutions de pH 4, 7 et 9 présente des nano -cristallites. La taille moyenne des nanoparticules augmente avec l'augmentation de la valeur du pH.

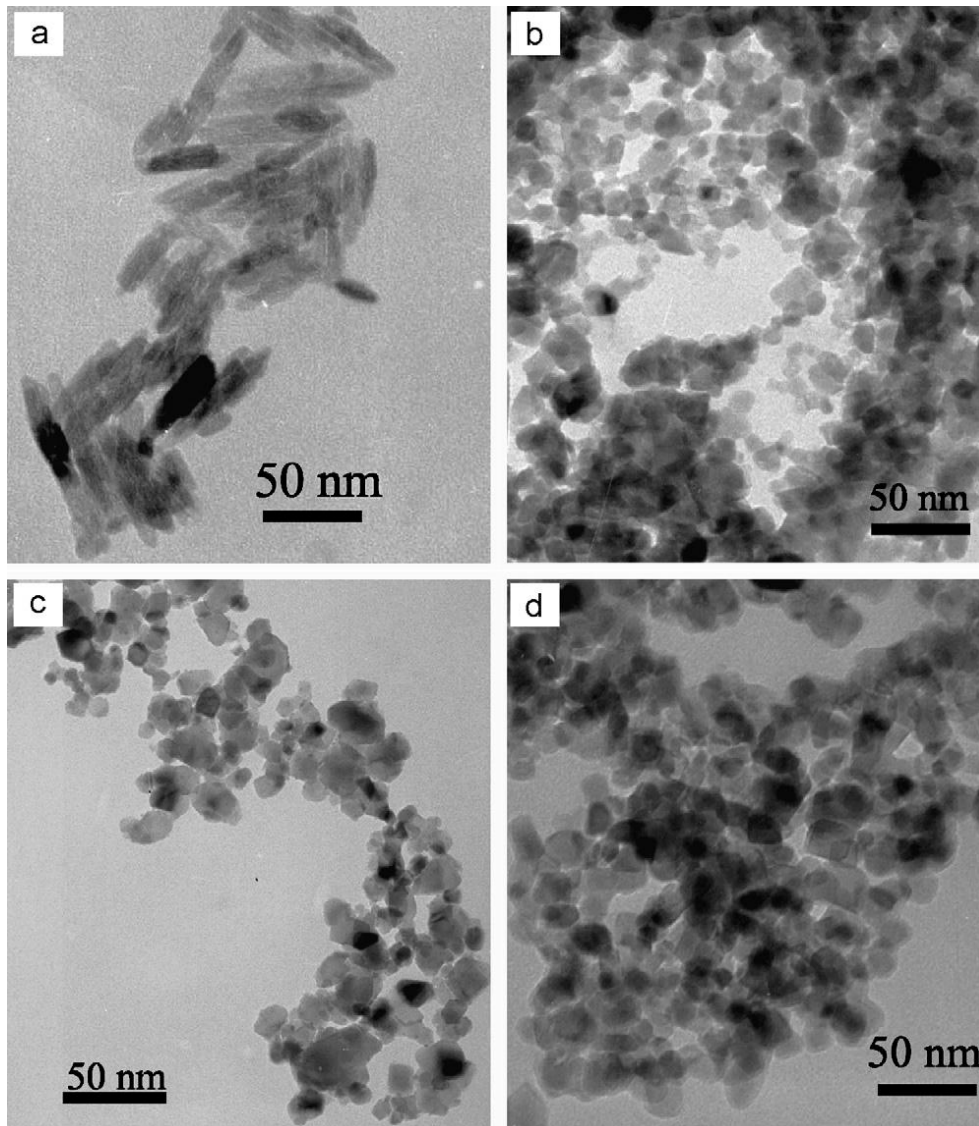


Figure II.9 : Les images obtenues par le microscope électronique a transmittance des échantillons de TiO₂ préparés à différents valeurs de pH : (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 7 et (d) pH 9 [35].

La gélification durant plusieurs jours d'une solution qui contient TiCl_4 et d'éthanol en présence d' HCl , conduit à la formation des nanocristaux d'anatase [36, 37]. L'augmentation du temps de gélification entraîne l'augmentation de la cristallinité de la phase ainsi que la taille des nanocristaux (10 nm après 5 jours de gélification).

Cependant la phase anatase peut être obtenue sans la présence d'alcool à partir de chlorure de titane. Des nanocristaux de TiO_2 anatase de 15 nm sont formés après 6 heures de synthèse à une température de 70-100°C [38]. Les deux phases anatase et rutile sont obtenus après le temps de synthèse (30 min à 2 heures) [39]. Jolivet a montré que l'acidité de la solution et la nature des anions influencent sur la phase obtenus. Ainsi, la présence d'ions SO_4^{2-} favorise la nucléation et la croissance de la phase anatase [40] alors que la formation de la phase brookite serait favorisée en présence d'ions Cl^- [41].

II.8-Conclusion

La méthode hydrothermale est facile à mettre en œuvre et est obtenu des morphologies nanotubes. En milieu alcalin, les différents précurseurs de TiO_2 peuvent former des structures des nanofeuillets. La taille moyenne des nanoparticules augmente avec l'augmentation de la valeur du pH. D'une manière générale, l'acidité de la solution, la nature des anions, la température est les paramètres contrôlant la formation des oxydes et la taille des nanocristaux.



Références

Chapitre II

- [1] Etienne-Emile Baulieu, Edouard Brézin et Jean-Claude Lehmann, Rapport « Nanosciences - Nanotechnologies », (2004).
- [2] F. Monfort-Windels, Les applications des nanotechnologies, 2(2008).
- [3] Dominique CARLAC'H, Yves HEMERY, étude prospective sur les nanomatériaux, étude réalisée par développement et conseil,(2004).
- [4] P.Sreenivasula global college of engineering & technology, Unit –VIII, Nano-materials, Engineering Physics.
- [5] C. Bordé et al, Les Nanotechnologies (Rapport du groupe de travail, Nanotechnologies, (2002).
- [6] M. Wautelet , Les nanotechnologie. Dunod, Paris, (2003).
- [7] A. P. Alivisatos, Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, Journal of Physical Chemistry, 100 (1996)13226.
- [8] A. P. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, Science , 271(1996) 933.
- [9] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, Chemical Reviews, 105 (2005) 1025.
- [10] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G.Bawendi, synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assembliesAnnual Review of Materials Science, 30 (2000) 545.
- [11] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanae, E. Scolan, C. Sanchez, Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?, Applied Surface Science, 565 (2000) 162.
- [12] R. H. Kodama, A. E. Nash, F. E. Spada, and A. E. Berkowitz: NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials, Academic Publishers, 101 (1994).
- [13] P. Costa: Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques, M 4027.
- [14] A. Rouanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech and C. Monty: Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands Series E: Applied Science, 85 (1994) 260.
- [15] A. Ekimov: Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix, Journal of luminescence, 70 (1996)1.
- [16] A. Ejiri and A. Hatano: Ins. Phys. Conf. Ser, 193(1992)77.
- [17] Bardshey, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin: Crystal growth a Tutorial approach, N. Holland, (1979).

- [18] S. Zerfoss, L. R. Johnson , H. Egli, Crystal growth at high temperatures, Discussions of the Faraday Society, 5(1949)166.
- [19] Y.-M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller and J.Y. Ying, Size effect on the electronic properties of doped and undoped ceria, J.Electroceramics, 1(1997) 7.
- [20] C. J. A. Monty ; Nanomaterials : The State of the art, CNRS/LEA Simap Font. Romeu.
- [21] C. Falah, L. Smiri-Dogguy, A. Driss and T. Jouini: Journal of Solid State, 141 (1998)486.
- [22] K. K. Nanda and S. N. Sahu, Photoluminescence of CdS nanocrystals: effect of ageing Solid State Communications III, 12 (1999)671.
- [23] Jean-François Modèles et defaults Cas des propriétés chimiques et physiques d'oxydes métalliques, Université Lyon 2, 98 (2004)177.
- [24] MM. André michel, georges chaudron et jacques bénard, propriétés des composés ferromagnétiques non métalliques. Le journal de physique et le radium, 12 (1951) 189.
- [25] A. Desforges, Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2004).
- [26] Fabien Baillon, Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions Titane - Sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation. Thèse doctorat, l'École des Mines de Paris, (2002).
- [27] Jean-Marie Konrad, Fabian Alonso Valencia Gabezas, caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Rapport GCT-(2008).
- [28] J. Jitputti, T. Rattanaavoravipa, S. Chuangchote, S. Pavasupree, Y. Suzuki, S.Yoshikawa, Low temperature hydrothermal synthesis of monodispersed flower-like titanate Nanosheets, Catalysis Communications, 10 (2009) 378.
- [29] S. Pavasupree, S. Ngamsinlapasathian, Y Suzuki er SYoshikawa, Application of High Surface Area TiO₂ Nanosheet in Dye-sensitized Solar Cells, The IE Network Conference, (2007).
- [30] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, and S. Yoshikawa, Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity, Chem. Lett, 8 (2000)942.
- [31] M. Adachi, I. Okada, S. Ngamsinlapasathian, Y. Murata, S .Yoshikawa, Dye-sensitized solar cell using semiconductor thin film composed of titania nanotubes, Electrochemistry, 70(2002) 449.

- [32] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, et S. Yoshikawa, Formation of titania nanotubes and applications for dyesensitized solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003)488.
- [33] B.D. Yao, Y.F. Chan, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, Formation mechanism of TiO₂ nanotubes, *Applied Physics Letters*, 82(2002) 281.
- [34] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, Directly Rolling Nanosheets into Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 2115.
- [35] Weiwei Zhang, Shougang Chen, Shuaiqin Yu, Yansheng Yin, Experimental and theoretical investigation of the pH effect on the titania phase transformation during the sol-gel process, *Journal of Crystal Growth*, 308 (2007) 122.
- [36] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W. A. Hamilton, et D. J. Wesolowski, Synthesis of rutile (TiO₂) nanocrystals with controlled size and shape by low temperature hydrolysis effects of solvents composition, *Journal of Physical Chemistry B*, 108(2004)14789.
- [37] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, et L. Cao, The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method using TiCl₄ as a precursor, *Journal of Materials Science*, 35(2000)4049.
- [38] S. R. Dhage, V. D. Choube, V. Samuel, et V. Ravi, Synthesis of nanocrystalline TiO₂ at 100°C, *Materials Letters*, 58(2004) 2310.
- [39] Y. Li, Y. Fan, and Y. Chen, A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO₂ powders by liquid hydrolysis of TiCl₄, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1387.
- [40] Q. Zhang, L. Gao, and H. Xie, Analysis of the structure of titanium tetrachloride derived precipitates, *Materials Science and Engineering*, 343(2003) 22.
- [41] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J. P. Jolivet, Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermohydrolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media, *Journal of Materials Chemistry*, 11(2001)1116.

A decorative border composed of a grid of blue squares, with the squares at the corners and along the edges being filled with a dark blue color, while the squares in the interior are white with a blue outline.

Chapitre III

Méthodes de préparation

De l'oxyde de titane

L'oxyde de titane peut être préparé en forme des poudres, des cristaux ou des films minces. Plusieurs méthodes permettent surtout de préparer des films minces de l'oxyde de titane à partir d'une phase gazeuse comme la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition physique en phase vapeur (PVD), la pyrolyse (SPD) ...etc. Et pour l'élaboration à partir de liquides on cite le procédé Sol-gel, la méthode de précipitation, la méthode hydrothermale et la déposition électrochimique...etc.

III.1-Méthodes de préparation de l'oxyde de titane

III.1.1- Déposition chimique en phase vapeur

Dans l'industrie céramique le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. Ainsi, on peut produire des films minces de l'oxyde de titane de cette technique [1].

III.1.2- Déposition physique en phase vapeur

C'est une autre technique de déposition des films minces. Les films sont formés à partir de la phase gazeuse mais sans transformation chimique de précurseur. Seules les substances qui sont stables dans la phase gazeuse peuvent être dirigées vers le substrat. Généralement la technique PVD utilise l'évaporation thermique dans laquelle l'élément s'est évaporé dans un creuset et déposé sur un substrat. On utilise beaucoup cette technique pour obtenir des couches minces de l'oxyde de titane [2].

III.1.3- La pyrolyse

On peut également obtenir les couches de l'oxyde de titane par la technique de dépôt par SPD [3] qui est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air libre au contraire du procédé CVD qui demande le vide.

III.1.4- La méthode de précipitation

Cette méthode implique la précipitation des hydroxydes par l'addition d'une solution basique à la matière première suivie par la calcination pour cristalliser l'oxyde. A l'aide de cette méthode on peut réaliser des films minces de l'oxyde de titane dont l'anatase, à partir des chlorures et des sulfates [4].

III.1.5-Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane

La synthèse électrochimique figure parmi les techniques utilisées pour former des films minces de l'oxyde de titane de haute qualité. Ainsi les différents paramètres variables (la densité de courant, le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants de départ) de l'électrolyse peuvent nous permettre de contrôler facilement les caractéristiques des films réalisés. Mentionnant enfin que l'électrodéposition des films de l'oxyde de titane a été réalisée à l'aide de plusieurs précurseurs de titane [4].

III.1.6-La méthode Sol Gel

III.1.6.1- Définition

La réaction sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse condensation des précurseurs, principalement des alcoxydes $M(OR)_4$ dans lesquels l'atome métallique est entouré des groupements alkyles simples (méthyle, éthyle) [5-8]. D'autres auteurs définissent le procédé sol-gel comme une méthode de production des matériaux dispersés par croissance d'oxopolymères dans une solution. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse : Organique et inorganique [9-13].

❖ -Voie inorganique

Le précurseur utilisé est un sel métallique dissous dans une solution aqueuse, cela conduit à des hydrolyses successives, suivies de précipitation par condensation.

❖ Voie organique

La précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec de l'eau ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. Cette voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction [8].

III.1.6.2-Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électroattracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes : L'hydrolyse et la polymérisation

III.1.6.3-L'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique de nature organique ou inorganique. Dans le cas de la catalyse acide [6], un groupe alcoxy, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire.

III.1.6.4- La polymérisation

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée [6, 14].

III.1.6.4.1-Gélification et structure de gel

Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est défini et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les

particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [15].

III.1.6.4.2-Influence de pH

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte [15].

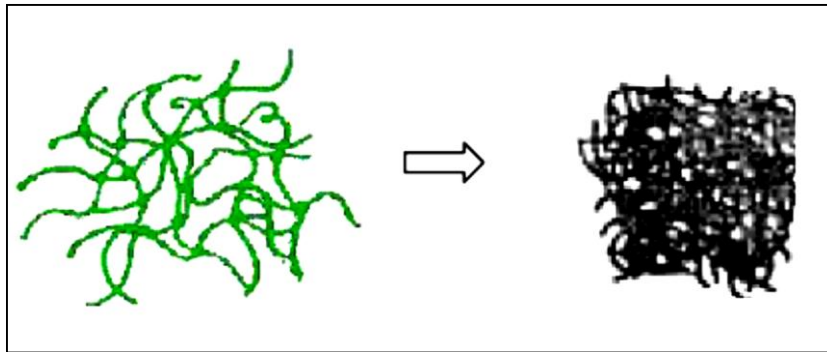


Figure III.1 : formation d'un gel polymérique (pH acide) [15].

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) [15].

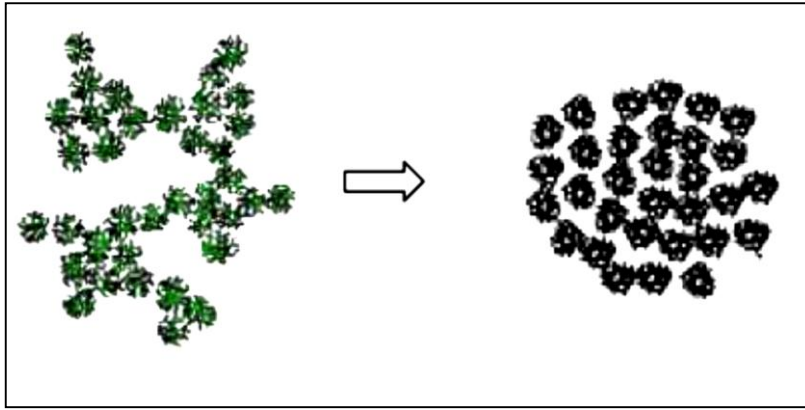


Figure III.2 : formation d'un gel colloïdal [15].

III.1.6.4.3-vieillessement des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. 3 processus peuvent se produire :

- ❖ la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- ❖ le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation)
- ❖ la transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant [15].

III.1.6.4.4-Séchage des gels

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux monodisperses de grandes pureté et homogénéité à compositions variées ; les conditions expérimentales (concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro)) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés, en influant respectivement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de

condensation, la prédominance d'une réaction sur l'autre mène à des produits très variés [6].

Le mode de séchage du sol entraîne aussi une diversification surprenante de produits, des formes très différentes sont ainsi obtenues : matériaux massifs, poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films et couches minces [6, 15].

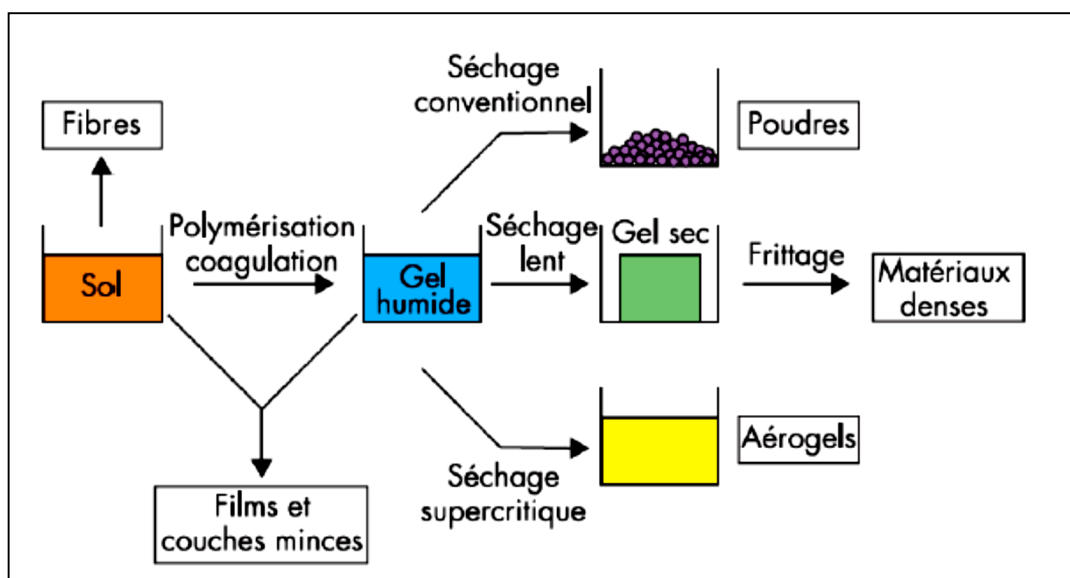


Figure III.3 : Produits des principales évolutions du sol-gel [6].

III.1.6.5-Avantages du procédé sol-gel

Bien que l'élaboration des matériaux oxydes soit possible par plusieurs méthodes de synthèse, la méthode sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons. Ce procédé permet de réaliser aussi bien des films, des fibres que des poudres de taille uniforme (Figure III.3). Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie [16-18]. En outre, il est généralement connu que les propriétés des couches ou des poudres dépendent fortement de la méthode de préparation et les avantages que portent le procédé sol-gel à ce niveau sont nombreux : une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes. Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques [19].

III.1.6.6-Les limites du procédé sol-gel

-Coût des précurseurs alcoxydes élevé

-Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs

Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. En particulier, l'élaboration des poudres ou des couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés. La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organo-minéraux [15].

III.1.7-La méthode solvothermale

Les réactions solvothermales peuvent être définies comme des réactions où des transformations de précurseurs se déroulent dans un système clos ou en flux continu, en présence d'un solvant au-delà de sa propre température d'ébullition [20].

Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de « synthèse hydrothermale ». Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine dans le cas de la synthèse des nitrures a conduit à choisir le nom générique de « réactions solvothermales » [21]. Le choix du solvant (ou des mélanges des solvants) est principalement guidé par sa compatibilité avec la nature chimique du produit final recherche et avec les mécanismes réactionnels privilégiés durant la réaction. Ce solvant, (eau, éthanol ou hexane, benzène...), peut être totalement inerte durant la réaction ou à la fois servir de précurseur et de solvant. En outre l'utilisation d'additifs peut permettre de contrôler le caractère oxydo-réducteur de la réaction et donc de mieux maîtriser la composition chimique du produit final. Enfin, le choix du solvant est de plus en plus guidé à l'échelle industrielle par des considérations écologiques et la nécessité d'une chimie propre.

Ensuite, la sélection des précurseurs et des conditions expérimentales dépend des mécanismes de formation du produit final [22]. En chimie du solide, le développement des nouveaux équipements (enceintes réactionnelles gainées notamment) a permis d'élargir la gamme des solvants mis en œuvre et donc d'ouvrir la voie par réactions

solvothermales à l'élaboration et/ou la mise en forme des matériaux des compositions très variées [23].

III.1.8-La méthode hydrothermale

Le processus hydrothermal met en jeu une réaction hétérogène qui requiert la présence des solvants aqueux sous haute pression et à haute température pour la dissolution et la recristallisation des matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires. Il s'agit d'un procédé régulièrement utilisé lors de la synthèse des couches avec une composition de phases particulière. Il peut également être utilisé pour la synthèse des nanocristaux, ou pour la conception des matériaux destinés à une application spécifique. La méthode hydrothermale, très importante dans le processus industriel [24].

III.1.8.1- Mécanismes des réactions hydrothermales

Depuis le début des années 1980, une littérature abondante a été publiée des cinétiques et mécanismes des réactions d'oxydation hydrothermale. Dans la phase de développement du procédé, la détermination des données cinétiques est indispensable pour concevoir des réacteurs de traitement hydrothermal. De même, l'identification des différents produits issus de la réaction d'oxydation est nécessaire pour contrôler les rejets liquides et gazeux dans le milieu naturel et ainsi évaluer l'impact de la technologie sur l'environnement [24].

III.1.8.2-Cinétiques des réactions hydrothermales

La connaissance des données cinétiques des réactions mises en jeu est indispensable pour dimensionner des installations de traitement hydrothermal des molécules aqueux. En particulier, ces données se trouvent à la base du développement des outils de simulation. A ce jour, la détermination des paramètres cinétiques ne peut se faire qu'expérimentalement [24].

III.1.8.3- Vitesse des réactions hydrothermales

La vitesse d'une réaction chimique est une fonction d'état qui s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée du mélange réactionnel et des variables d'état physiques (température et pression). En théorie, la détermination des vitesses de

réaction passe par la connaissance détaillée du mécanisme de cette réaction. Cependant, il existe un grand nombre des réactions industrielles pour lesquelles le mécanisme moléculaire est inconnu, ou trop complexe pour conduire à des expressions utilisables. C'est le cas pour les réactions d'oxydation hydrothermale de nombreuses molécules aqueux complexes [25]. Dans ces conditions, des modèles cinétiques globaux ont été proposés pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'oxydation hydrothermale ; Ces modèles reposent sur une réaction simplifiée englobant l'ensemble des réactions élémentaires.

Il peut également être utilisé le processus hydrothermal pour la synthèse de nanocristaux, ou pour la conception des matériaux destinés à une application spécifique.

III.2- Principe de la technique hydrothermale, solvothermale assistée par une micro-onde

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion [26-29]. La bombe est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte et ensuite l'enceinte a été placée dans une micro-onde.

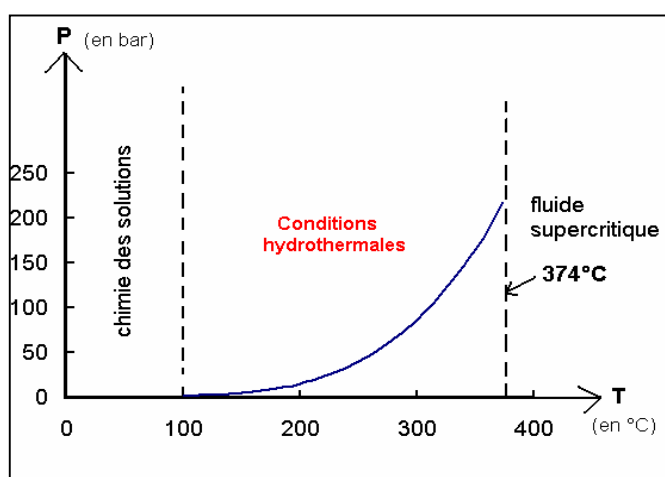


Figure III.4 : La synthèse en condition hydrothermale [30]

La méthode hydrothermale présente, potentiellement, plusieurs avantages :

- ❖ la faible température de dépôt,
- ❖ le taux de dépôt relativement élevé,

- ❖ la possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat non plan quel que soit sa géométrie.

III.3- Présentation générale du chauffage micro-onde

Un four à micro-ondes est en fait une cage métallique à l'intérieur de laquelle on génère des micro-ondes, qui chauffent la matière. Les fours à micro-ondes sont utilisés depuis la fin des années 1990 dans les laboratoires de chimie (synthèse assistée par micro-ondes) [31].

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques, centimétriques et millimétriques. Dans les spectres électromagnétiques les micro-ondes occupent une bande de fréquence de 300 GHz à 300 MHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1mm à 1m. La fréquence la plus utilisée est de 2450 GHz qui correspondent la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 W et une longueur d'onde dans l'air de 12.5 cm [32, 33].

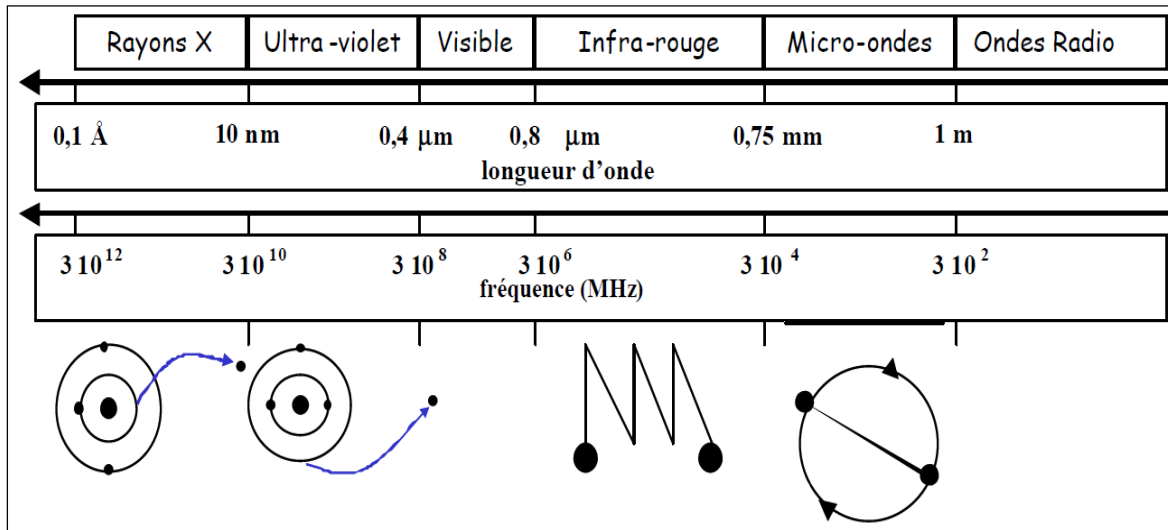


Figure III.5 : Classement des ondes électromagnétiques par longueur d'onde, fréquence et énergie des photons [34].

L'onde électromagnétique résulte d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B se propagent dans l'espace et varient avec le temps [35].

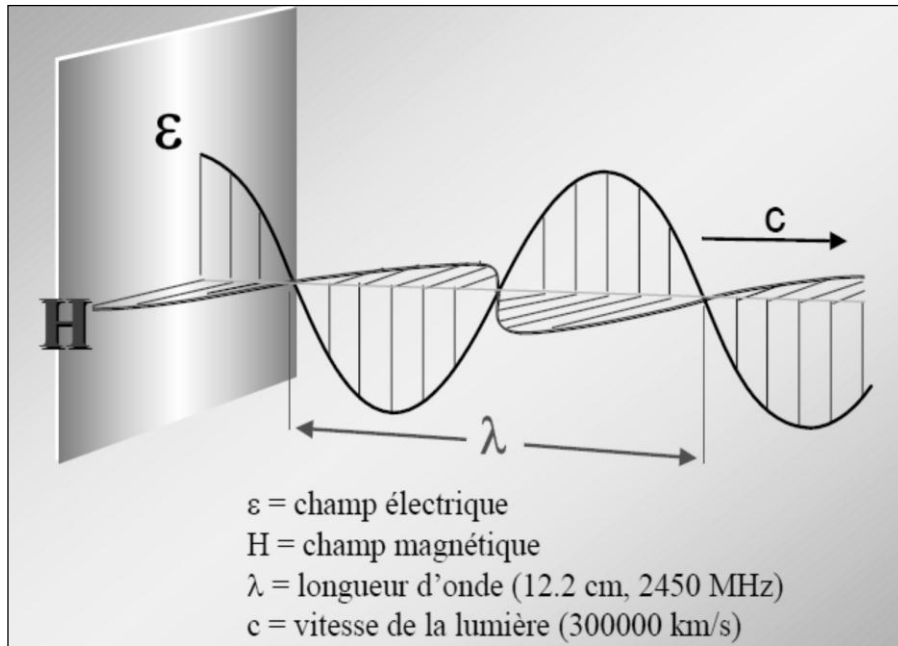


Figure III.6 : onde micro-onde [36].

III.4- Principe et mécanisme du chauffage par micro-onde

III.4.1-Interaction onde matière

Les micro-ondes possèdent des longueurs d'onde du même ordre de grandeur que les dimensions des produits à traiter ; cela signifie que la pénétration de l'onde peut atteindre le cœur du produit. La capacité de la composante électrique de l'onde à exercer une force sur les particules chargées est à l'origine de l'élévation de la température. Suivant que les charges sont localisées dans la matière ou libre. Le champ électrique induira un phénomène de polarisation diélectrique ou des phénomènes de conduction et relaxation ionique [37].

La polarisation diélectrique est l'effet observé dans un matériau diélectrique soumis à un champ électrique ou alternatif. Suivant sa fréquence, ce dernier peut induire un déplacement des électrons par rapport aux noyaux (polarisation électronique), un déplacement relatif d'un noyau par rapport à un autre atome auquel il est lié par liaison covalente (polarisation atomique) [38, 39], un alignement des dipôles permanents sous l'influence d'un champ électrique (polarisation dipolaire) ou bien une accumulation de charge aux interfaces (polarisation interfaciale).

La fréquence du champ électrique alternatif dans le cas des micro-ondes est telle que les polarisations électroniques et atomiques sont toujours en phase avec le champ : les phénomènes de polarisation et de dépolarisation sont plus rapides que le changement d'alternance de chaleur. En outre, la polarisation dipolaire est à la base du dégagement de chaleur : les temps de réponse et les vitesses de relaxations des dipôles sont du même ordre que la fréquence d'alternance du champ. Un produit, dépourvu de moment dipolaire permanent, ne peut donc pas s'échauffer directement sous champ micro-ondes. La polarisation interfaciale responsable de l'accumulation du champ [34].

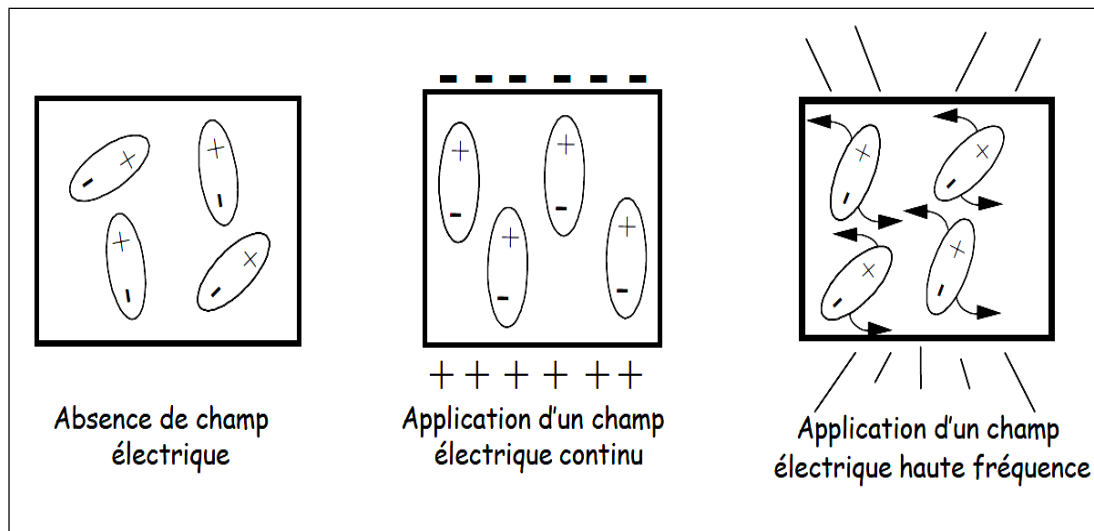


Figure III.7 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-onde [34].

Le mécanisme du chauffage diélectrique repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives ; ce sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu [39]. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Et en plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a d'importance. Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparait un moment dipolaire global induit. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence f , les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une alternance, et désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire.

L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur: l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interaction entre molécules (les forces de liaisons par pont hydrogène et les forces de liaisons de Vander Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent aux contacts solide- solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur [40]. La dissipation d'énergie par le produit peut être maximale si la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de relaxation. Le phénomène de relaxation correspond à l'apparition d'un déphasage entre l'oscillation du champ électrique et celui des dipôles. Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnel. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-onde ne tournent pas avec le changement alternatif du champ mais frissonnent comme le montre la figure (III.7).

III.4.2-Comparaison entre le chauffage par micro-onde et le chauffage conventionnel

Dans le processus du chauffage par micro-onde la chaleur est générée à l'intérieur du matériau contrairement au chauffage produit par une source externe, ainsi une inversion de gradient de température est produite.

Pendant le chauffage assisté par micro-onde ; la surface de l'échantillon est plus froide que son intérieur et ceci est due aux pertes thermiques. Lorsqu'un matériau est chauffé par énergie micro-ondes, il est chauffé de l'intérieur vers l'extérieur. Dans ce cas, la perte diélectrique est indépendante du flux thermique à la surface du matériau [41].

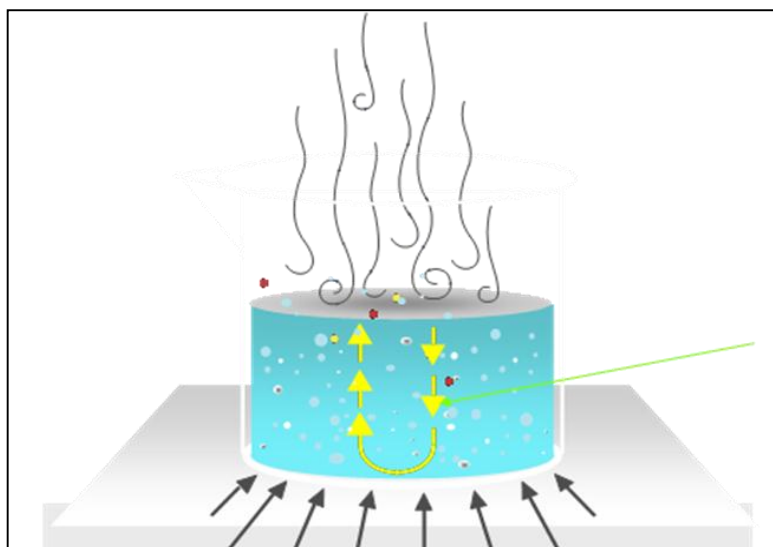


Figure III.8 : Mécanisme de chauffage traditionnel

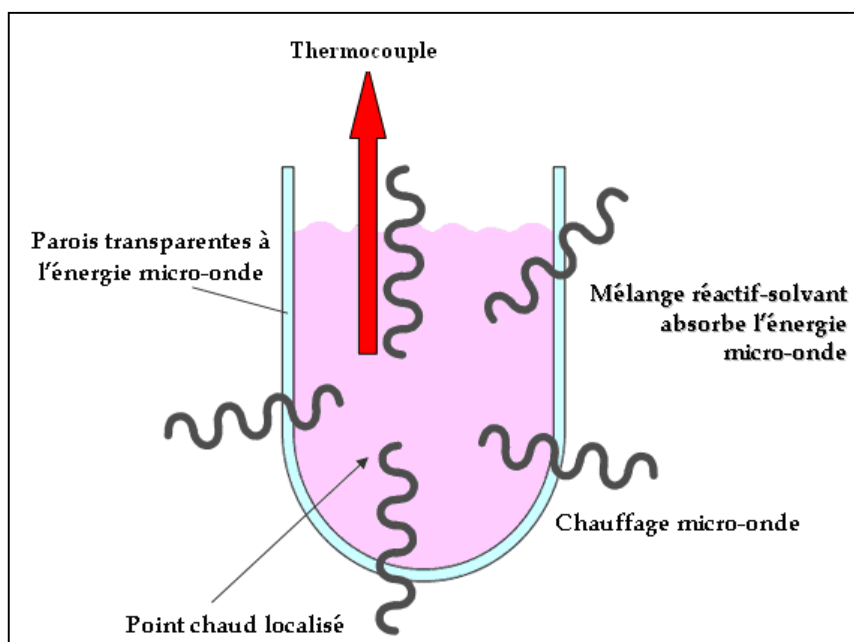


Figure III. 9 : Mécanisme de chauffage par Micro-ondes

III.4.3-Les avantages du chauffage micro-ondes [42].

- ❖ Températures élevées (jusqu'à 300 °C).
- ❖ Pressions élevées (jusqu'à 80 bars).
- ❖ Les températures et les pressions élevées permettent d'obtenir des résultats de minéralisation complets.
- ❖ Mélanges d'acides simples ; pour les échantillons organiques, le HNO₃ suffit.

- ❖ Quantités de réactifs réduites.
- ❖ Temps de réaction courts.
- ❖ Aucune perte de substances volatiles.
- ❖ L'air à l'intérieur du laboratoire n'est pas affecté par l'évaporation des gaz.
- ❖ Utilisation de petits récipients et de matières inertes ; effets d'adsorption réduits et perte d'analytes limitées.
- ❖ les processus micro-ondes le champs électromagnétiques des micro-ondes peut activer plus la réaction / diffusion et augmente le taux de croissance durant l'élaboration des différents matériaux , de plus la solution à l'intérieur de l'autoclave possède des propriétés thermique élevé , l'ors de l'exposition à l'énergie des micro-ondes ,donc à cause de la rapidité d'échauffement et refroidissement , l'opération d'évaporation – condensation par micro-ondes peut économiser beaucoup d'énergie et de temps , et par conséquent réduire le prix du produit final obtenu.

III.4.4-Les inconvénients du chauffage micro-ondes [42].

- ❖ Frais d'investissement importants.
- ❖ Poids d'échantillon limité (les gaz de réaction augmentent la pression interne et cette pression doit être contrôlée).



Références

Chapitre III

- [1] Roland MORANCHO, étude de couches minces préparées par dépôt chimique en phase vapeur à partir du composé de coordination tris (2,2'. bipyridine) titane (o) : introduction à l'étude de nouveaux matériaux très désordonnés, thèse doctorat, l' institut national polytechnique de Toulouse, (1980).
- [2] Richardt A, Richardt I. Evaporation sous vide, Traitements de surfaces en phase vapeur, Paris, Lavoisier, 1(2002) 395.
- [3] L. Kavan, M. Grätzel, J. Electrochemical Acta, 40 (1995) 652.
- [4] Ugo Lafont, Oxydes de titane mésoporeux : Synthèse, caractérisation et modification de surface, thèse doctorat, université Montpellier II,(2003).
- [5] Livage, J.Revue verre, 6 (2000).
- [6] Brinker, C.J, Scherer, G.W, Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press, (1990).
- [7] C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, New Journal of Chemistry, 18(1994)1007.
- [8] Livage J, Encyclopaedia of Inorganic Chemistry,R. Bruce King, 8(1994) 3836- 3851.
- [9] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, Chemistry of aerogels and their applications, Chem. ReV, 102(2002) 4243.
- [10] Z. Lu, L. Lindner, E. Mayer, H. A. Chem. Applications of sol-gel-processed interphase catalysts, Catalysts ReV, 102(2002) 3543.
- [11] A. P. Wight, M. E. Davis, Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts, Chem. ReV, 102(2002) 3589.
- [12] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Methods of Preparation of Catalytic Materials, Chem. ReV, 95(1995) 477.
- [13] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, Chem. ReV, 90(1990) 33.
- [14] S Sallard, Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2004).
- [15] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, Rescoll centre technologique.
- [16] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, London, (1978).
- [17] A. Pierre, Introduction aux procédés Sol-gel, Kluwer Academic Publishers, (1992).
- [18] L. Klein, Sol-gel Technology for thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, P. Ridges, NJ, Part II, (1988).
- [19] Wael Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse doctorat, université de limoges, (2009).

- [20] X. Chen, S. Samuel, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, Université de California, (2006).
- [21] E. Verdon, la synthèse solvothermale de fines particules de dioxyde de cérium, Thèse doctorat, de l'Université de Bordeaux 1, (1991).
- [22] Rajamathi M, Seshadri R, Les fluides supercritiques, Material Science, 6(2002) 337.
- [23] G. Demazeau, G. Goglio, A. Largeteau, MRS Spring Meeting, (2005).
- [24] Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce: Coprécipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).
- [25] Gloyna E.F, Li L, progress in supercritical water oxidation, research Chem Oxid, 5(1995) 1.
- [26] Peng Pu, Etude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO₂ nanostructurés, thèse doctorat, université pierre et marie curie de paris, (2012).
- [27] K. Byrappa, M. Yoshimura, In Handbook of Hydrothermal Technology, Publications, (2001).
- [28] G.W Morey, P Niggli, The hydrothermal formation of silicates. Am. Chem. Soc, 35 (1913) 1086.
- [29] A. Rabenau, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, Chem. Int. Ed. Engl, 24 (1981) 1026.
- [30] Suzy Surble, Effet de la géométrie du ligand sur la fluorescence de Eu³⁺ dans des matériaux hybrides, (2006).
- [31] Eduardo Ruiz-Hitzky, Le four micro-ondes: de la cuisine à la chimie de synthèse, (2011).
- [32] H.M Kingston, S.J Haswell, Microwave- Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. American Chemical Society, Washington, (1997).
- [33] David Grossin, Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, thèse doctorat, de Caen / Basse-Normandie, (2006).
- [34] R Capasso, the chemistry, biotechnology and ecotoxicology of the polyphenols naturally occurring in vegetable wastes, Curr. Top. Phytochem, 1(1997)145.
- [35] Chemat-Djenni Zoubida, Etude du processus d'isomérisation du m-xylène: réaction, catalyseurs et modes de chauffage conventionnel et micro-ondes, thèse doctorat, Université M'Hamed Bougara, (2008).

[36] Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF), Faculté des Sciences et Techniques, Université du Maine, Le Mans Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes.

[37] F Gardiol, Hyperfréquences, Edition Dunod, (1987).

[38] P Lorrain, D. R Corson, Champs et ondes électromagnétiques, (1979).

[39] J Thuery, Les micro-ondes et leurs effets sur la matière, Lavoisier Technique et Documentations, (1989).

[40] A Parker et al, environmental interaction of clays, clays and the environment spinger, 3(1989) 85041.

[41] Asma Farhat, Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application, thèse doctorat, Université d'Avignon, (2010).

[42] Joël Poupon, Minéralisation assistée par micro-ondes, (2006).

A decorative border composed of a grid of blue squares, with some squares missing to create a patterned frame around the text.

Chapitre VI

Elaborations des échantillons
et les techniques de caractérisations

Ce chapitre se compose de deux parties, dans la première partie Nous avons présenté le protocole expérimental permettant l'élaboration des poudres de TiO_2 par la voie sol gel et la voie hydrothermal, et dans la deuxième partie nous présentons les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces poudres.

Les deux techniques utilisées pour la préparation de nos échantillons ont été présentées en détaille dans le troisième chapitre, On présente ici seulement le principe du chauffage par micro-onde puisque le processus hydrothermal est assisté par la micro-onde.

VI.1-Protocole de préparation des échantillons

Dans cette partie nous présentons le protocole expérimental de préparation de nos échantillons.

VI.1.1-Le précurseur

La qualité des poudres élaborées par la voie hydrothermale ou la voie sol gel dépend étroitement des propriétés des précurseurs utilisés.

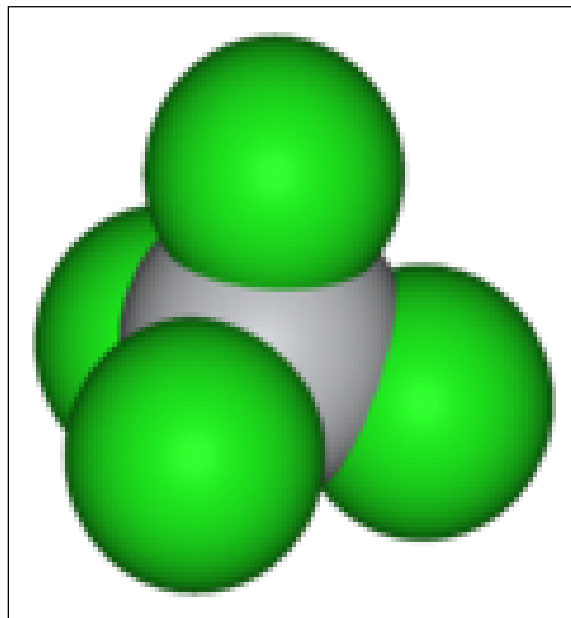


Figure IV.1 : structure de tétrachlorure de titane TiCl_4 .

Le précurseur utilisé dans cette étude et le tétrachlorure de titane, est un composé inorganique de formule TiCl_4 . C'est un intermédiaire important dans la production de titane

métallique et de pigments dioxyde de titane. Au contact de l'air humide, il forme de spectaculaires nuages opaques de dioxyde de titane et de chlorure d'hydrogène. Les propriétés du précurseur sont consignées dans le **tableau VI.1**.

Tableau VI.1 : Propriétés du tétrachlorure de titane.

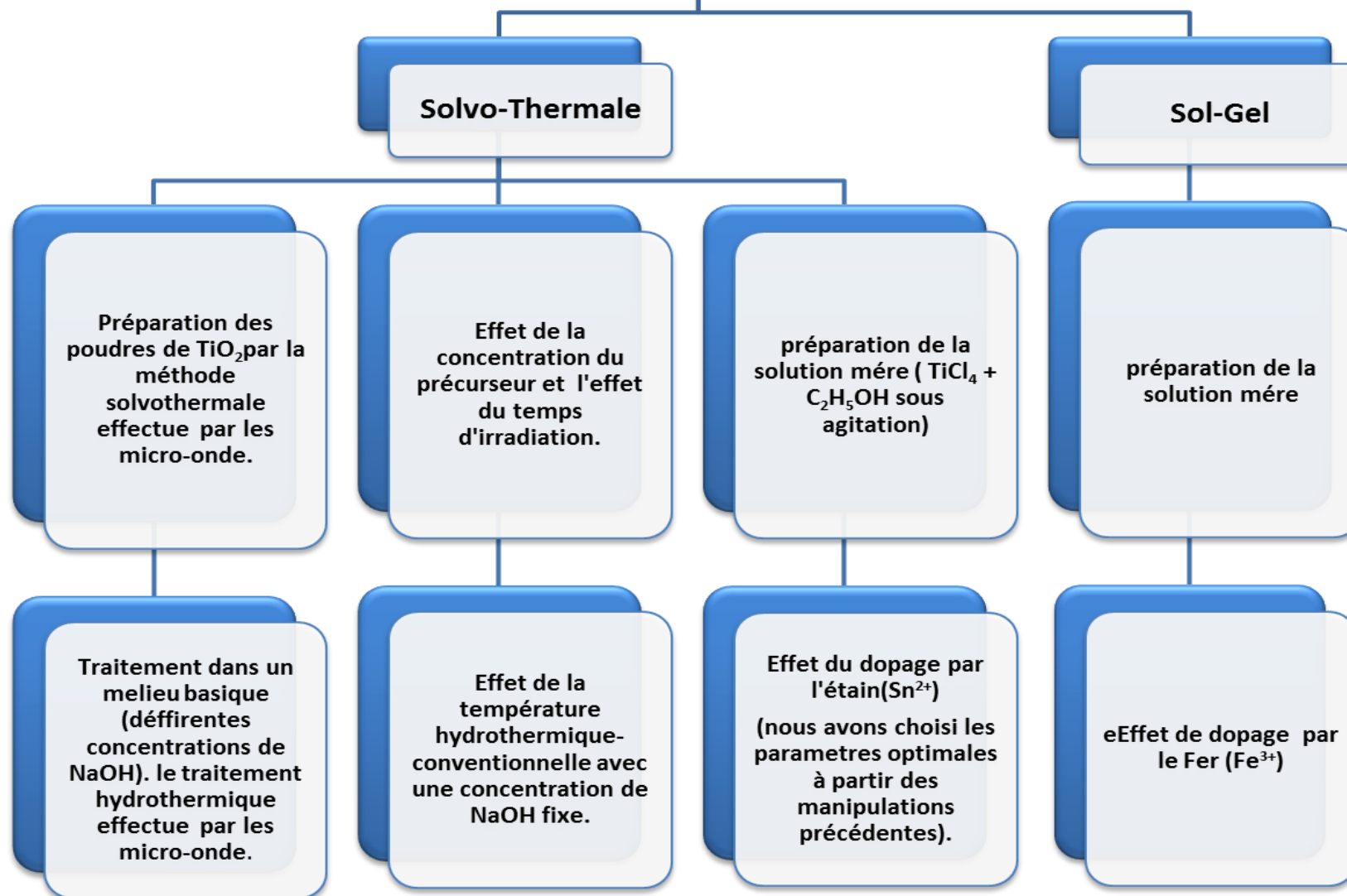
Formule	TiCl₄
Masse molaire	189.77
Densité de vapeur par l'aire	6.54
Point de fusion	-24.1C°
Point d'ébullition	136.4C°
Tension de vapeur	10.00 mm d'Hg (1.33322KPa) à 20C°
Concentration à saturation	13157.8947 ppm
Facteur de conversion (ppm>mg/m³)	7.762

VI.1.2. Préparation des échantillons

Nous avons préparé plusieurs séries des échantillons par la méthode solvothermal et la méthode sol-gel. Le tableau suivant récapitule les différentes étapes suivies pour élaborer les différents échantillons dans ce travail.

Organigramme VI.1 : récapitule les différentes étapes pour élaborer les différents échantillons.

Préparation des échantillons



2.1. Préparation des nanopoudres de TiO₂ anatase suivi par un traitement hydrothermal dans un milieu basique (NaOH) par les micro-ondes

2.1.1-Préparation de la Solution

Dans cette étude, le précurseur utilisé est le tétrachlorure de titane (TiCl₄). La procédure de préparation de la solution inclut la dissolution de TiCl₄ dans l'éthanol. Le tétrachlorure de titane (2.9ml TiCl₄) est ajouté lentement à l'éthanol (50ml C₂H₅OH (96%)) (goutte à goutte). Le mélange a été agité vigoureusement pendant (1.5h). Cette interaction a été déterminée dans un bain d'eau glacé. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre légèrement visqueuse avec une température 0C°.

2.1.2-Traitement solvothermale

La solution obtenue a été placée dans un autoclave de téflon, cet autoclave a été placé dans une micro-onde (la micro-onde a été liée avec un régulateur de température). Les conditions solvothermique sont présentées dans la figure (IV. 2) :

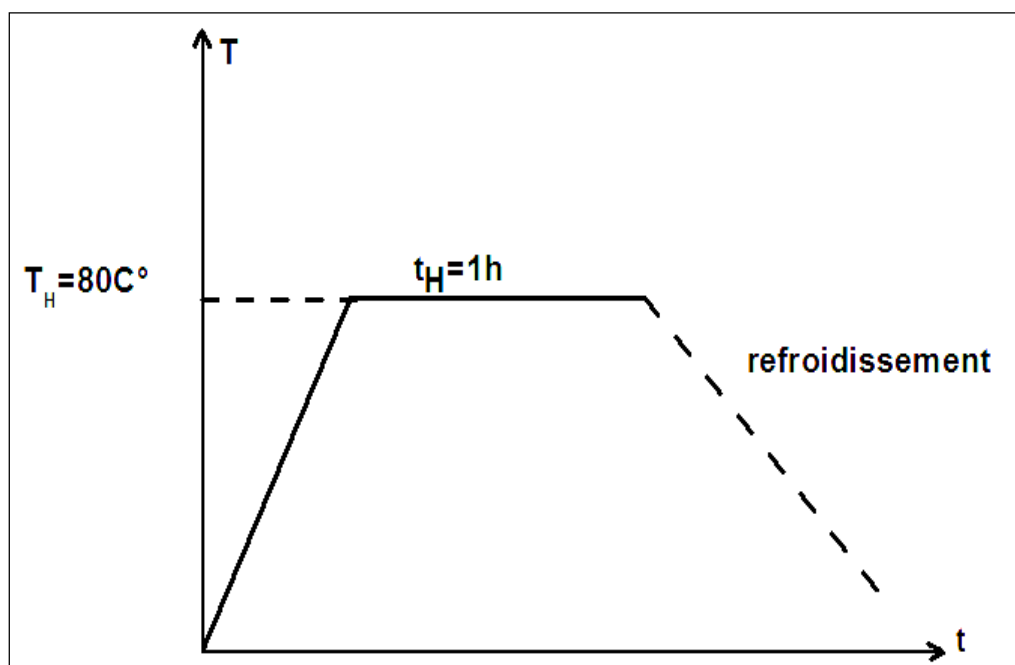


Figure IV. 2 : Les conditions solvothermique pour la préparation des nanopoudres de TiO₂.

2.1.3-Séchage des poudres

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure des poudres humides. Le séchage conventionnel est réalisé à pression atmosphérique, soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant).

Dans notre étude les poudres obtenues après la filtration (centrifugée) ont été séchées à 50 ° C pendant 20 h dans l'air.

2.1.4-Traitement thermique

Il apparaît nécessaire de traiter thermiquement la poudre brute afin d'obtenir des nanoparticules cristallisées. L'oxyde de titane présente trois phases : brookite, anatase et rutile. Cette étude portera uniquement sur la recherche de la forme anatase. La température de traitement doit être choisie pour obtenir la structure anatase. La phase anatase est la phase la plus stable thermodynamiquement pour des tailles de cristallites inférieures à 15 nm [1]. La température de traitement thermique choisie ne doit pas être trop élevée pour éviter la croissance des grains. A partir d'une température de 400°C, ce traitement permet d'enlever tous les résidus de synthèse et de lavage. La température de 400°C semble un choix judicieux pour effectuer les traitements thermiques de la poudre brute de TiO₂ afin d'obtenir la phase anatase pure (éviter la transition anatase/rutile).

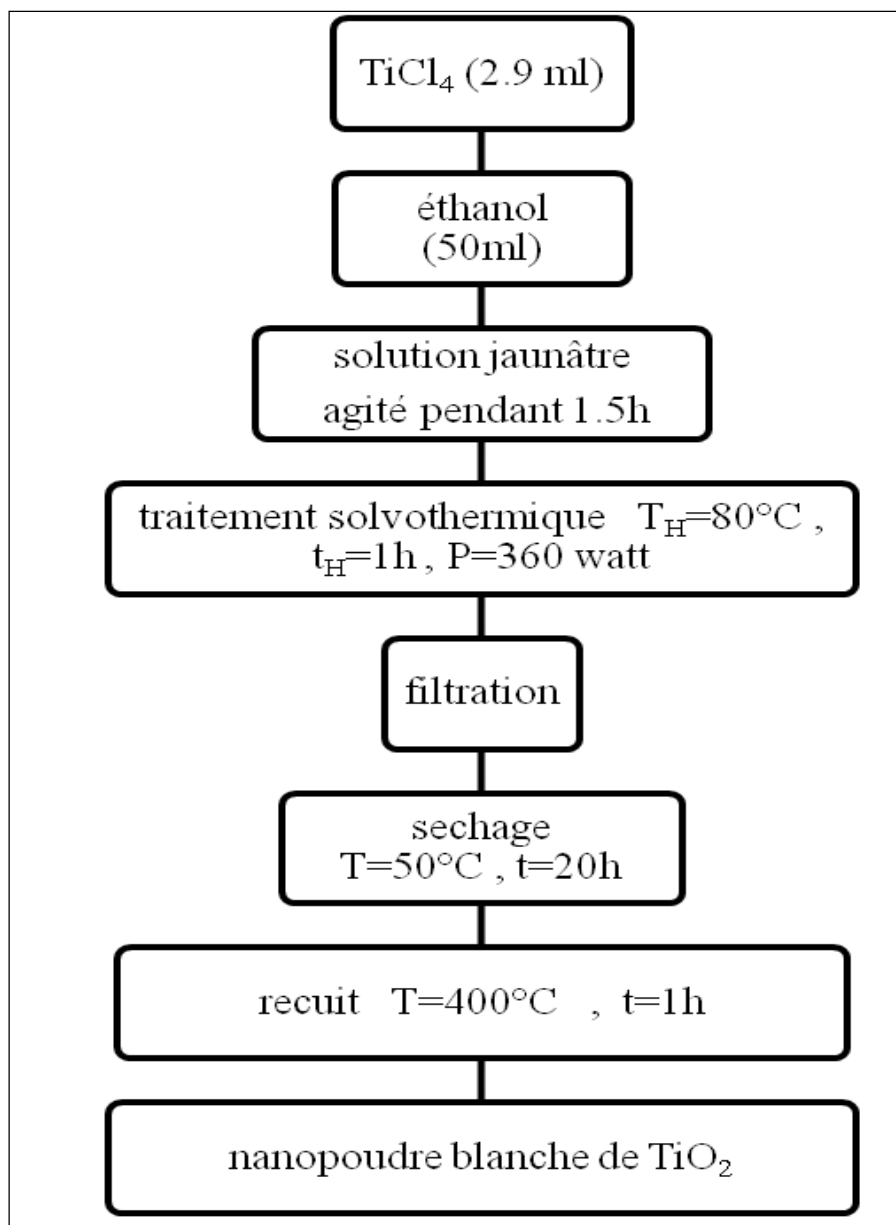


Figure IV. 3: Organigramme représentant les différentes étapes de préparations des nanopoudres de TiO₂ par la méthode solvothermale assisté par micro-onde.

2.1.5-Traitement par NaOH des nanopoudres de TiO₂

Nous utilisons ici les nanopoudres de TiO₂ obtenues dans la première étape comme matériau de départ. Dans cette partie nous avons changé à chaque fois la concentration de la solution NaOH (5M, 10M et 15M). On a dispersé 50 mg de TiO₂ en 50 ml de la solution NaOH sous agitation 15 min. Après, nous avons mis la solution dans un autoclave de téflon, qui a été placé dans une micro-onde à 100 ° C pendant 2 heures.

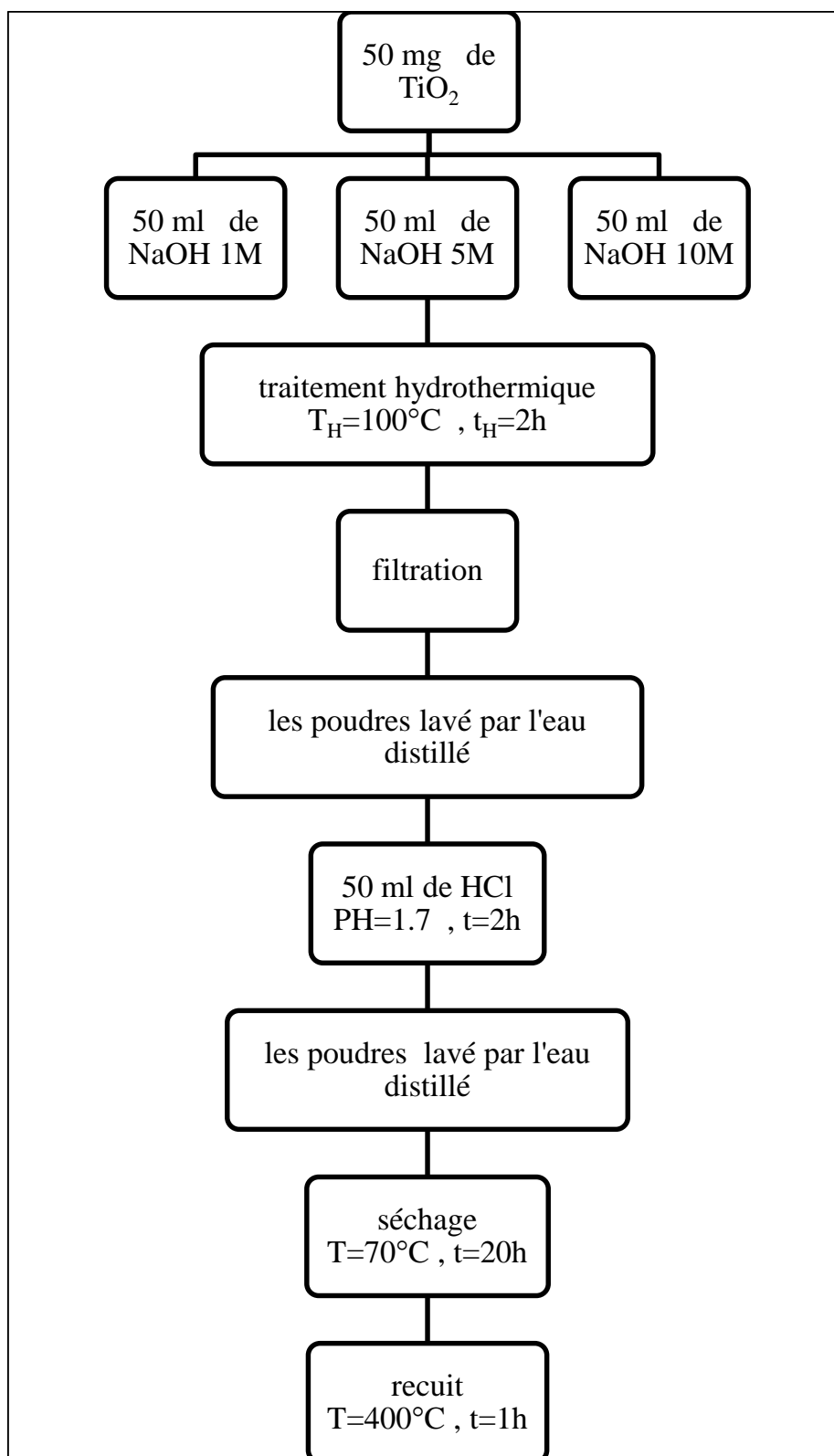


Figure IV. 4 : Organigramme représentant les différentes étapes de traitement des nanopoudres de TiO_2 dans la solution de NaOH par la méthode hydrothermale assisté par micro-onde.

Le précipité blanc obtenu est lavé par de l'eau distillée 3 fois (chaque fois avec 10 ml), filtrée et transférée à 50 ml de la solution aqueuse de HCl avec un pH=1.7 pendant 24 heures (ce traitement est nécessaire pour éliminer les résiduelles des ions Na⁺). Après ce traitement les précipités obtenus sont filtrés et lavés par de l'eau distillée (3 fois). Le précipité obtenu a été séché à la température de 70 ° C pendant 20 h dans l'air et a été recuite à 400 ° C pendant 1 h.

2.2. Préparation des nanopoudres de TiO₂ anatase à différentes concentrations du précurseur et à différentes temps d'irradiation

Dans cette partie nous examine l'effet de la concentration initiale du précurseur et l'influence des temps d'irradiation sur la taille et la morphologie des nanopoudre de TiO₂. Après une étude bibliographique on a choisi les concentrations suivantes : 4.5% et 5.48% de TiCl₄ (98%). Dans une synthèse typique ; 4,5% et 5.48% de TiCl₄ (98%) a été ajouté goutte à goutte à 95,5% d'éthanol (96%) avec une agitation continue (1.5h) (dans un bain d'eau glacée) pour former une solution transparente de couleur jaunâtre à 0 ° C. la solution placée dans un autoclave de téflon et ensuite dans une micro-onde et à chaque fois nous changeons le temps d'irradiation (40s, 60s, 90s and 180s). Les poudres obtenues après la filtration ont est séchées à 100 ° C pendant 20 h et après ont été recuites à 360 ° C pendant 1 h.

Tableau VI. 2 : présentent les concentrations du précurseur et les temps d'irradiation utilisé pour la préparation des échantillons.

4.5% de TiCl ₄		5.48% de TiCl ₄	
Temps d'irradiation (s)			
40	60	90	180

Après les caractérisations nous avons conclu les conditions optimales pour choisi un échantillon qui sera utilisé comme matériau de départ dans le traitement hydrothermale conventionnel.

2.3. Traitement des échantillons par la méthode hydrothermale conventionnelle

La poudre de TiO_2 anatase obtenue à 40s a été utilisée comme matériau de départ pour sa faible taille des grains. Une quantité de 150 mg de TiO_2 a été suspendue dans 55 ml de la solution NaOH (15M). Ensuite, la solution a été placée dans un autoclave de téflon à 120, 160 et 200 ° C (hydrothermale conventionnel) puis dans un four conventionnel pendant 24 h et on refroidit à la température ambiante naturelle. Les produits obtenus sont filtrés, lavés avec l'eau distillée et après placée dans une solution de HCl (pH = 1,3) pendant 24 h (ce traitement est nécessaire pour éliminer les résiduelles des ions Na^+), puis on le lave avec de l'eau distillée plusieurs fois. Enfin, la poudre a été séchée à 100 ° C pendant 24 heures dans l'air et a été recuite à 360 ° C pendant 1 h dans l'air.

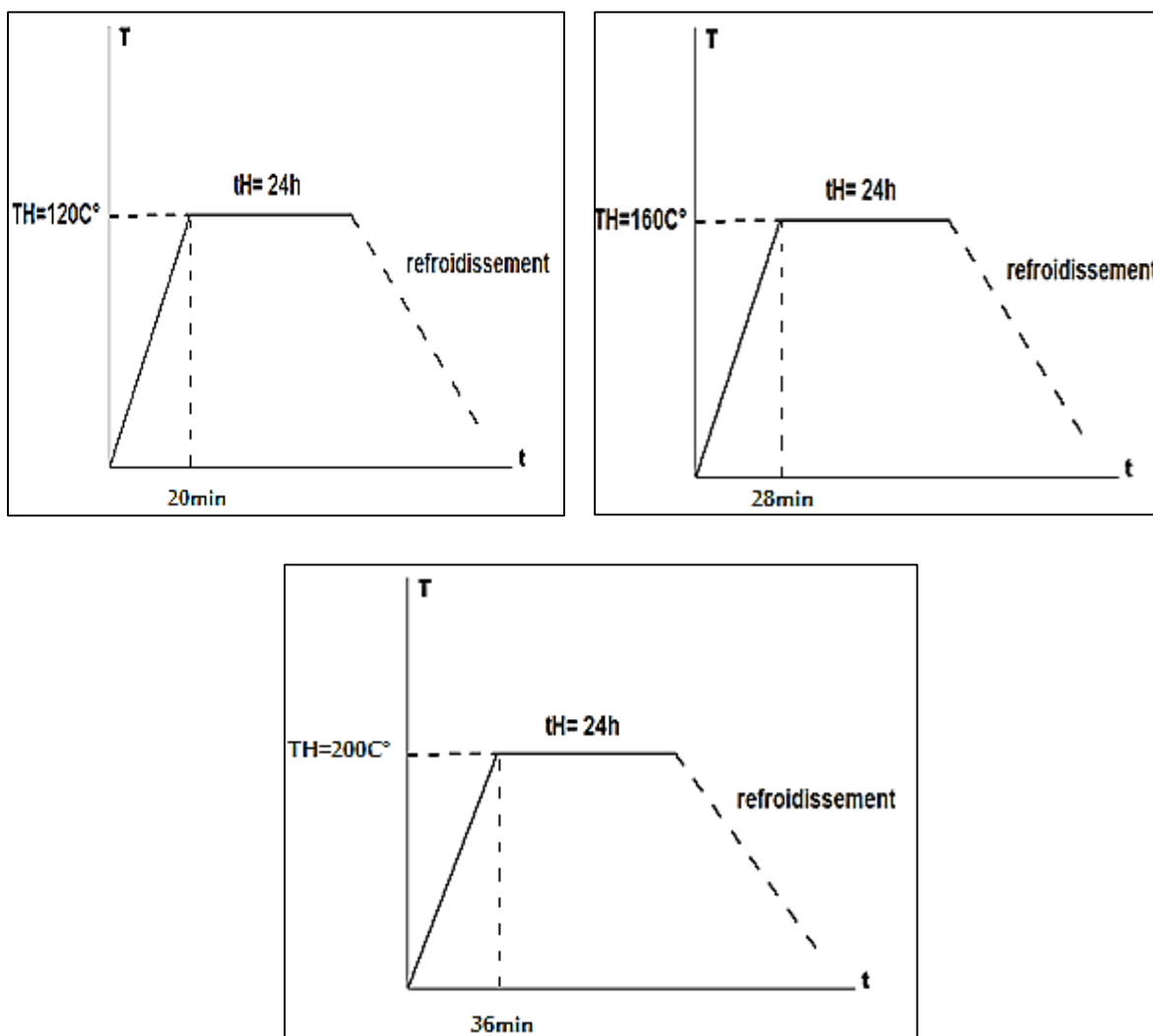


Figure IV. 5: les conditions de traitement hydrothermal des nanopoudres de TiO_2 .

2.4. Préparation des nanopoudres de Sn-TiO₂ par la méthode solvothermale

L'étude bibliographique révèle que l'opération de dopage présente un intérêt applicatif, mais également fondamental dans les divers domaines technologiques. L'incorporation d'un élément étranger dans une matrice peut modifier ou stabiliser la phase d'un matériau. Les propriétés cristallographiques de certains matériaux ont ainsi pu être modifiées et améliorées (modification) la température de transformation de l'anatase en rutile [2].

Le dopage des nanoparticules de TiO₂ anatase par Sn²⁺ a été effectués par le procédé hydrothermal, en utilisant le [TiCl₄] comme source de titane et le [SnCl₂] comme source de dopant (Sn²⁺). 2,5 ml de TiCl₄ ont été dissolues dans l'éthanol avec un rapport volumique de 1:4 , la solution est agitée vigoureusement pendant 15 min dans un bain glacé. Les quantités de SnCl₂ prédéterminées ont été ajoutées à la solution précédente. La solution obtenue a été placée dans un autoclave de téflon, cet autoclave placé dans une micro-onde pendant 45s. Les conditions hydrothermiques sont présentées dans le tableau **VI.3** suivant.

Les précipités obtenus sont séché à 100 ° C pendant 20 h dans l'air et a été recuit à 400 ° C pendant 1 h.

Tableau VI.3 : présentent les conditions hydrothermiques et la quantité du dopant.

La puissance de la micro-onde (watt)	Temps d'irradiation (s)	Taux de dopage Sn ²⁺ %				
360	45	0	0.3	1	3	4

2.5. Préparation des nanopoudres de Fe³⁺-TiO₂ par la méthode sol gel

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse des matériaux dopés, en effet, un des avantages principaux du procédé sol-gel est la possibilité de faire un dopage facilement des solutions élaborées [3]. Le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice et le dopant qui peut être un précurseur alkoxyde ou un sel métallique [4].

Les nanoparticules de TiO₂ dopée par Fe³⁺ (0,1 - 1,5% mol de Fe³⁺) ont été élaborées par le procédé sol-gel, en utilisant le tétrachlorure de titane (TiCl₄) comme source de titane et le trichlorure de fer (FeCl₃) comme source des ions de dopant. Dans une synthèse typique ; 2,5 ml de TiCl₄ ont été dissous dans l'éthanol avec un rapport volumique de 1:4, la solution a été agité vigoureusement pendant 5 minutes dans un bain de l'eau glacée. Les quantités de FeCl₃ ont été prédéterminées puis ont été ajoutés à la solution précédente sous agitation. Après, la solution de NH₄ - OH (0.1M, pH = 11) a été ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse pendant 30 min jusqu'à ce que la valeur final du pH de 9. Après la filtration, les poudres ont été séchées à 100 C ° pendant 24 h à la température ambiante, puis calcinés sous air à 350 ° C (pendant 3h).

VI.2. Techniques de caractérisation des poudres

Nous avons caractérisé les nanopoudres d'oxyde de titane par des méthodes variées : La diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes, la Microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure, la spectroscopie UV-visible- pour l'étude des propriétés optiques et enfin les spectres IR pour la composition chimique, afin d'examiner la propreté du matériau. La photoluminescence (PL) a été faite à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué ces expériences au laboratoire département laser du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

VI.2.1-Analyse structurales et morphologiques

1.1-Diffraction des Rayons X (DRX)

Dans ce travail, nous avons utilisé le diffractomètre du département de Physique de l'université Mentouri, c'est un diffractomètre à poudre automatisé : Siemens D8 Avance (Figure IV. 6). Ce diffractomètre utilisé les rayons X pour déterminé la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre (I=30mA et V=40kv). Le balayage a été fait pas à pas, entre 20° et 75°.



Figure IV. 6 : Diffractomètre de type Siemens D8 Avance.

1.1.1 Principe de la méthode :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires identifiés par les indices de Miller (hkl); ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayon X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la loi de Bragg est satisfaite [5].

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marches des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

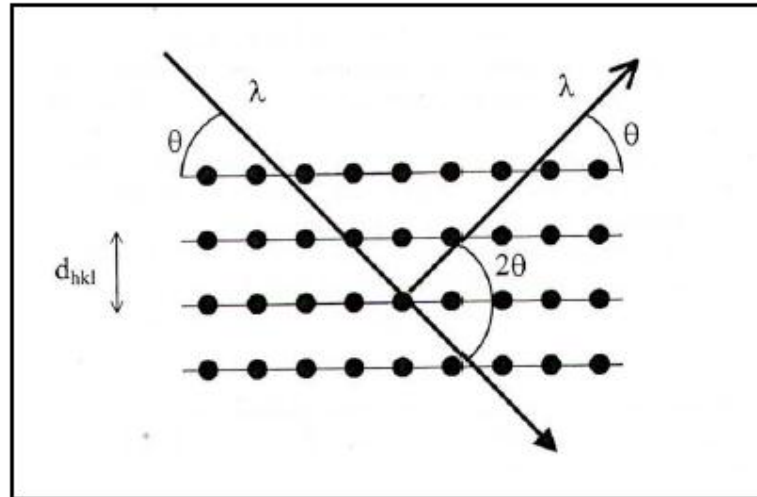


Figure IV.7 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [5].

L'étude du diffractomètre permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les microcontraintes et la présence d'une texture.

Les positions et les intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

1.1.2. La taille des cristallites

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractants de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [6-9].

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

-D désigne la taille des cristallites,

-K: constante comprise entre 0.89 et 1.34 ; dépend de la forme de cristallite (dans notre cas $k = 0.94$).

- λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).

- θ la position du pic de diffraction considéré.

- β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

1.1.3. La déformation de la matrice

La variation locale des paramètres de maille crée des microdéformations qui engendrent une dispersion Δd des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne. L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque, qui est d'autant plus important que la tâche est située loin de l'origine du réseau réciproque.

La distorsion de la matrice a été déterminée, en utilisant la formule suivante [10] :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (2)$$

1.2. Analyse par le Microscope électronique à balayage (M.E.B)

Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30 (du laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM), université de Constantine) et un MEB de type Philips XL 30 FEG ESEM, de centre de recherche (CRNA).

1.2.1. Principe de la méthode

La Figure IV.8 illustre le schéma de principe d'un MEB : Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le principe du balayage (construction de l'image point par point) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements [11, 12].

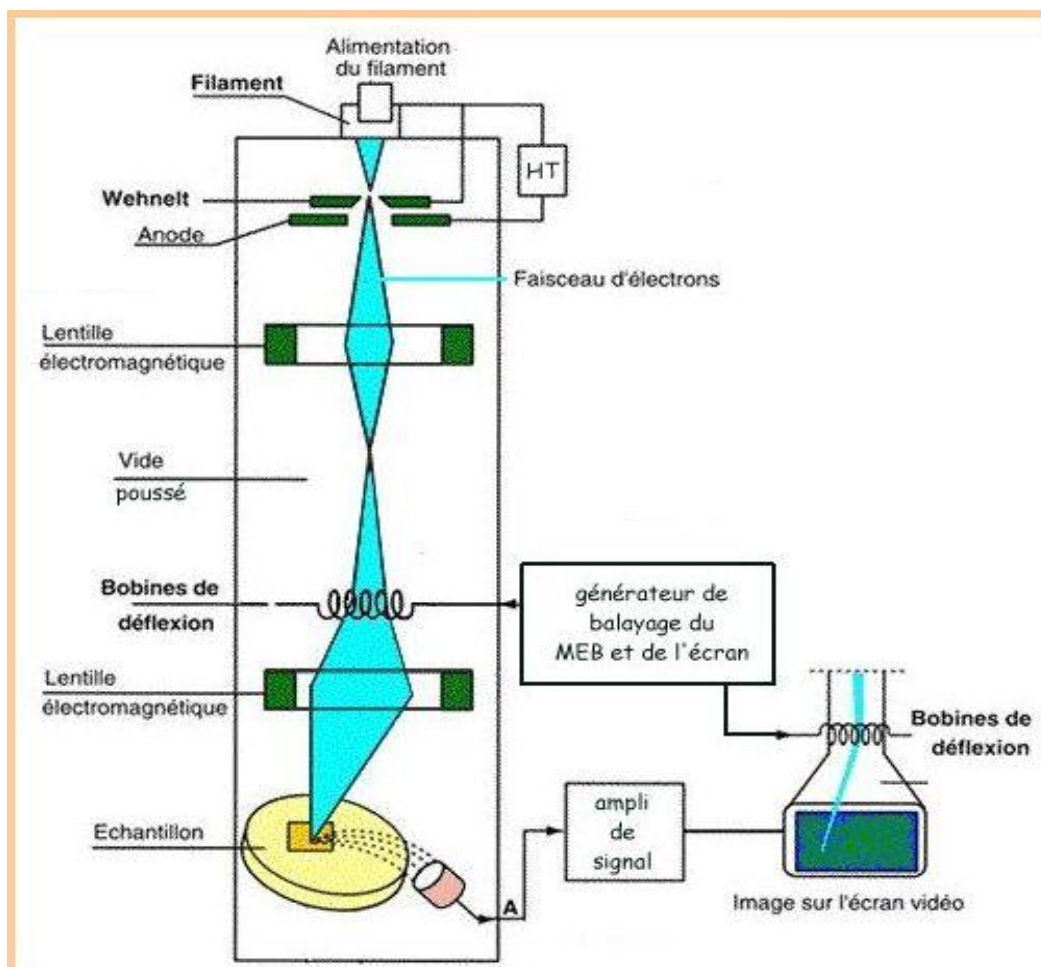


Figure IV.8 : Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB) [12].

VI.2.2. Analyse spectroscopiques

2.1. Analyse par le Spectroscopie infrarouge

2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique ; les molécules vont être animées des mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des ν_{vib} de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique [12]. Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en information. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le

dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

2.2. Analyse par le Spectroscopie UV visible

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse. On dit dans ce cas que la molécule a subi une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur état fondamental à un état excité de niveau d'énergie supérieur. Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité. Pour les matériaux semi-conducteurs cette énergie doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap (bande interdite) du semi-conducteur [12].

Un semi-conducteur massif présente une configuration électronique en bandes. Les électrons sont repartis selon la bande de valence et la bande de conduction ; par contre les nanocristaux semi-conducteurs eux présentent une discrétisation des niveaux d'énergies [14-17] qui se traduit par l'élargissement de la bande interdite. Par conséquent un spectre d'absorption optique est constitué d'un ensemble des pics et des bandes d'absorption spécifiques au matériau étudié.

L'absorption par les matériaux d'énergie suite à une interaction rayonnement matière est régie par la loi de Beer- Lambert :

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) e^{-\alpha X r} \quad (3)$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- I est l'intensité de la lumière transmise.
- α est le coefficient d'absorption (en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- X est la longueur du trajet optique (en m ou en cm).
- r est la concentration de l'entité absorbante, atomes ou molécules, dans le milieu (molm^{-3}).

Un spectre ultraviolet-visible est pour l'essentiel un graphe d'une absorbance en fonction de la longueur d'onde dans les régions visible et ultraviolet.

2.2. 1. Le principe du spectrophotomètre

Le principe consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible : Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) et une deuxième lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

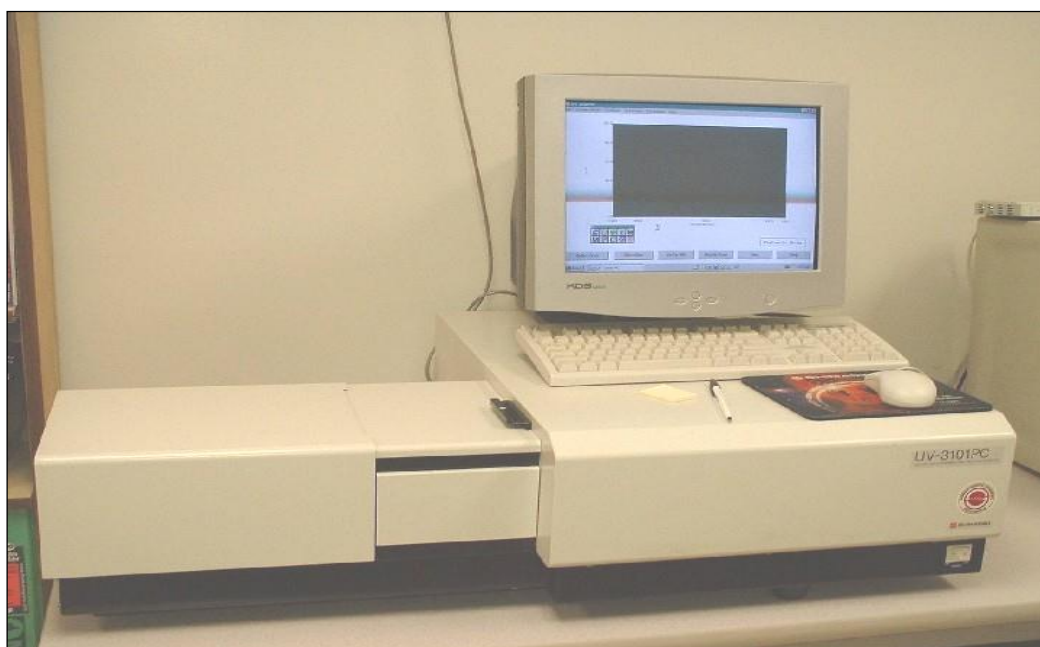


Figure IV. 9: Spectromètre UV-Visible de type UV 3101 PC.

Pour l'analyse en absorption UV-Visible de nos matériaux on a fait usage d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV 3101 PC Shimadzu avec une plage spectrale s'étalant de 190 nm à 3200 nm et dont le principe de fonctionnement est représenté schématiquement par la figure 17. La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière incidente (I) passant au travers de l'échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I_0) avant ce passage. Le rapport de ces deux intensités I / I_0 est appelé transmittance et est habituellement exprimé

comme un pourcentage (%T). On exprime en fonction de la transmittance la densité optique ou l'absorbance notée A par :

$$A = -\log(T\%) \quad (4)$$

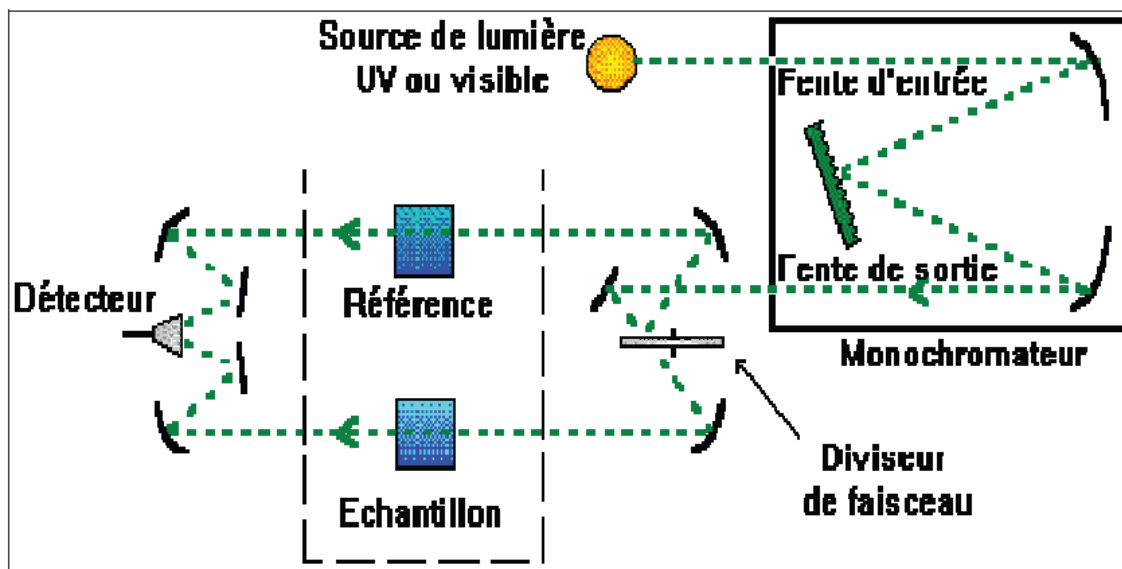


Figure IV. 10: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux [12].

2.3-Analyse par la photo luminescence (P L)

La photoluminescence est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70. Nous devons donc limiter notre étude sur un aspect précis de cette technique.

Pour les propriétés optiques ; nous avons caractérisé nos échantillons à l'aide de la spectroscopie de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué ces expériences au laboratoire département laser du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA). La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs, les poudres et les isolants.

La photoluminescence peut servir à :

- ❖ étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.
- ❖ La détermination de l'énergie de gap de l'échantillon.

- ❖ Localiser les défauts dans le cristal.
- ❖ Nous renseigner d'une manière générale sur la qualité du produit final.
- ❖ mettre en évidence les niveaux quantiques provenant de l'empilement de semi-conducteurs ayant des gaps d'énergie différents.

2.3.1. Définition et principe

La photoluminescence (PL) est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs, des poudres ou isolants. Le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Après un certain temps, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon, d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis.

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgénoluminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules α, β (radio luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse: la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

2.3.2. Description du spectromètre

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55 (figure VI. 11)



Figure IV. 11: Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes : l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données.

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur le Figure IV. 12. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon qui est dans notre cas 325 nm. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi transparente (Beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

L'intensité du faisceau exciteur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital.

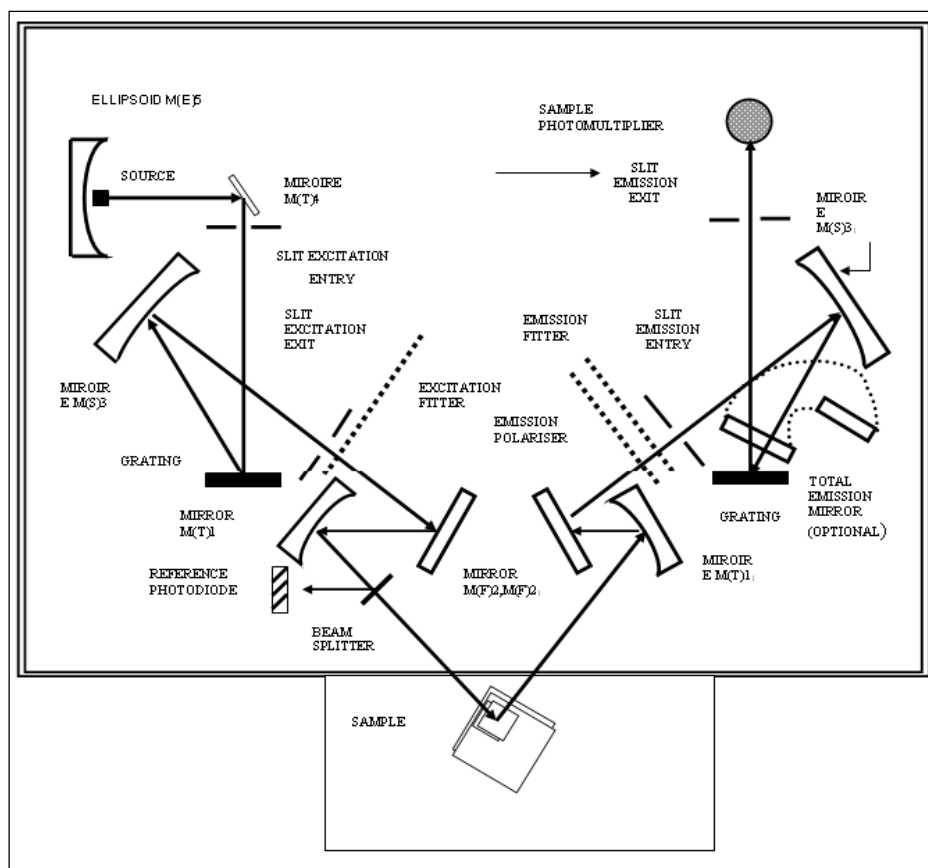


Figure IV. 12: Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab (figure IV. 13).

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont à ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

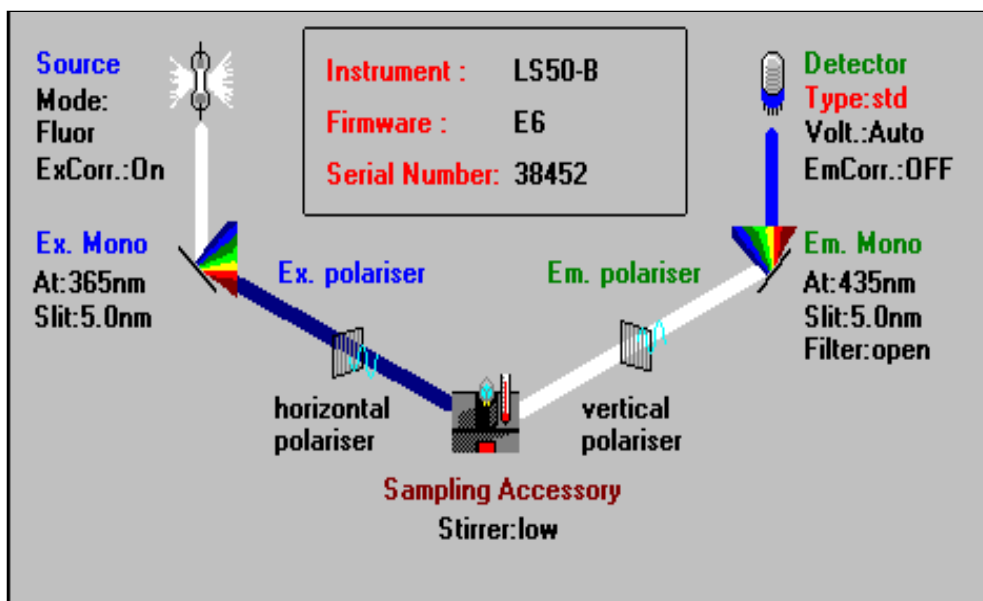


Figure IV. 13: Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres accessible par le logiciel FL Winlab.

2.3.3 Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission.

Le rendement quantique de la luminescence est le rapport du nombre de photons émis par l'échantillon au nombre de photons absorbés. Comme le cristal retourne à l'état fondamental en restituant l'énergie d'excitation sous forme lumineuse ou thermique, il y a compétition entre les transitions radiatives et non radiatives.

Soit P_r et P_{nr} le nombre des transitions radiatives et non radiatives par unité de temps. Le rendement quantique est défini par :

$$\eta = \frac{P_r}{(P_r + P_{nr})} \quad (5)$$

L'intensité de la luminescence est proportionnelle à η qui dépend de la température. On admet que P_r est sensiblement indépendant de la température, alors que P_{nr} croît avec la température.

Ceci nous amène à définir le spectre d'excitation qui joue un rôle incontournable dans l'étude des phénomènes de luminescence. Le spectre d'excitation est la variation du rendement quantique de la luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, la longueur d'onde d'émission étant fixée. Par conséquent, le spectre d'excitation donne l'efficacité de l'excitation de l'émission, c'est-à-dire qu'il nous indique où est ce qu'il faut exciter pour observer l'émission en question.

Il est important de signaler la différence entre le spectre d'excitation de la luminescence et le spectre d'absorption. Ce dernier indique toutes les absorptions du cristal qui conduisent à l'atténuation du faisceau incident, alors que le premier n'enregistre que l'absorption qui mène à une émission radiative. Par conséquent la comparaison de ces deux spectres pour le même échantillon peut fournir des informations importantes sur les processus de désexcitation non radiative.

On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur etc.

Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristallin, couches minces). Les spectres ont été corrigés pour la dépendance en longueur d'onde de l'efficacité de détection par une courbe de correction délivrée par le constructeur de l'appareil. Les spectres d'émission sont tracés en tant qu'énergie émise relative par intervalle constant d'énergie comme recommandé pour les larges bandes d'émission [18].



Références

Chapitre VI

- [1] Peng PU, étude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO₂ nanostructurés, thèse doctorat, université pierre et marie curie de paris, (2012).
- [2] K Byrappa , M Yoshimura Noyes, In Handbook of Hydrothermal Technology, Publications, (2001).
- [3] G.W Morey, P Niggli, The hydrothermal formation of silicates, Am. Chem. Soc, 35, (1913) 1086.
- [4] A Rabenau, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, Chem. Int. Ed. Engl, 24 (1981) 1026.
- [5] Suzy Surble, Effet de la géométrie du ligand sur la fluorescence de Eu³⁺ dans des matériaux hybrides, (2006).
- [6] Eduardo Ruiz-Hitzky, Le four micro-ondes: de la cuisine à la chimie de synthèse, Institut des Sciences des Matériaux de Madrid, CSIC, Espagne, (2011).
- [7] H.M Kingston, S.J Haswell, Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation, and Applications, American Chemical Society, Washington, (1997).
- [8] David Grossin, Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, thèse doctorat, de Caen / Basse-Normandie, (2006).
- [9] R Capasso, the chemistry, biotechnology and ecotoxicology of the polyphenols naturally occurring in vegetable wastes, Curr. Top. Phytochem, 1(1997)145.
- [10] Laboratoire des Oxydes et Fluorures, Faculté des Sciences et Techniques, Université du Maine, Le Mans Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes.
- [11] F. Gardiol, Hyperfréquences, Edition Dunod, (1987).
- [12] P Lorrain, D. R Corson, Champs et ondes électromagnétiques, Edition Armand Colin-Collection, (1979).
- [13] J Thuery, Les micro-ondes et leurs effets sur la matière, 2ème edition, Lavoisier Technique et Documentations, (1989).
- [14] A Parker et al, environmental interaction of clays, clays and the environment spinger, 3(1989).
- [15] Asma Farhat, Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application, thèse doctorat, Université d'Avignon, (2010).
- [16] Joël Poupon, Minéralisation assistée par micro-ondes, (2006).

- [17] Jian-Wen Shi , Jing-Tang Zheng , Yan Hu, Yu-Cui Zhao, Influence of Fe³⁺ and Ho³⁺ co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 247.



Chapitre V

Résultats et

Discussions

Dans ce chapitre, nous intéressons à l'étude des propriétés structurales et optiques de nos échantillons obtenus. Nous présentons donc les différents résultats, ainsi que l'interprétation des résultats. Les paramètres structuraux sont souvent responsables des comportements physico-chimiques du matériau. La connaissance de ces paramètres permet généralement d'expliquer et parfois de prédire les propriétés du matériau. Pour avoir un maximum d'informations sur les produits obtenus, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées. Les caractérisations optiques permettent d'une part de mieux comprendre les mécanismes de l'interaction lumière-matière et d'autre part d'optimiser les conditions d'élaboration et d'observer l'influence des dopants et des traitements thermiques.

V.1- Caractérisation des nanopoudres de TiO₂ anatase traité par les micro-ondes dans un milieu basique (NaOH)

V.1. 1. Caractérisation par diffraction des Rayon X

La caractérisation structurale des nanopoudres de TiO₂ a été effectuée par la technique de diffraction des rayons X. La figure **V.1** présente les spectres de diffraction des rayons X des nanopoudres de TiO₂ anatase élaborées par traitement solvothermale assisté par les micro-ondes sous les conditions ($T_H=80^\circ\text{C}$, $T_H=1\text{H}$) non traitée. Les spectres obtenus mettent bien en évidence la présence de plusieurs pics. Ces pics correspondent bien à la phase l'anatase (pas des pics d'impureté), dont les premiers plans sont (101), (004) et (200). Le premier pic qui apparaît à $2\theta \approx 25^\circ$, correspondant au plan (101), est le plus intense. La présence de ce pic et l'absence du pic à 27.45° (caractéristique de la phase rutile) montre que le recuit effectué est bien nécessaire à la formation de la phase anatase. On observe que la cristallinité des nanopoudres des échantillons traités est meilleur en comparaison avec l'échantillon non traité.

Les spectres de diffraction, nous on permit de déterminer la structure ainsi que la taille des nanocristaux de l'oxyde de titane. La taille des grains est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (101) (le pic le plus intense), cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer (**VI-1**).

La distorsion des matrices de TiO₂ a également été estimée à partir des spectres DRX en utilisant l'équation (**VI.2**).

Les caractéristiques structurales des échantillons élaborés dans cette étude sont résumées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Présente les caractéristiques structurales des échantillons.

échantillons	Taille des grains (nm)	Déformation de la matrice (%)
TiO_2	14.56	20.71
TiO_2 -NaOH 1M	13.75	21.95
TiO_2 -NaOH 5M	13.66	21.92
TiO_2 -NaOH 10M	13.64	22.11

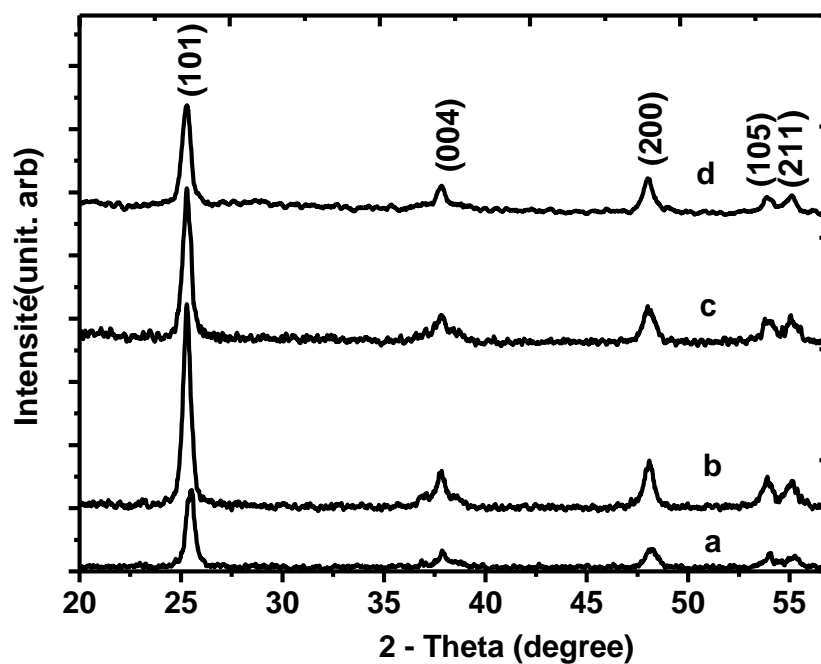


Figure V.1 : diagramme de diffraction des rayons X des nanopoudres de TiO_2 préparées par la méthode hydrothermale et post traité dans différentes concentrations de NaOH : (a): TiO_2 non traité, (b): TiO_2 - 1M NaOH, (c): TiO_2 - 5M NaOH, (d): TiO_2 - 10M NaOH. Intensité

V.1.2. Caractérisation morphologique

Les morphologies des échantillons obtenus ont été observées par une microscopie électronique à balayage de type VEGA TS 5130 MM. La figure V. 2 donne les morphologies des poudres préparées. Il peut être observé à partir de la figure V. 2(a et b), des clusters et des agglomérations des particules. La figure V.2(c) représente la morphologie des nano-bâtons obtenus après un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH (5M). L'analyse de cette image montre que les nano-bâtons ont une longueur moyenne et de diamètre moyen varies. L'échantillon obtenu après un traitement hydrothermal dans la solution de NaOH (10M) présente des petites structures comme les fleurs (flower-like) (figure V.2 (d)).

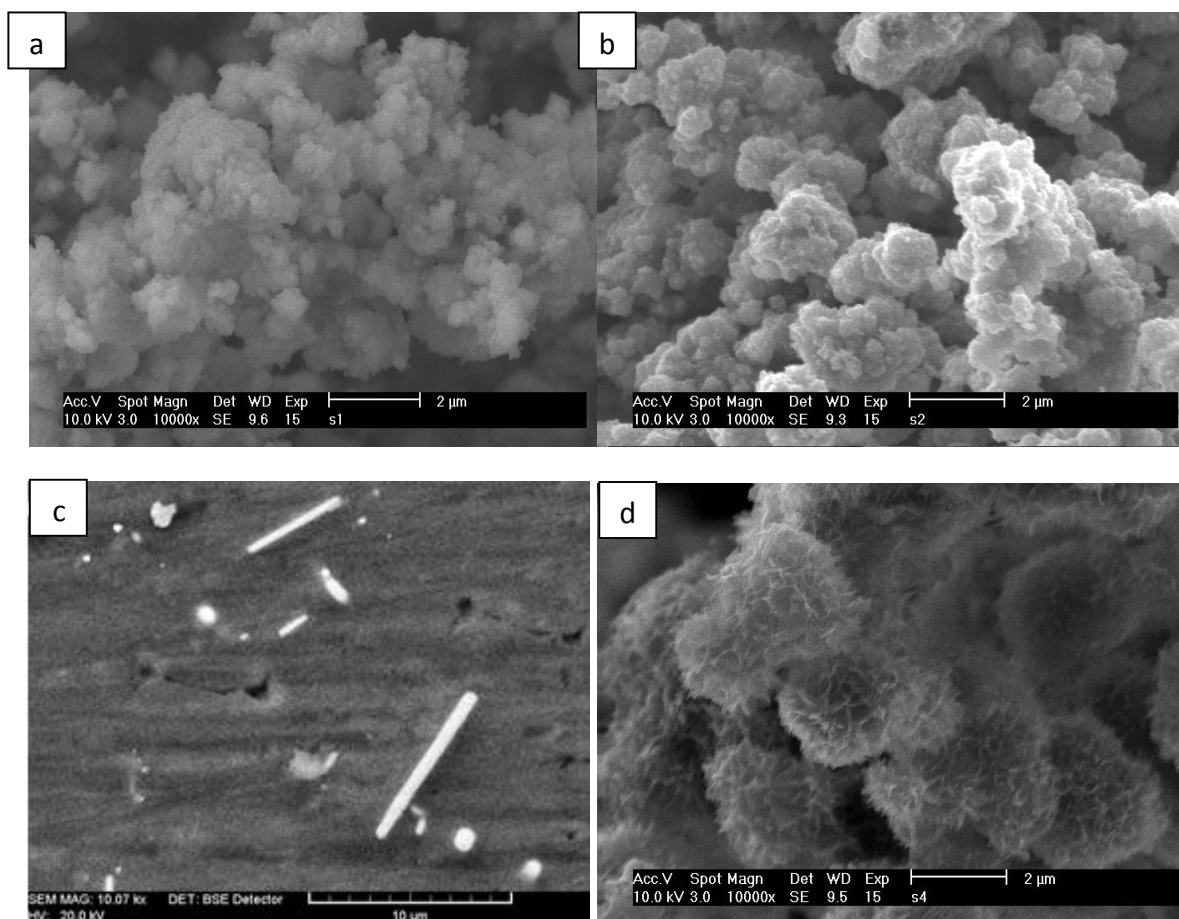


Figure V.2 : Micrographie MEB des nanopoudres de TiO_2 préparées par la méthode hydrothermale à différentes concentrations de NaOH : (a): TiO_2 non traité, (b): TiO_2 - 1M NaOH, (c): TiO_2 - 5M NaOH, (d): TiO_2 - 10M NaOH.

V.1.3. Caractérisation spectroscopiques

V.1.3.1. Caractérisation par spectrométrie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge (IR) permet de caractériser les matériaux polymères très rapidement avec peu de préparation d'échantillons. L'énergie du domaine de l'infrarouge peut être absorbée par les liaisons covalentes et groupements fonctionnels des molécules. Il en résulte des bandes d'absorption bien définies correspondant aux modes de vibration des molécules. Ainsi, chaque molécule possède un spectre infrarouge unique, révèle également des informations sur son environnement.

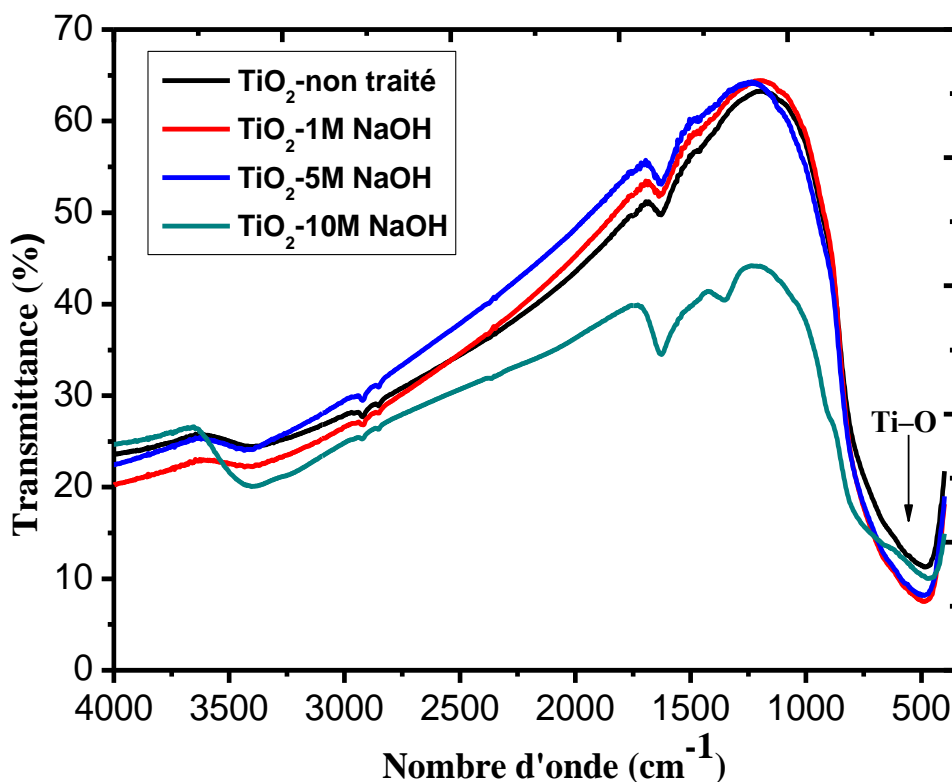


Figure V.3 : Spectres IR des nanopoudres de TiO₂ préparé par la méthode hydrothermale assisté par la micro-onde à différentes concentrations de NaOH .

La composition chimique des nanopoudres préparées à différentes concentrations de la solution de NaOH a été représentée dans la figure V.3. Pour nos échantillons on observe plusieurs bandes d'absorption correspondant aux modes de vibration d'espèces organiques comme l'hydroxyle, groupes des carboxylates et les alcanes. La plus large bande observée

entre 3700 et 3000 cm^{-1} est liée au mode de vibration du groupe hydroxyle O-H, Le premier pic est attribué à l'absorption des groupes hydroxyle de Ti-OH dans les sites actifs à faible tension [1], dans laquelle les molécules d'eau physisorbées sont liées par des liaisons hydrogènes avec les groupes de OH à la surface TiO_2 [2, 3]. Les pics entre 3000 et 2800 cm^{-1} sont affectés aux vibrations des groupes alcanes C-H. La très faible absorption observée à 1395 cm^{-1} est associée à l'apparition des carbonates espèces [4]. Ces résultats suggèrent que les nanopoudres de TiO_2 anatase sont très pures et de surface fortement hydratée.

V.1.3.2. Analyse des spectres UV-Visibles

La Spectroscopie UV-visible a été utilisée pour étudier la capacité d'absorption de la lumière de nos échantillons. Les changements dans les spectres d'absorption des échantillons traités et non traités dans la solution de NaOH sont présentés dans la figure V. 4. Le seuil d'absorptions UV-visibles des échantillons varie entre 387.5 nm et 370 nm L'absorption UV-visible est une fonction de la taille des cristallites de TiO_2 . Habituellement dans les nanomatériaux, la largeur de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur augmente avec la diminution de la taille des particules. La relation entre le coefficient d'absorption de l'énergie du photon incident et le gap optique du semi-conducteur est donnée par la relation suivante [5] :

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (V. 1)$$

Lorsque

α : est le coefficient d'absorption,

$h\nu$: est l'énergie du photon incident

n : est égal à 0,5 et 2,0 pour un semi-conducteur à transition directe et un semi-conducteur de transition indirecte, respectivement.

Tableau V.2 : Présente le E_g des échantillons.

échantillons	E_g (eV)
TiO_2	3.2
$\text{TiO}_2\text{-NaOH } 1M$	3.29
$\text{TiO}_2\text{-NaOH } 5M$	3.32
$\text{TiO}_2\text{-NaOH } 10M$	3.36

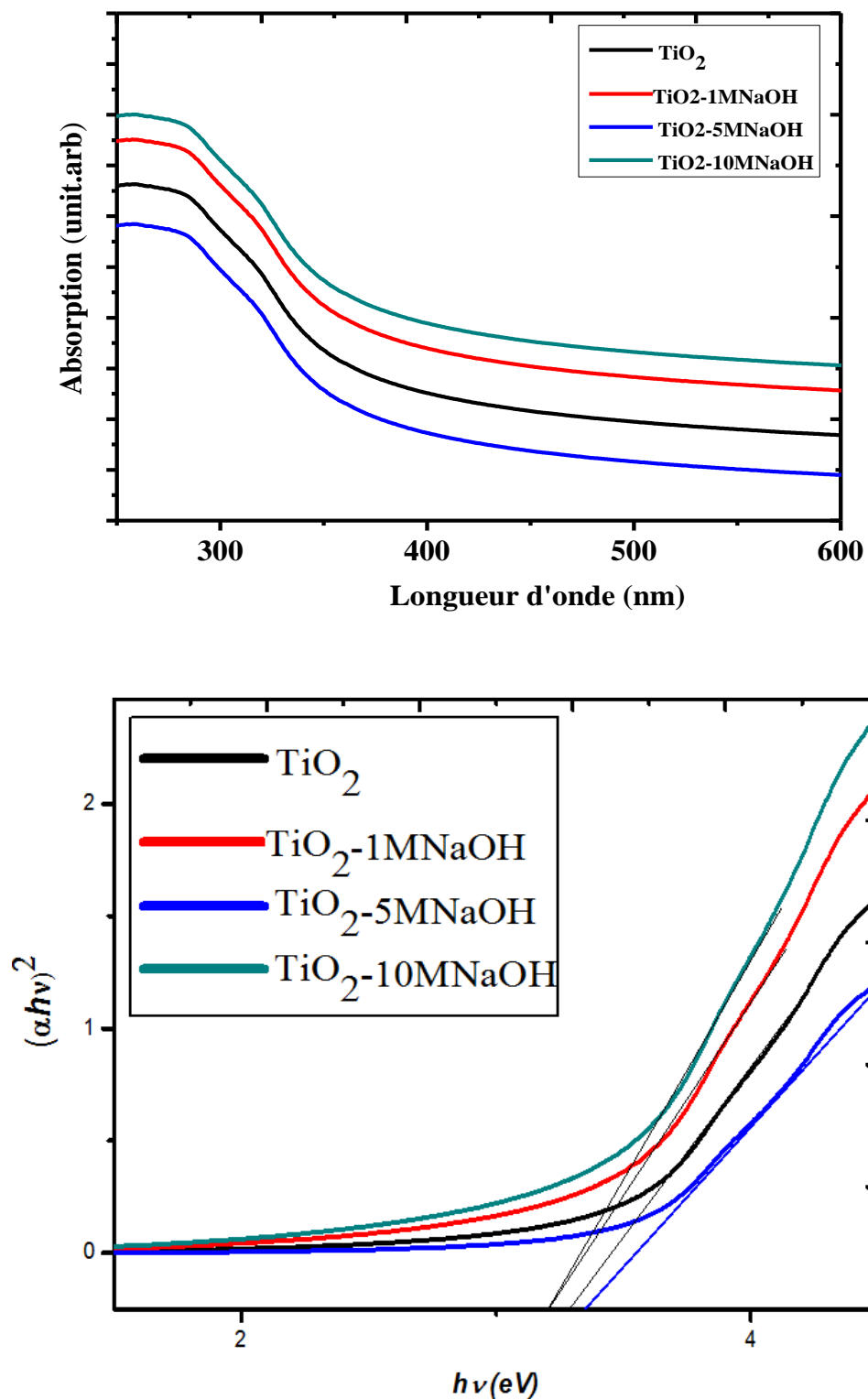


Figure V.4 : Spectres d'absorptions UV-visibles des nanopoudres de TiO₂ préparé par la méthode hydrothermale à différente concentration de NaOH .

Le TiO_2 est un semi-conducteur à gap direct, qui possède un très faible coefficient d'absorption. Les valeurs de la bande interdite estimée à partir de l'équation (V.1), des échantillons traités sont d'une valeur moyenne de 3.36 eV, qui correspondent à une longueur d'onde de 369.04 nm. Le décalage d'énergie de (0.16 eV) par rapport à l'échantillon non traité (3.2 eV) vers le bleu correspond à la formation des nanoparticules de TiO_2 . Les valeurs de l'énergie de gap des différents échantillons, sont présentées dans le tableau V.2.

V.1.3.3-Analyse des spectres de Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode puissante d'étude de la structure électronique d'un matériau semi-conducteur. Les Spectres d'émission de la photoluminescence (PL) peuvent être utilisés pour étudier l'efficacité du piégeage des porteurs de charge, immigration, transfert, comprendre le sort des électrons photo-générés, les trous dans les semi-conducteurs depuis l'émissions PL résultants à partir de la recombinaison des porteurs libres [6, 7]. La figure V.5 présente les spectres PL à la température ambiante des nanopoudres de TiO_2 traité et non traité par une solution de NaOH. Cinq pics d'émission apparaissent approximativement à 3.24, 3.02, 2.84, 2.62 et 2.39eV, qui correspond à des longueurs d'onde de 382, 410, 436, 473 et 518 nm respectivement. Les cinq pics d'émission apparaissent dans les régions UV, violet, bleu et vert respectivement. Le premier pic est attribué à l'émission de la transition bande a bande [7]. Ce dernier est exprimé l'émission de transfert de charge à partir de Ti^{3+} à TiO_6^{8-} [8, 9]. La différence entre l'énergie de bande interdite (3,2eV) et l'énergie du pic d'émission (2,39 eV) est d'environ 0,81 eV est provient par le déplacement de Stokes en raisonnement de l'effet de Franck-Condon [6-10]. La variation de l'intensité des spectres PL peut résulter aux changements avec les niveaux des défauts profonds du nano-cristallites de TiO_2 [11, 12]. Par conséquent, la plus faible intensité pourrait montrer le plus bas taux de recombinaison d'électrons photogénérés et des trous sur le niveau peu profond des nanopoudres sous lumineuse irradiation. On peut voir sur la figure V.5 l'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution de NaOH. À 10M NaOH l'intensité des pics atteint sa valeur la plus élevée. L'augmentation de l'intensité des pics pour les échantillons pourrait être provient l'introduction de nouveaux sites de défauts dans l'échantillon.

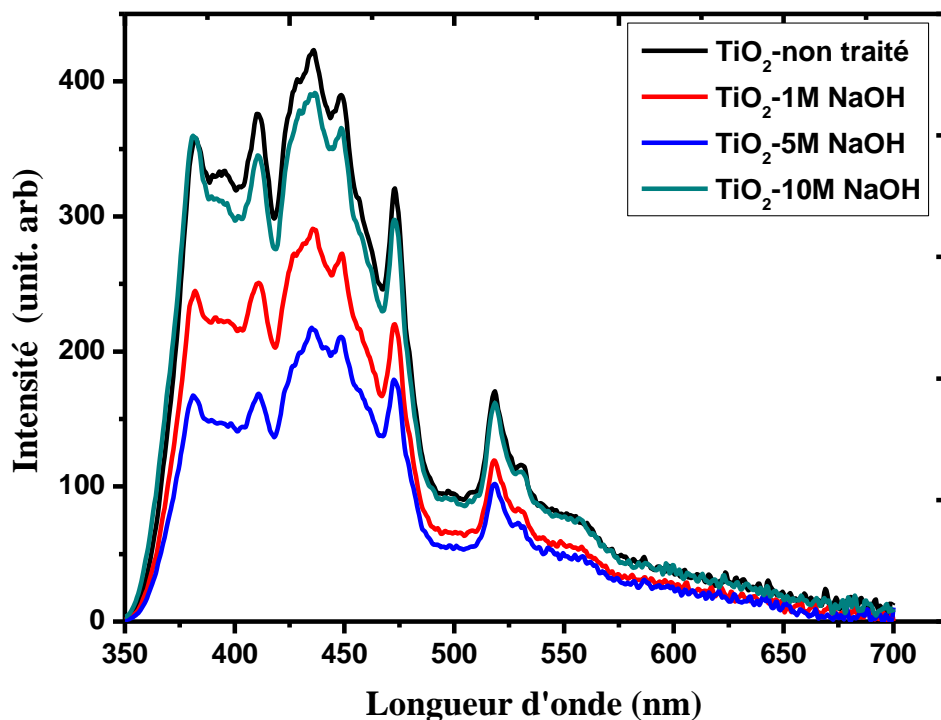


Figure V.5 : Spectres des émissions de PL des nanopoudres de TiO₂ préparées par la méthode hydrothermale à différentes concentrations de NaOH.

V. 2- Caractérisation des nanopoudres de TiO₂ élaborés à différents temps d'irradiation et différents concentrations de précurseur

V.2.1-Caractérisation structurale

La figure V.6 présente les spectres de diffraction des rayons X (XRD) des poudres de TiO₂ préparés sous différentes conditions hydrothermiques. On observe sur ces spectres un pic intense à $2\theta = 25.77^\circ$ correspondant à la réflexion du plan (101) de la phase allotropique anatase de TiO₂. D'autres pics moins intenses apparaissent à $2\theta = 37, 48, 54$, attribués respectivement aux plans (004), (200), (105) de l'oxyde en accord avec les résultats mentionnés dans la littérature [8,9]. Tous les échantillons ont montré une structure hautement cristalline et pas de pic d'impureté liée au précurseur ou aux réactifs sont détectés. La taille moyenne des grains est calculée à partir de l'élargissement de pic (1 0 1) en utilisant l'équation de Scherer.

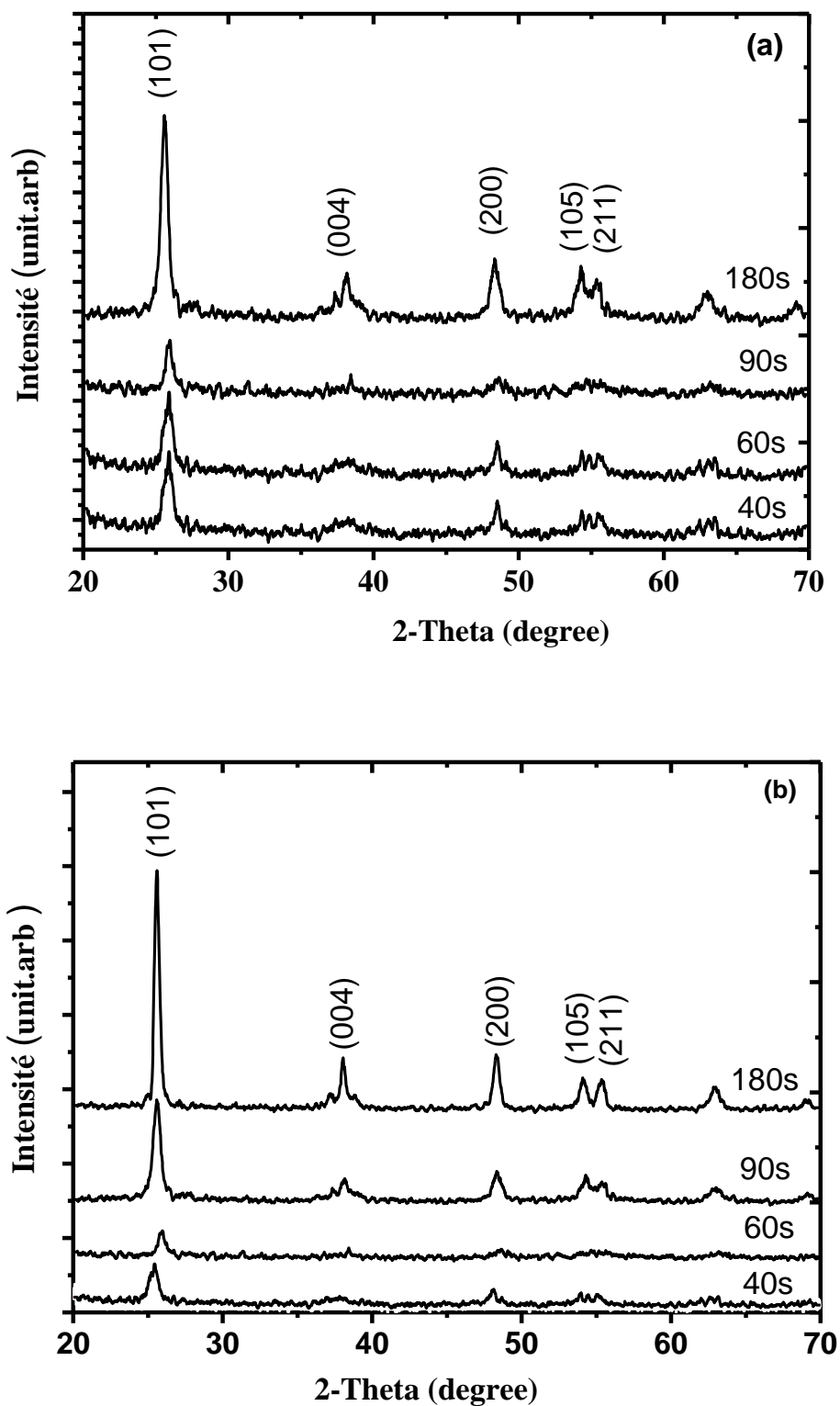


Figure V. 6 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanopoudres de TiO_2 préparées à différents temps d'irradiation : (a) 4.5% de TiCl_4 , (b) 5.48% de TiCl_4 .

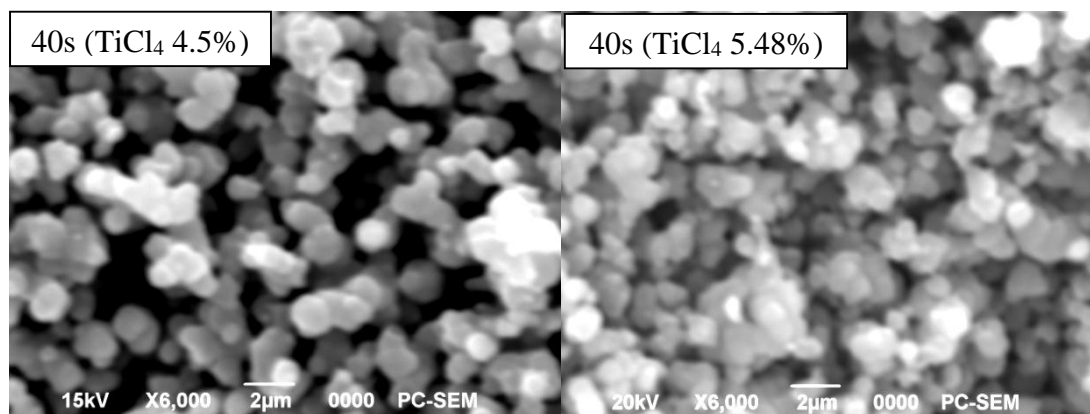
Tableau V.3 : Les différentes caractéristiques des échantillons élaborés.

Temps d'irradiation (s)	4.5 % de TiCl ₄		5.48 % de TiCl ₄	
	Taille des grains (nm)	Déformation de la matrice (%)	Taille des grains (nm)	Déformation de la matrice (%)
40	15	0.536	15.25	0.319
60	15.69	0.528	16.78	0.269
120	17.61	0.452	17.09	0.269
180	17.93	0.438	18.02	0.252

La déformation des matrices de TiO₂ a également été estimée à partir des spectres XRD à l'aide de l'équation (VI.2). Les caractéristiques des échantillons utilisés dans cette étude sont résumées dans le tableau V.3. On peut conclure que l'augmentation de temps d'irradiations augmente la taille des cristaux.

V.2.2. Caractérisation morphologique

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques mécanismes liés à cette surface. L'analyse micrographique de telle surface peut nous renseigner sur la morphologie, la rugosité, la porosité et même sur la taille des grains. Dans ce but nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure V.7 montre une irrégularité dans les tailles des particules. Ceci peut être dû à une agglomération des particules nanométriques.



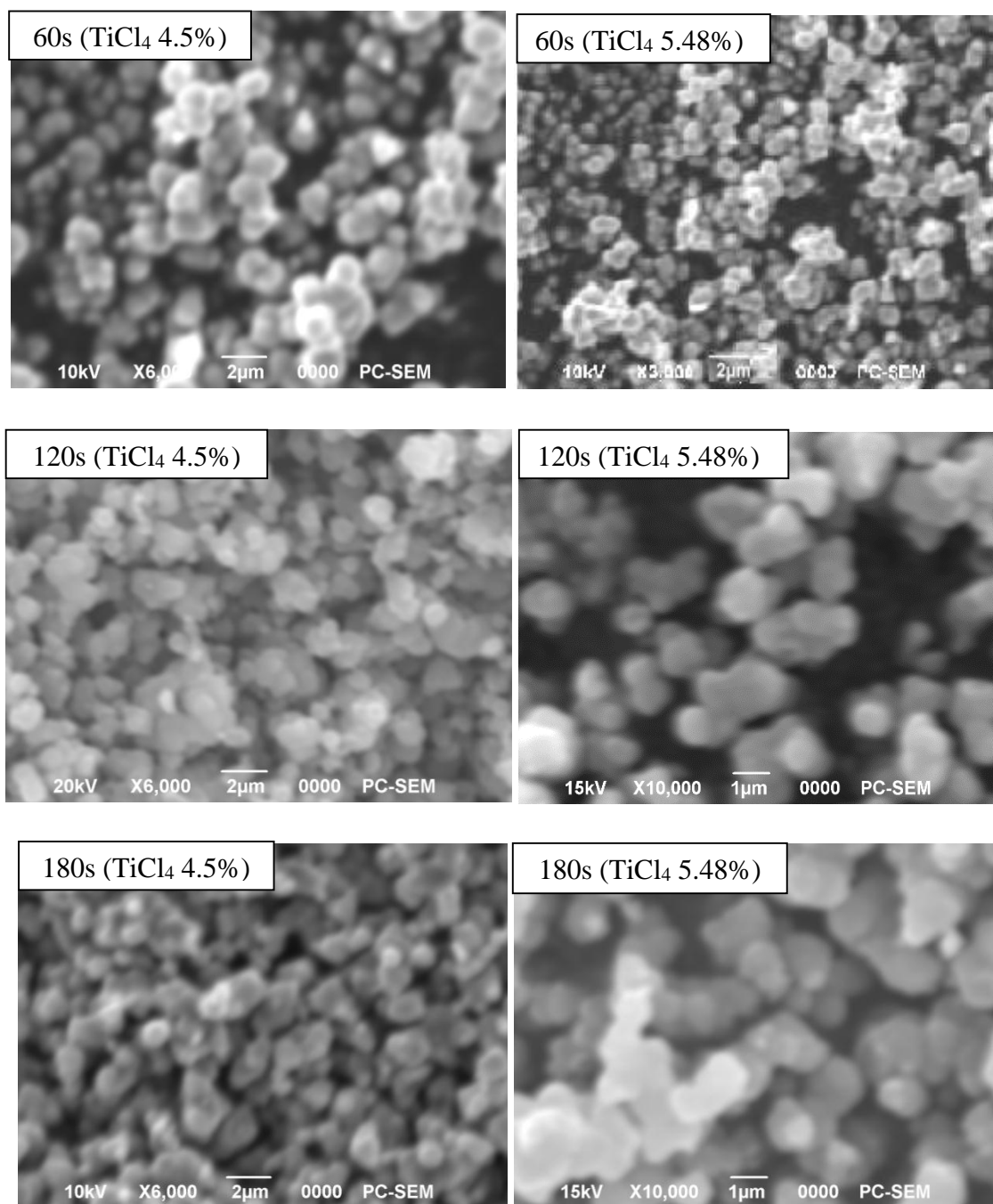


Figure V.7: Micrographie MEB des nanopoudres de TiO₂ préparées par la méthode hydrothermal à différents temps d'irradiation.

V.2.3-Caractérisation spectroscopique

V.2.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge

Les spectres IR du TiO₂ préparés à différents temps d'irradiation et différentes concentrations de précurseur sont présentés dans la figure V.8. Un large pic d'absorption est clairement visible entre 400 à 870 cm⁻¹, cela est attribué au mode de vibration de Ti-O et Ti-

O-Ti [1].

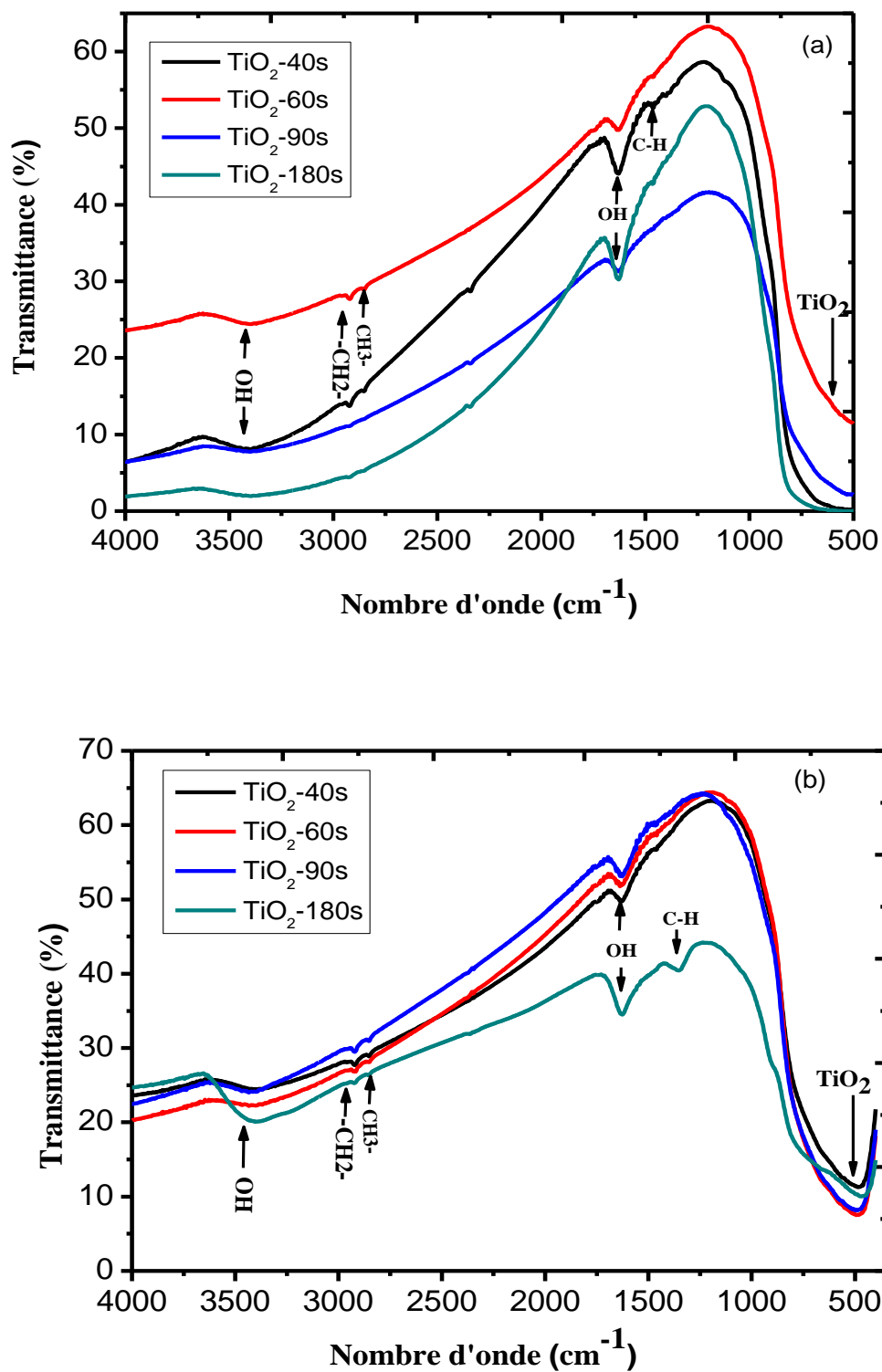


Figure V.8 : spectre IR des nanopoudres de TiO_2 préparé à différents temps d'irradiation : (a) 4.5% de TiCl_4 , (b) 5.48% de TiCl_4 .

V.2.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible

Les différents spectres d'absorption des échantillons préparés sous différentes conditions hydrothermales sont présentés dans la figure **V.9**. Selon les spectres d'absorption des échantillons préparés à partir de précurseur TiCl_4 4.5% (30s, 60s, 90s et 180s), l'échantillon de TiO_2 (60s) montre une forte absorption dans la gamme de 250-325 nm et un décalage vers le bleu dans la bande de transition, qui peut être attribuée à des différences de la taille des cristallites. Yu et al [16] ont montrés que l'augmentation de l'absorption dans les longueurs d'onde (inférieure à 390 nm) est liée aux excitations d'électron de la bande de valence à la bande de conduction de TiO_2 . Dans les échantillons préparés à partir de précurseur TiCl_4 5.48%, l'échantillon de TiO_2 (180s) montre une forte absorption dans la gamme de 250-325 nm.

L'absorption UV-visible est une fonction de la taille des cristallites de TiO_2 . Habituellement la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur augmente avec la diminution de la taille des particules. Les valeurs de l'énergie de gap des différents échantillons, sont présentées dans le tableau **V.4**.

Tableau V.4 : Présente le E_g des échantillons.

Temps d'irradiation (s)	4.5 % de TiCl_4	5.48 % de TiCl_4
	Taille des grains (nm)	Taille des grains (nm)
40	15	15.25
60	15.69	16.78
90	17.61	17.09
180	17.93	18.02

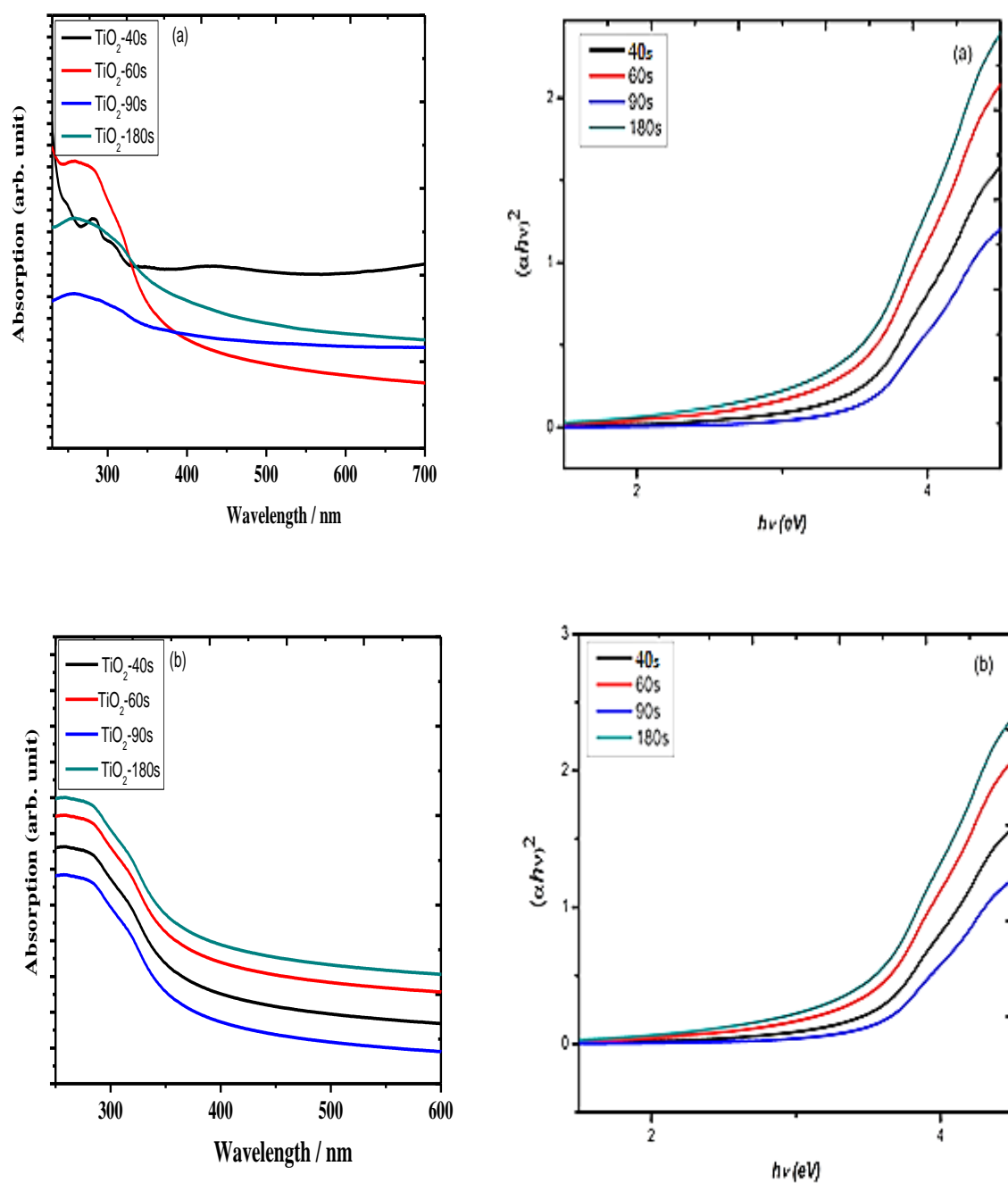


Figure V.9 : les spectres UV-vis des échantillons de TiO₂ préparés à différents temps des irradiations, (a) 4,5% de TiCl₄, (b) 5,48% de TiCl₄.

V.3- Caractérisation des échantillons de TiO_2 traité en milieu basique (NaOH) (hydrothermale conventionnelle)

V.3.1-Caractérisation structurale

La figure V-10 présente les spectres de diffraction des rayons X des nanopoudres de TiO_2 poste traitées conventionnellement dans un milieu basique de NaOH et non traité. Tous les pics correspondant à la phase anatase (pas des pics d'impureté), dont les premiers plans sont (101), (004) et (200). Les tailles des grains et les déformations du réseau cristallin sont présentées dans le tableau V.5.

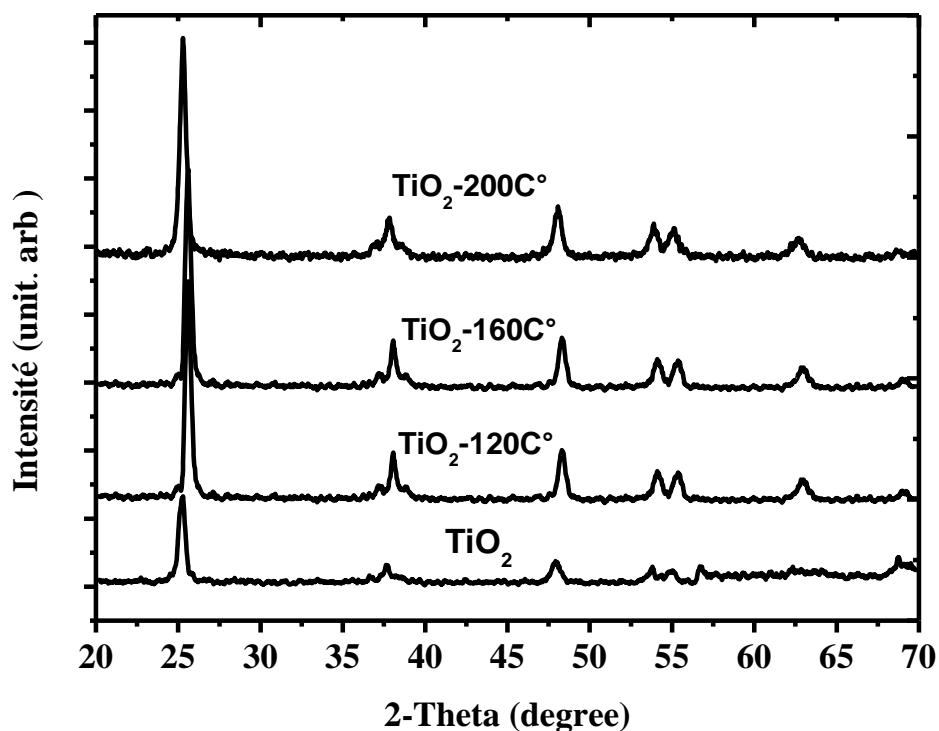


Figure V.10 : Spectres DRX des nanopoudres de TiO_2 poste traité par la méthode hydrothermale conventionnelle à différentes température.

Tableau V.5 : Présente les tailles des grains, les déformations du réseau cristallin des nanopoudres de TiO_2 traités à différente température hydrothermique en milieu basique.

Echantillons	Phase	Taille des grains (nm)	Déformation de la Matrix (%)
TiO_2	Anatase	15	0.203
$\text{TiO}_2\text{-}120\text{C}^\circ$	Anatase	14.39	0.242
$\text{TiO}_2\text{-}160\text{C}^\circ$	Anatase	14.14	0.243
$\text{TiO}_2\text{-}200\text{C}^\circ$	Anatase	13.86	0.201

V.3.2. Caractérisation morphologique

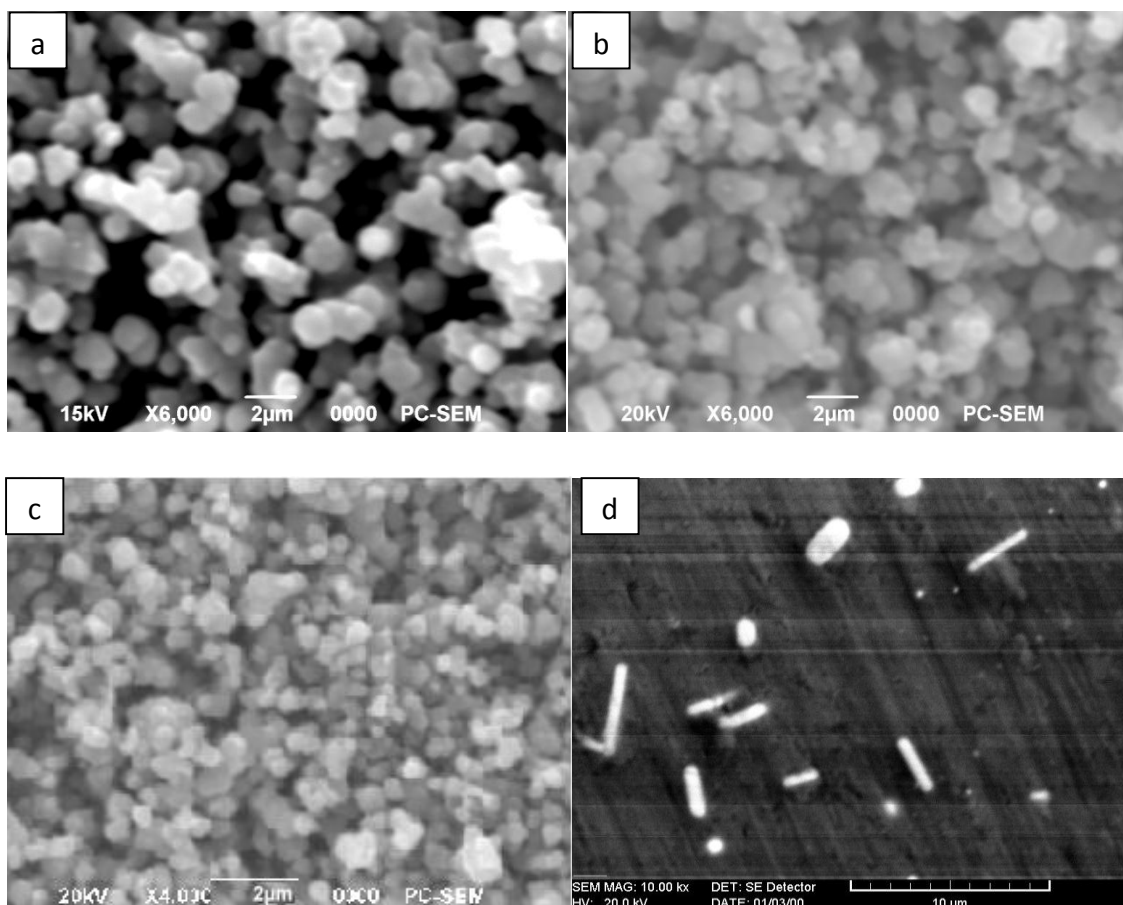


Figure V.11 : Micrographie MEB des nanopoudres de TiO_2 préparé par la méthode solvothermal conventionnelle à différente température solvothermique.

Les observations par le microscope électronique à balayage ont été présentées dans la figure V.11. Les figures V.11 (a, b et c) présentent des agglomérations des particules avec une taille des grains varier. L'analyse de l'image V.11 (d) montre que les nano-bâtons ont une longueur micrométrique et un diamètre nanométrique.

V.3.3-Caractérisation spectroscopique

V.3.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge

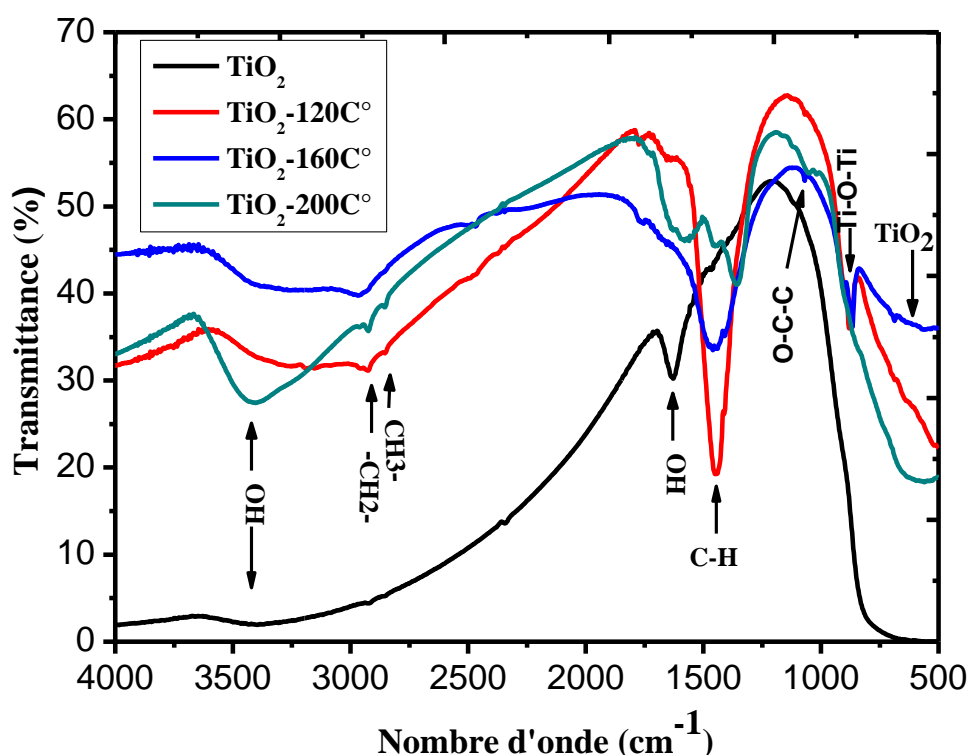


Figure V.12: Spectres IR des nanopoudres de TiO_2 préparées par la méthode solvothermale conventionnelle à différentes température.

Cette technique a donné des informations sur les groupes moléculaires des différentes phases existant dans le produit analysé. L'étude FTIR des nanopoudres de TiO_2 a été effectuée dans la gamme de fréquence $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (figure V.12). Tout d'abord nous avons comparé les spectres FTIR de trois échantillons traités dans le milieu basique de NaOH par la méthode hydrothermale conventionnelle. A partir de ces spectres, nous constatons que les échantillons traités présentent les mêmes bandes de vibration dans l'intervalle de fréquence $[4000 - 700\text{ cm}^{-1}]$. Plusieurs bandes d'absorption correspondent aux modes de vibration d'espèces organiques tels que l'hydroxyle, les carboxylates et les groupes d'alcènes.

Les types de groupements possibles sont regroupés dans le tableau **V.4**. L'origine de ces espèces adsorbées à la surface des échantillons sont les compositions de matériaux de départ. Ces résultats montrent que les nanocristaux de TiO₂ préparés sont très purs et avec une surface fortement hydratée.

Tableau V.6 : Présente les différentes bandes de vibration et leur nombre d'onde [17-21].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
400–870	Ti–O et Ti– O–Ti
entre 3700 et 3250	O-H
1630	O-H
1633	C-H
2850	-CH ₂ -
2920	-CH ₃

V.3.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible

La figure **V.13** présenté les différents spectres d'absorption des échantillons préparés sous différentes températures hydrothermique. Les spectres d'absorption ont étendu au domaine visible (400 -500 nm), en fonction de la température de traitement hydrothermale. Dans les spectres des différents échantillons de TiO₂ traités et non traité, l'échantillon traité à 160C° présente une valeur d'absorption plus élevé par rapport à d'autres échantillons.

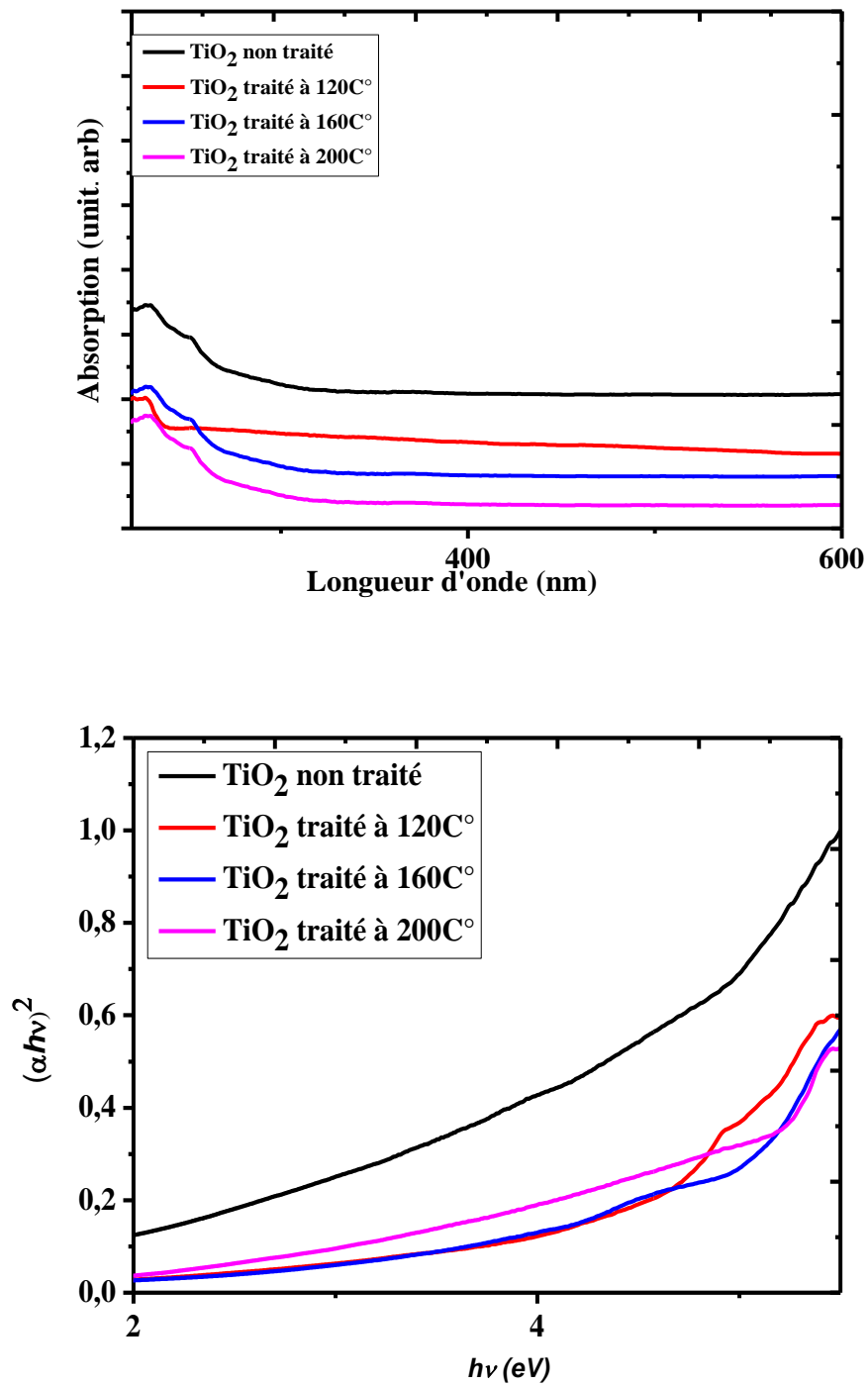


Figure V.13 : les spectres d'UV-Visible des différents échantillons deTiO₂ traité et non traité.

Les échantillons traités à (120C°, 200C°) et l'échantillon non traité présentent à peu près les mêmes allures des courbes d'absorptions. Les différents résultats ont été présentés dans le tableau **V.7**.

Tableau V.7 : Présente le E_g des échantillons.

Echantillons	E_g (eV)
TiO₂	3.35
TiO₂-120C°	3.39
TiO₂-160C°	3.43
TiO₂-200C°	3.46

V.4- Caractérisation des nanopoudres TiO₂ dopées par l'étain (Sn)

V.4.1-Caractérisation structurale

La figure **V-14** présente les spectres de diffraction des rayons X des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé par Sn²⁺. Tous les pics correspondent à l'anatase (pas des pics d'impureté), dont les premiers plans sont (101), (004) et (200). Le premier pic qui apparaît à $2\Theta \approx 25^\circ$, correspondant au plan (101), est le plus intense.

Tableau V.8 : a été présenté la taille des grains, la déformation de la matrice des nanopoudres de TiO₂ dopé et non dopé.

Sn (mol %)	Phase	Taille des grains (nm)	Déformation de la matrice %
0	Anatase	19.6	0.237
0.3	Anatase	19	0.254
1	Anatase	18.2	0.243
2	Anatase	17.1	0.231
3	Anatase	15.8	0.290
4	Anatase	12.1	0.384

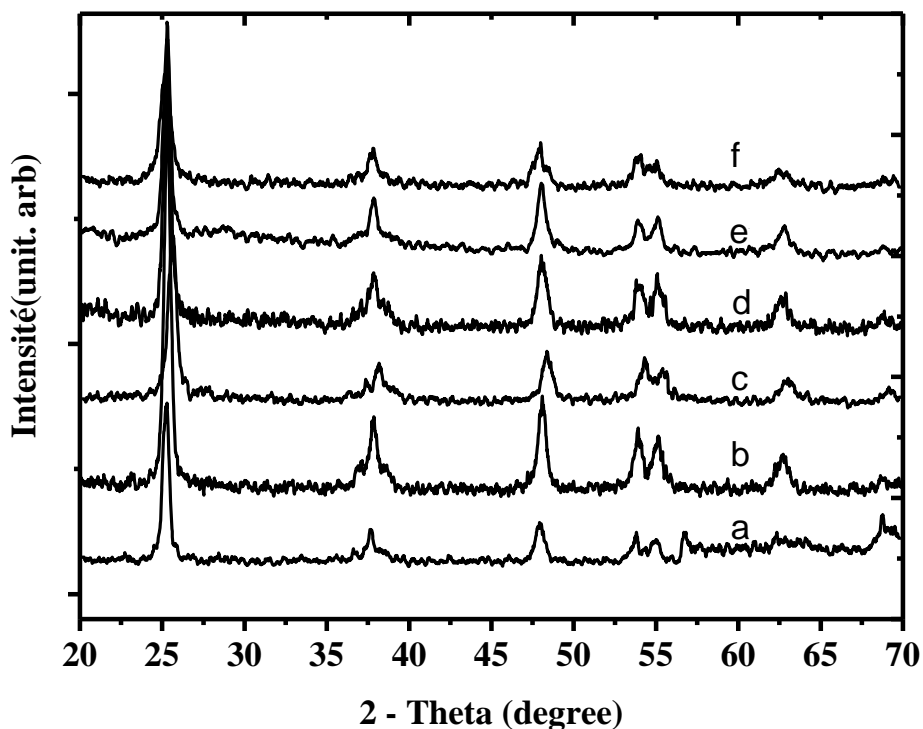


Figure V.14: Spectres DRX des nanopoudres de TiO_2 dopées et non dopé préparées par la méthode solvothermale : (a) TiO_2 pure, (b). 0.3%, (c). 1%, (d).2%, (e).3% et (f). 4% de Sn^{2+} .

La taille des grains est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (101) (le pic le plus intense). Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer. la taille des grains et la déformation de la matrice ont été présentées dans le tableau V.8.

V.4. 2- caractérisation morphologique

La figure V.15 présente les images de microscope électronique à balayage des différents échantillons de TiO_2 non dopé et dopé par Sn^{2+} . Les figures obtenues montrent des particules de formes irrégulières avec des tailles variant. Les particules formées par des agglomérations des grains. Le dopage par Sn^{2+} ne présente un effet considérable sur la taille et la morphologie des nanoparticules.

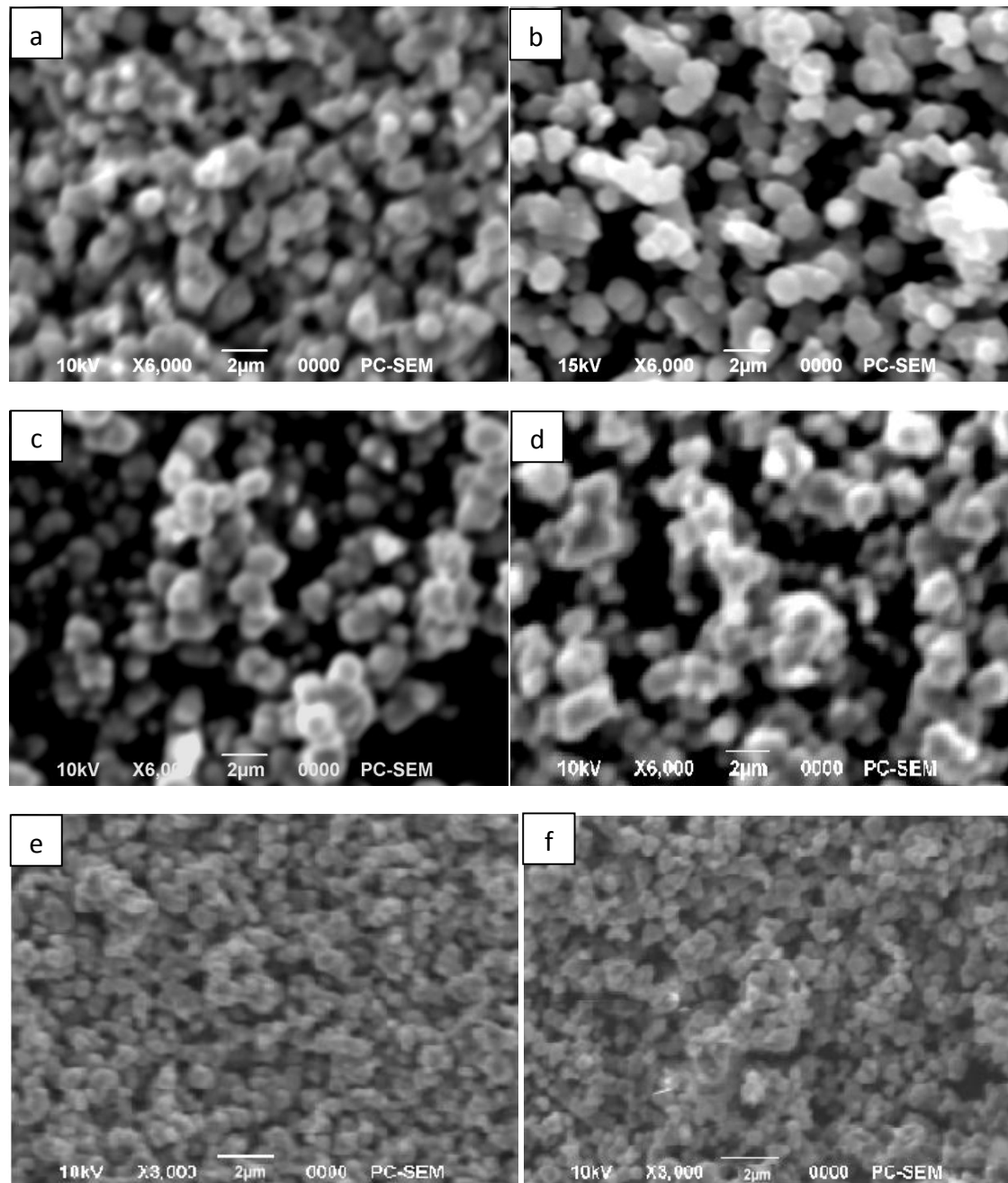


Figure V.15 : les Micrographies de MEB des nanopoudres de TiO_2 préparées par la méthode solvothermale assistée par les micro-ondes: (a) TiO_2 pure, (b). 0.3%, (c). 1%, (d).2%, (e).3% et (f). 4% de Sn^{2+} .

V.4.3-Caractérisation spectroscopique

V.4.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge

La figure V.16 présente les spectres de FTIR des échantillons de TiO_2 dopé par Sn^{2+} et non dopé. A partir de ces spectres, nous constatons que tous les échantillons présentent les

mêmes bandes de vibration dans l'intervalle de fréquence $[4000 - 500\text{cm}^{-1}]$. Il est possible d'observer une large bande à 3434 cm^{-1} et un large pic environ à 1630 cm^{-1} [3- 5], sont liés au mode de vibration des groupes hydroxyles Ti-OH.

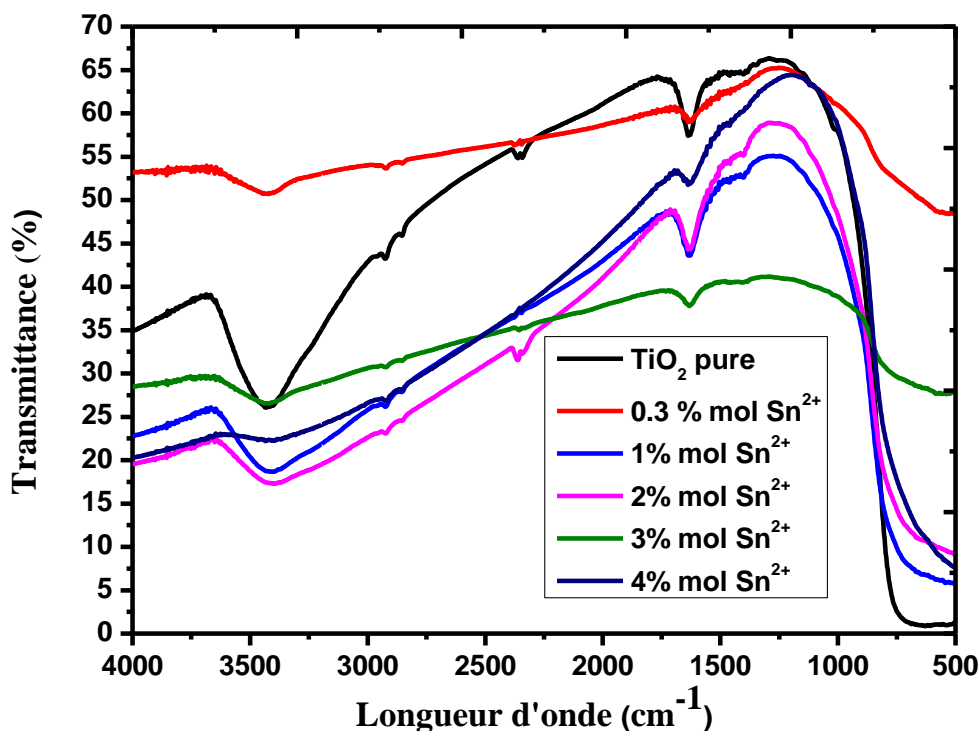


Figure V.16 : les spectres de FTIR des échantillons de TiO_2 dopé par Sn^{2+} et non dopé : (a) TiO_2 pure, (b). 0.3%, (c). 1%, (d).2%, (e).3% et (f). 4% de Sn^{2+} .

Le pic à 1633 cm^{-1} , est affecté aux vibrations d'élongation des groupes alcènes C-H [6]. Les faibles pics entre 2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} sont normalement attribués à la symétrie des groupes $-\text{CH}_2$ -et CH_3 - [3, 17, 18]. Ces résultats montrent que les nanocristaux de TiO_2 préparés sont très purs et avec une surface fortement hydratée.

V.4.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible

La figure V.17 présente les spectres d'absorption UV-vis de TiO_2 purs et dopés préparés par le procédé solvothermale assisté par la micro-onde. Les spectres d'absorption ont étendu au domaine visible, l'échantillon dopé par 0.3% Sn présente une haute valeur d'absorption comparant aux autres échantillons.

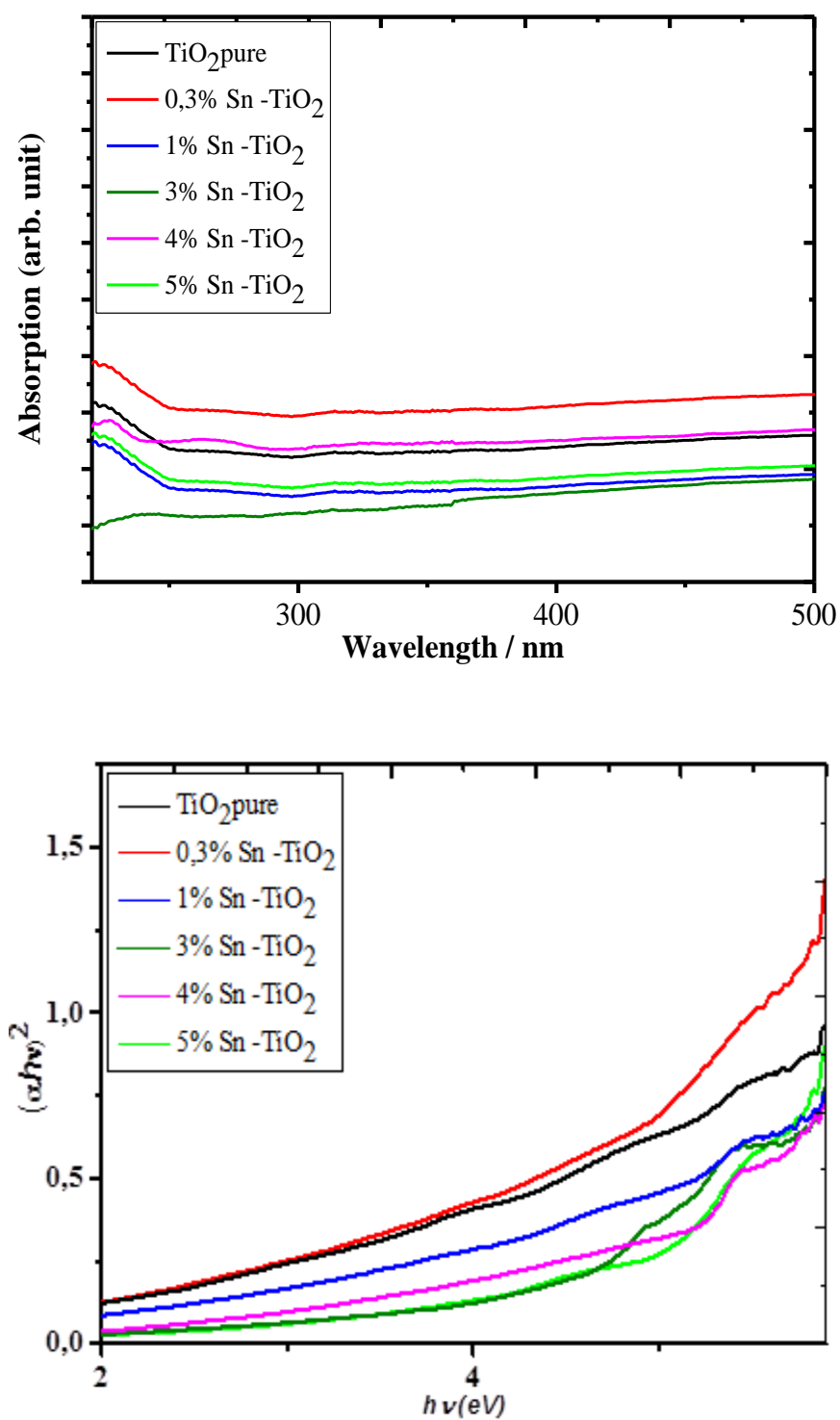


Figure V.17: les spectres d'UV-Visible des différents échantillons de TiO₂ pure et dopé par Sn²⁺.

Les spectres ont montré une claire diminution de l'énergie de la bande interdite pour les nanoparticules dopées avec Sn^{2+} (3.26 – 3.47 eV). Les résultats obtenus ont été illustrés dans le tableau.

Tableau V.9 : Présente le E_g des échantillons.

Sn (mol %)	E_g (eV)
0	3.26
0.3	3.29
1	3.31
2	3.34
3	3.38
4	3.47

V.5-Caractérisation des nanopoudres élaborées par la voie sol gel dopé par Fe^{3+}

V.5.1-Caractérisation structurale

La figure **V.18** présente des spectres de diffraction des rayons X des échantillons de TiO_2 dopé par Fe^{3+} et non dopé. La figure **V.18** montre que tous les pics de diffraction des échantillons dopés par (0.5-1.5% mol de Fe^{3+}) correspondent à la phase anatase (JCPDS 78 – 2486) ainsi que l'échantillon non dopé. Cependant, tous les pics de spectre de l'échantillon dopé par 0,1% mol de Fe^{3+} , attribués à la phase rutile (JCPDS 78 – 1508), un seul pic très faible qui apparaît à $25,3^\circ$, qui a été attribué le plan (101) de la phase anatase, indiquant que le matériau cristallisent principalement en phase de rutile dans ces conditions, J. Zhu [22]. Les phases d'oxyde de fer de transition n'ont été pas détectées dans les spectres DRX, suggérant, la faible quantité de dopant, l'oxyde de fer pourra être existé dans la phase amorphe ou sans intégrer au réseau de TiO_2 dans les sites substitutionnelles, comme nous l'avons mentionné ci-dessus.

La taille moyenne des grains est calculée à partir de largeur demi- hauteur du pic (101) en utilisant l'équation de Scherer et la distorsion des matrices de TiO₂ a également été estimée à partir des spectres DRX. Les différentes caractéristiques des échantillons étudiés sont résumées dans le tableau **V.10** On peut conclure que le dopage par Fe³⁺ diminue la taille des cristaux. Par exemple, la taille des grains de TiO₂ pur 14 nm diminue à 7,88 nm pour le TiO₂ dopé (1.5% mol Fe³⁺). La remarque principale ici est d'observer l'apparition de la phase rutile à basse température dans l'échantillon dopé par 0.1% mol de Fe³⁺. Il apparaît qu'il y a d'autres facteurs sauf la température qui peuvent influencer sur la transformation de phase anatase-rutile. Comme il a été rapporté [23 - 25], la transformation de phase anatase en rutile est un phénomène de surface. On signifie donc que la transformation est associée à une nucléation sur la surface des particules. La différence entre le potentiel chimique des phases initiales et finales est le facteur le plus probable qui est chargé l'énergie d'activation de la transformation de phase. Les nanoparticules de petite taille des cristallites ont moins de stabilité thermique. Par conséquent, Les nanopoudres de TiO₂ obtenues avec une faible taille des grains, Pour cette raison, ont été transformées facilement à la phase rutile à basse température.

Tableau V.10 : présente la taille des grains, la déformation de la matrice des nanopoudres de TiO₂ dopé et non dopé.

Fe (mol %)	Phase	Taille des grains (nm)	Déformation de la matrice(%)
0	Anatase	14	0.373
0.1	Rutile	9	0.613
0.5	Anatase	8.68	0.619
1	Anatase	8.54	0.621
1.5	Anatase	7.88	0.674

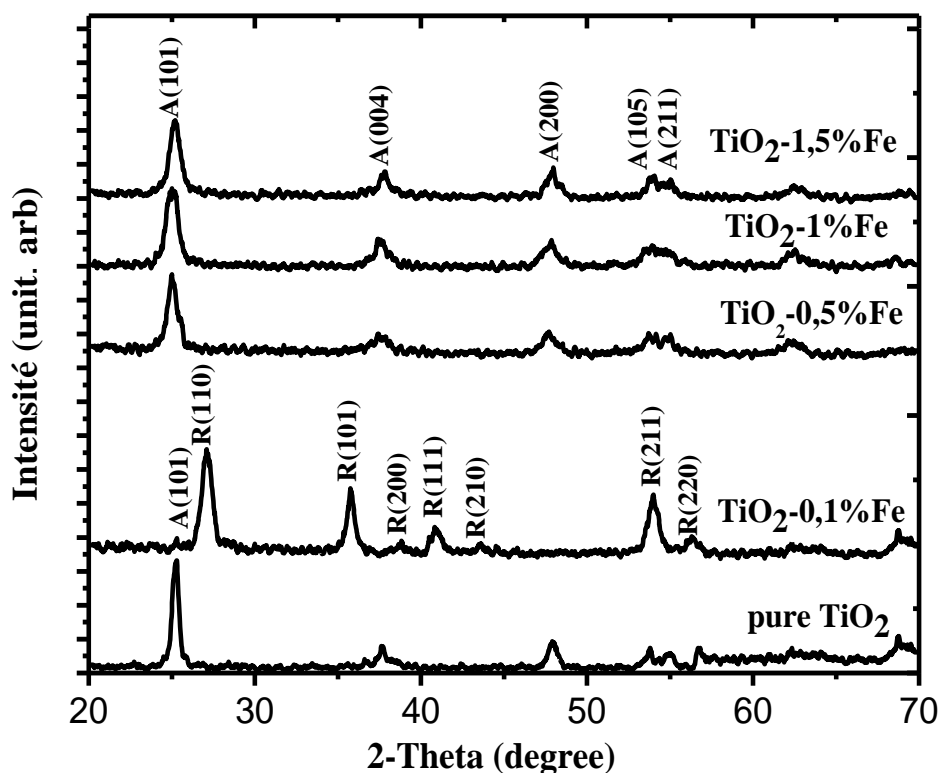


Figure V.18 : les spectres des DRX des nanopoudres de TiO₂ préparées par la méthode sol gel: (a) TiO₂pure, (b). 0.1%, (c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe³⁺.

V.5. 2-caractérisation morphologique

La figure V.19 présente les micrographies MEB obtenues des nanopoudres de TiO₂ dopé (0.1-1.5% mol) et non dopé. L'image de MEB du TiO₂ pur présente des particules irrégulières avec une taille moyenne de 13 nm. Ces particules formées par des agrégations des grains. Toutes les morphologies des échantillons dopés similaires des TiO₂ purs. La surface des échantillons dopés est relativement compacte avec une faible porosité comparant à l'échantillon de TiO₂ non dopé. En général, la taille moyenne des particules diminue avec l'augmentation de la quantité de fer incorporé dans le réseau cristallin de TiO₂.

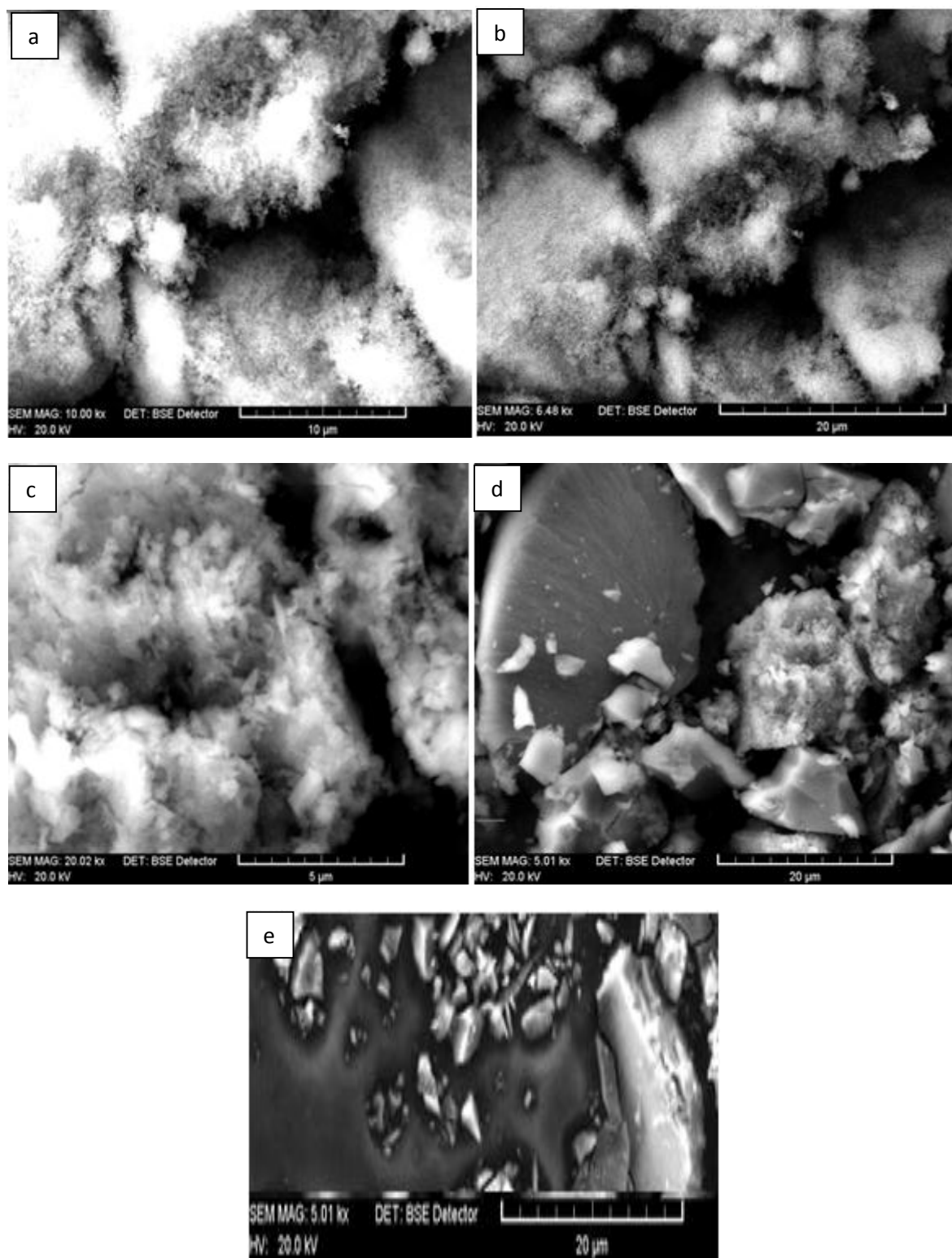


Figure V.19 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO₂ préparé par la méthode sol gel: (a) TiO₂pure, (b). 0.1%, (c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe³⁺.

V.5.3-Caractérisation spectroscopique

V.5.3.1-Caractérisation par spectrométrie infrarouge

Les Spectres FTIR des échantillons dopés et non dopés présentent dans la figure **V.20**. L'intensité des bandes liées aux vibrations diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration du dopant, le tableau **V.11** suivant présente les différentes bandes de vibration et leur nombre d'ondes.

Tableau V.11 : les différentes bandes de vibration et leur nombre d'ondes.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
400–700	Ti–O et Ti– O–Ti
entre 3700 et 3000	O-H
1630	O-H
1633	C-H
2850	-CH ₂ -
2920	-CH ₃

Ces résultats suggèrent que les nanocristaux préparés sont très purs et avec une surface fortement hydratée

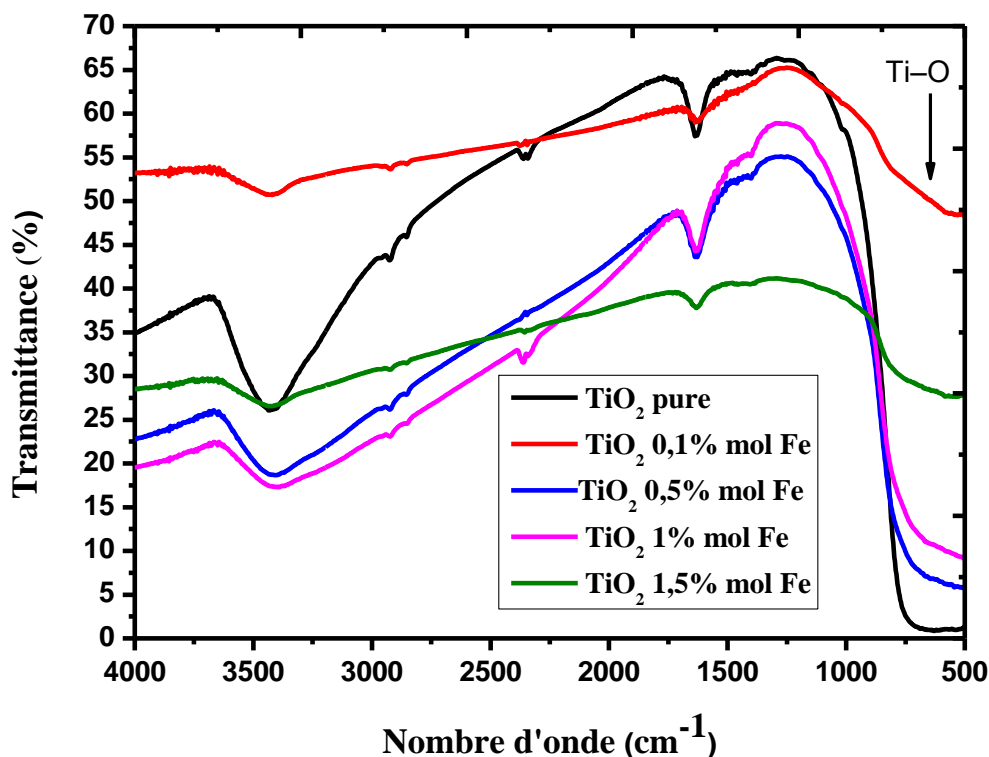


Figure V.20 : Les Spectres FTIR des nanopoudres de TiO_2 préparées par la méthode sol gel:
 (a) TiO_2 pure, (b). 0.1%, (c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe^{3+} .

V.5.3.2-Caractérisation optique par UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-vis de TiO_2 pur et dopé préparé par le procédé sol-gel sont présentés dans la figure V.21. Le TiO_2 pur ne présente aucune absorption dans le domaine de la lumière visible. Les spectres d'absorption est étendue au domaine visible (400 - 500 nm), en fonction de la concentration du fer, l'échantillon dopé par 1.5% mol présente une valeur plus haute comparons par les autres échantillons. Les spectres ont été montre une claire diminution de l'énergie de la bande interdite pour les nanoparticules dopées avec Fe^{3+} (3.2 – 2.75 eV). La combinaison des ions de fer (Fe^{3+}) et de lacunes d'oxygène peut induire l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine visible [26- 28].

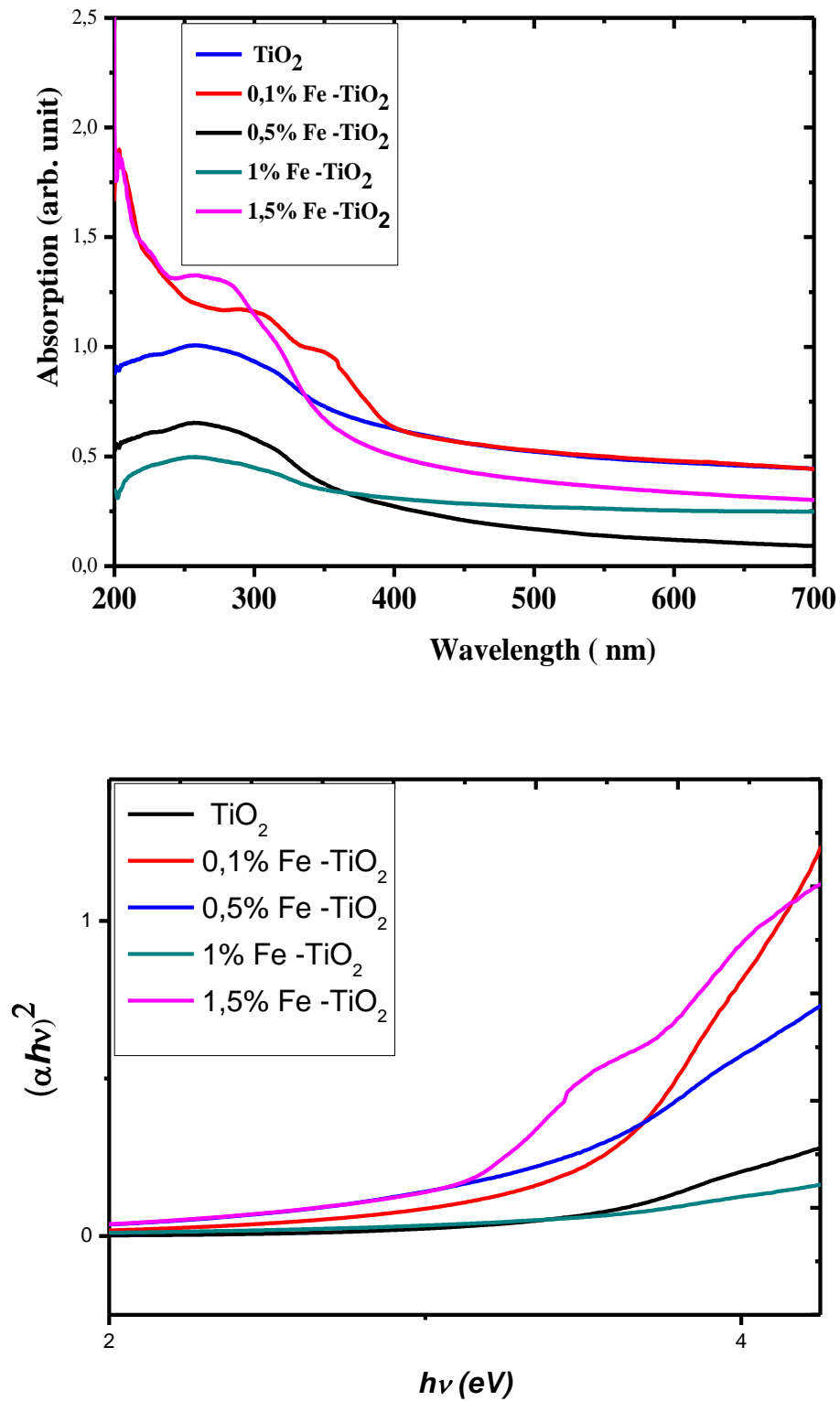
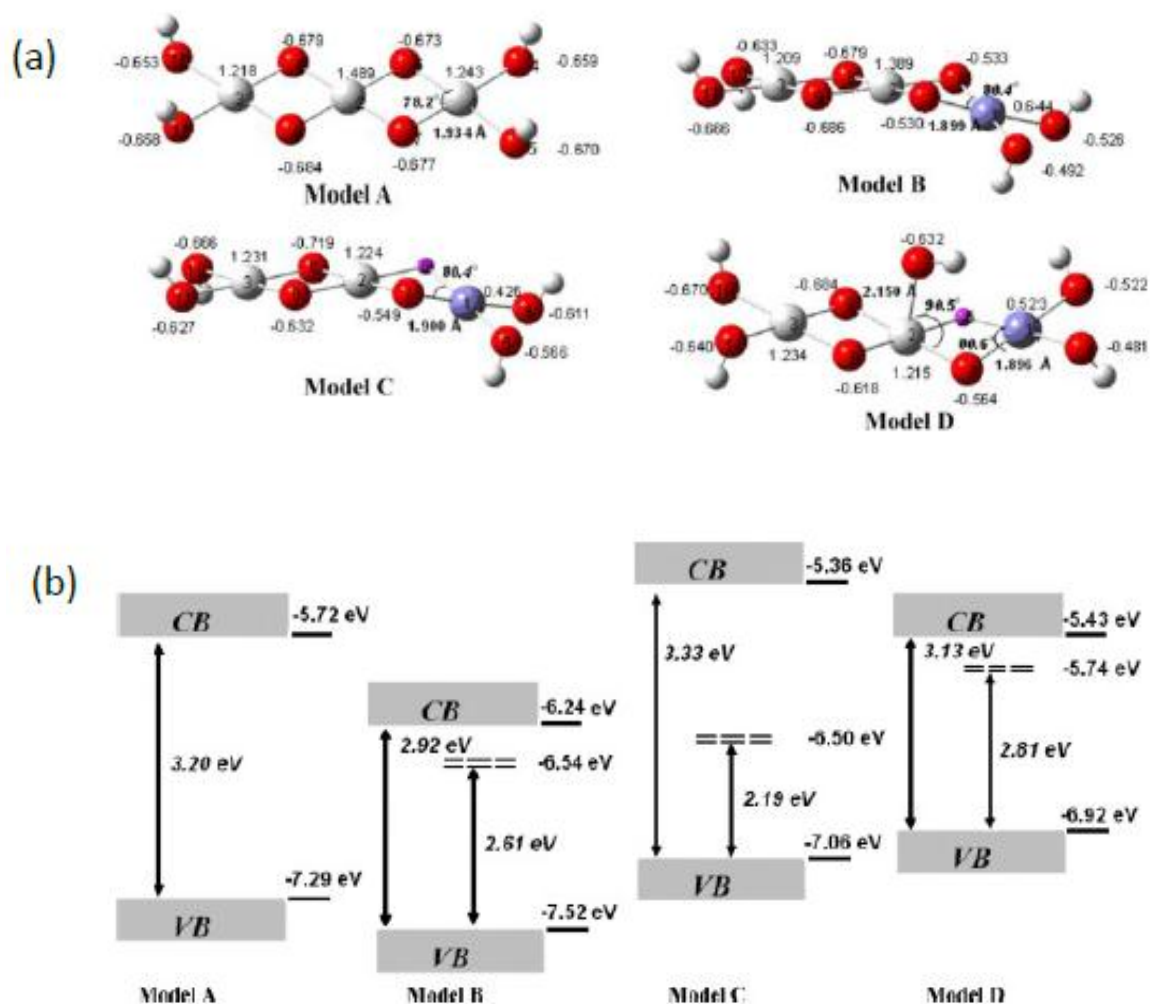


Figure V.21 : les spectres d'UV-Visible des différents échantillons de TiO₂ pure et dopé.

Tableau V.12 : Présente le E_g des échantillons.

Fe (mol %)	E_g (eV)
0	3.23
0.1	3.19
0.5	3.02
1	2.96
1.5	2.94

**Figure V.22** : (a) Structure et (b) niveaux électroniques TiO_2 avec des atomes de Fe introduits dans différents position (model A, B, C, D). Atomes de Ti (grand gris), O (rouge), Fe (bleu) et H (petit blanc) et lacune (violet) [31].

La substitution des atomes de Ti par des atomes de Fe dans le réseau du TiO_2 est possible grâce à la similarité de leurs rayons ioniques. Des études de simulation sur l'introduction du fer dans le réseau du TiO_2 en phase rutile ont été menées par Asai [29] et plus récemment par Yalçın [30] pour le TiO_2 en phase anatase (Figure V.22). Dans les deux scénarios, un léger déplacement des niveaux énergétiques de la BV et BC et la création de niveaux intermédiaires sont prédits : Le décalage vers le rouge du spectre d'absorption et la réduction de la largeur de bande interdite sont attribuées à la transmission de électrons (3d) de Fe^{3+} à la bande de conduction du TiO_2 . Les résultats de DRX et UV-visible suggèrent que ions Fe^{3+} ont été intégrées dans le réseau de nanoparticules de TiO_2 , les nanoparticules de Fe-TiO_2 sont capables d'absorber la radiation visible. La variation de la bonde interdite des différents échantillons ont été présenté dans le tableau V.12.

V.5.3.3-Analyse par la Photoluminescence

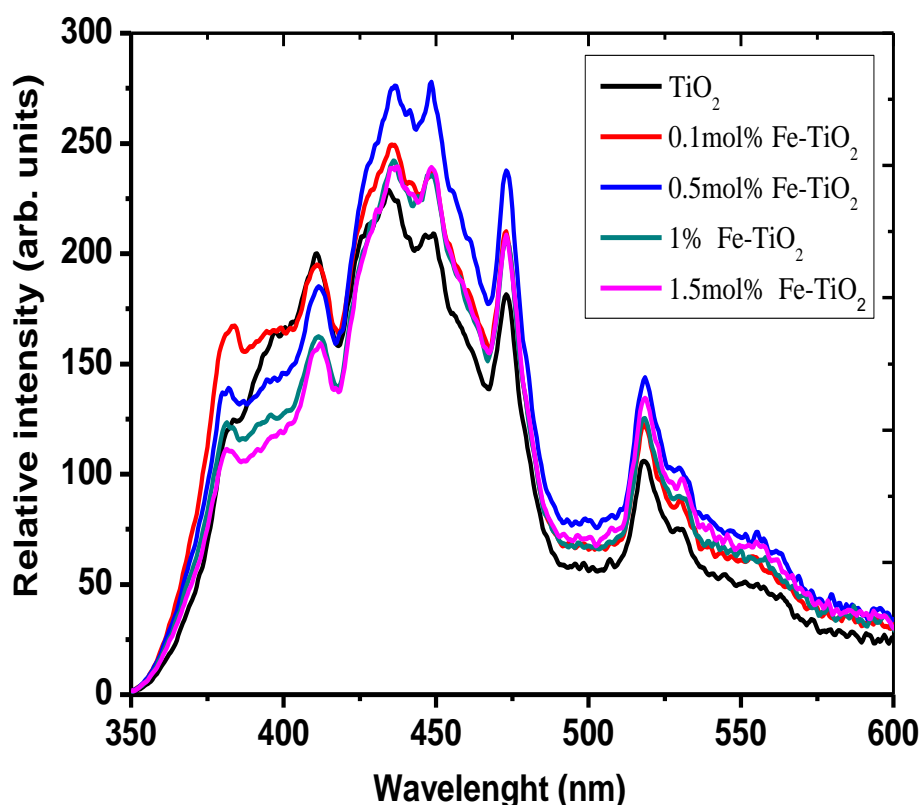


Figure V.23 : Spectres des émissions de PL des nanopoudres de TiO_2 préparé par la méthode sol gel: (a) TiO_2 pure, (b). 0.1%, (c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe^{3+} .

La Figure **V.23** représente les spectres PL à la température ambiante des nanopoudres de TiO₂ pure et dopé. Cinq pics d'émission apparaissent approximativement à 3.24, 3.02, 2.84, 2.62 et 2.39eV, qui correspondent les longueurs d'onde de 382, 410, 436, 473 et 518 nm respectivement. Les cinq pics d'émission apparaissent dans les régions UV, violet, bleu et vert respectivement. La première pic est attribuée à l'émission de la transition bande a bande [7]. Ce dernier est exprimé l'émission de transfert de charge à partir de Ti³⁺ à TiO₆⁸⁻ [8, 9]. La différence entre l'énergie de bande interdite (3,19 eV) et l'énergie du pic d'émission (2,39 eV) est d'environ 0,85 eV est causée par le déplacement de Stokes en raisonnement de l'effet de Franck-Condon [10]. La variation de l'intensité des spectres PL peut résulter changements avec les niveaux des défauts profonds du nano-cristallites de TiO₂ [11]. Par conséquent, la plus faible intensité pourrait montrer le plus bas taux de recombinaison d'électrons photogénérés et des trous sur le niveau peu profond de nanopoudres sous lumineuse irradiation.

V.6-Etude comparative entre les différents résultats obtenus

V.6.1-La taille des grains des nanopoudres de TiO₂

Le tableau (**V.13**) suivant représente les différentes tailles des grains des nanopoudres de TiO₂ élaborées dans ce travail.

Série1		Série 2		Série 3	
Echantillons (THM)	Taille des grains (nm)	échantillons 4.5% TiCl ₄	Taille des grains (nm)	échantillons 5.48% TiCl ₄	Taille des grains (nm)
<i>TiO₂</i>	14.56	<i>TiO₂ (30s)</i>	15	<i>TiO₂ (30s)</i>	15.25
<i>TiO₂-NaOH 1M</i>	13.75	<i>TiO₂ (60s)</i>	15.69	<i>TiO₂ (60s)</i>	16.78
<i>TiO₂-NaOH 5M</i>	13.66	<i>TiO₂ (120s)</i>	17.61	<i>TiO₂ (120s)</i>	17.09
<i>TiO₂-NaOH 10M</i>	13.64	<i>TiO₂ (180s)</i>	17.97	<i>TiO₂ (180s)</i>	18.02
Série4		Série 5		Série 6	
Echantillons (THC)	Taille des grains (nm)	échantillons dopé par Sn ²⁺	Taille des grains (nm)	échantillons dopé par Fe ³⁺	Taille des grains (nm)
<i>TiO₂</i>	15	<i>TiO₂ pur</i>	19.6	<i>TiO₂ pur</i>	14
<i>TiO₂ (120C°)</i>	14.39	<i>TiO₂ 0.3 mol%</i>	19	<i>TiO₂ 0.1mol%</i>	9
<i>TiO₂ (160C°)</i>	14.14	<i>TiO₂ 1 mol%</i>	18.2	<i>TiO₂ 0.5 mol%</i>	8.68
<i>TiO₂ (200C°)</i>	13.86	<i>TiO₂ 2 mol%</i>	17.1	<i>TiO₂ 1 mol%</i>	8.54
		<i>TiO₂ 3 mol%</i>	15.8	<i>TiO₂ 1.5 mol%</i>	7.88
		<i>TiO₂ 4 mol%</i>	12.1		

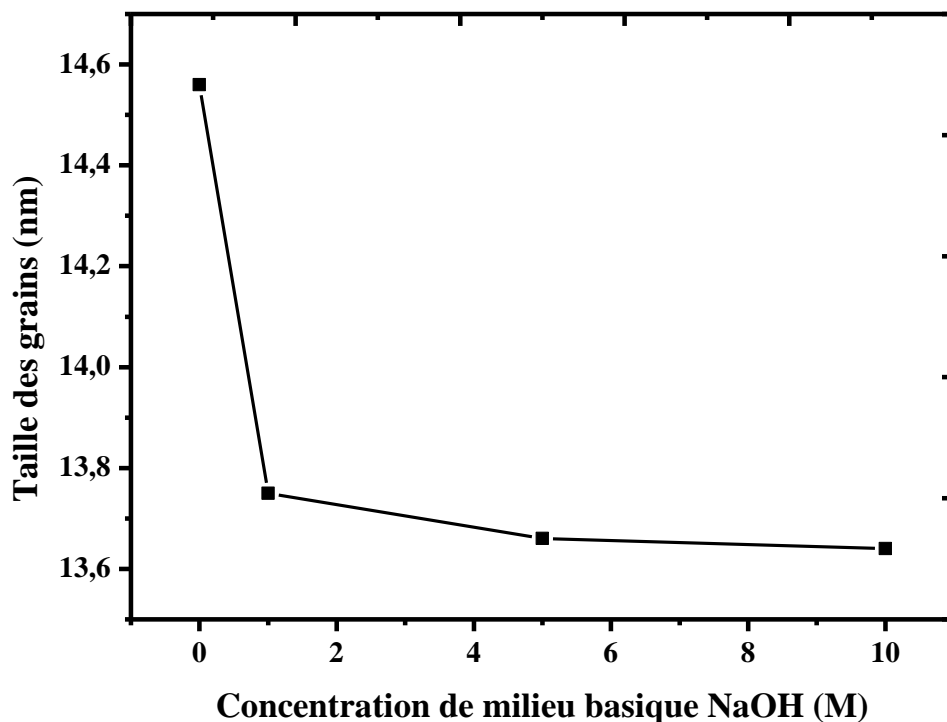


Figure V.24 : Effet de la concentration de milieu basique de NaOH sur la taille des nanopoudres de TiO₂.

-La Figure V.24 indique une diminution de la taille des grains avec l'augmentation des concentrations du milieu basique.

- La Figure V.25 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites de TiO₂ anatase en fonction du temps d'irradiation. La taille a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la phase anatase. Nous constatons que le temps d'irradiation augmente. La taille des cristallites de TiO₂ croît en fonction de celle-ci et ceci quel que soit la concentration de précurseur.

-La Figure V.26 montre la diminution de la taille des nanopoudres de TiO₂ en fonction de la température de traitement hydrothermal.

-La comparaison entre l'état dopé et non dopé (Figure V.27) montre que le dopage de TiO₂ par Sn diminue la taille des nanopoudres avec l'augmentation du pourcentage de Sn.

- On observe dans la Figure V.28 une proportion inverse entre la taille des grains de TiO_2 et la concentration de dopant (Fe^{3+}), donc l'augmentation de la concentration de Fe diminue la taille des nanopoudres de TiO_2 .

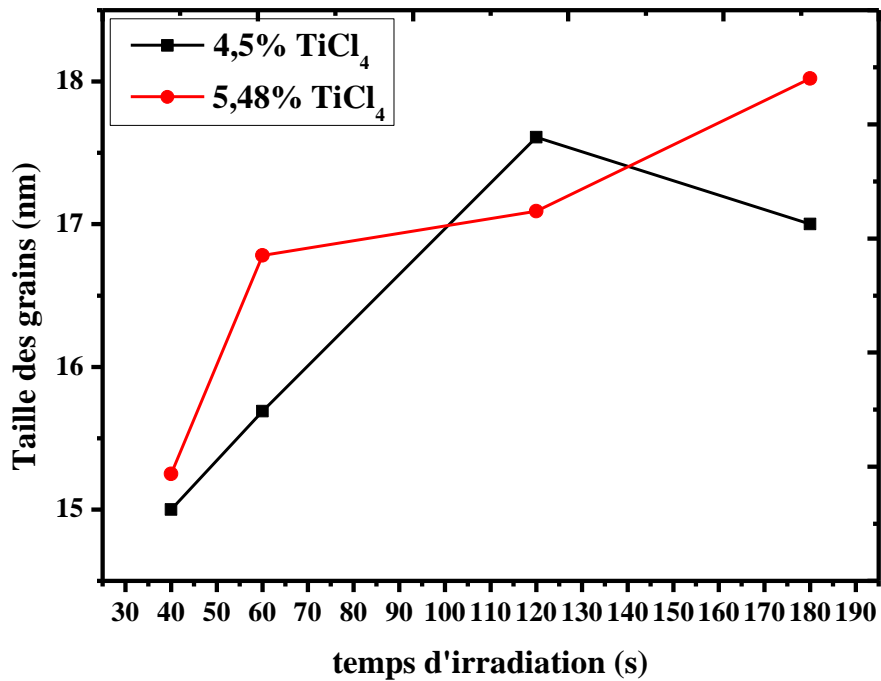


Figure V.25 : Effet de la concentration de précurseur et le temps d'irradiation sur la taille des nanopoudres de TiO_2 .

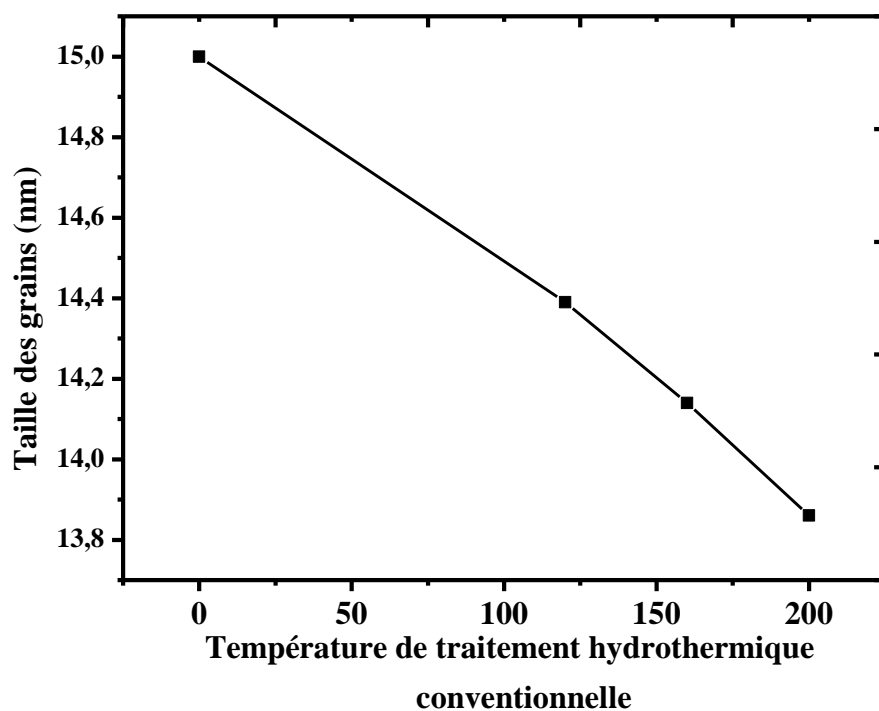


Figure V.26 : Effet de la température hydrothermique sur la taille des nanopores de TiO₂ (hydrothermal conventionnelle).

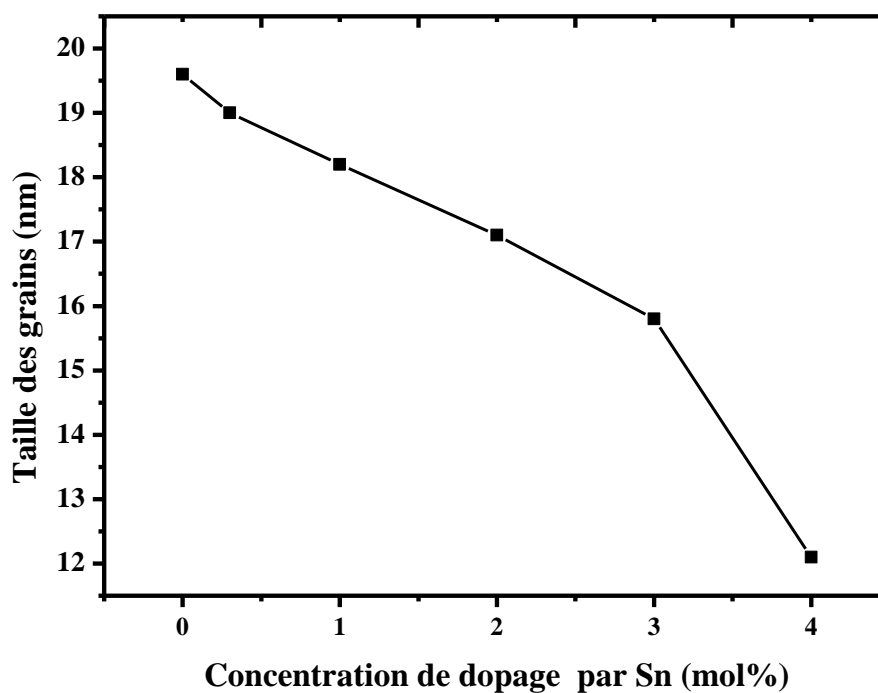


Figure V.27 : Effet de la concentration de Sn sur la taille des nanopoudres de TiO₂.

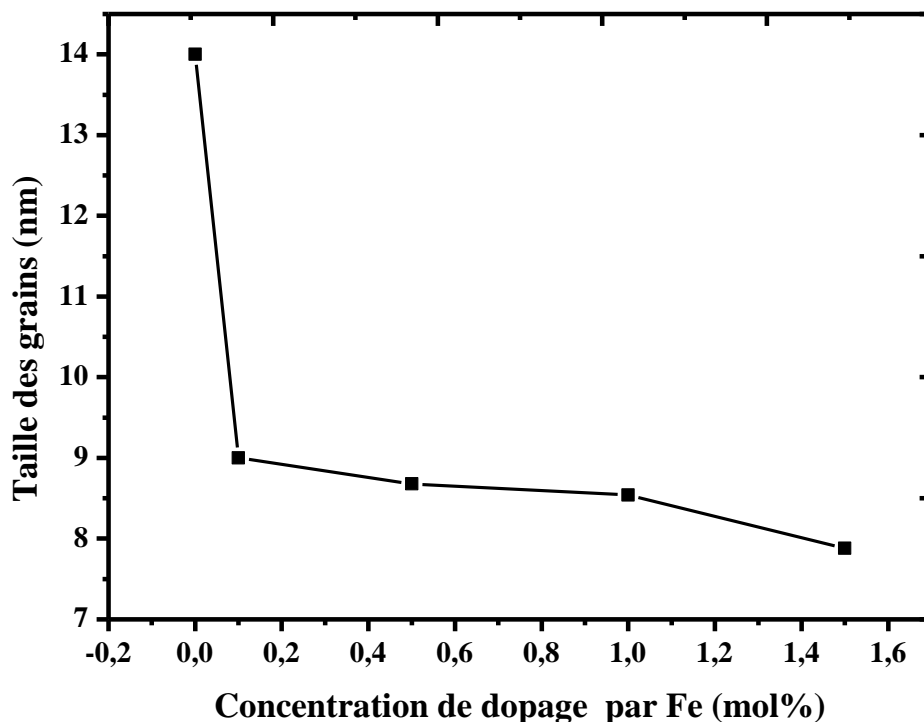


Figure V.28 : Effet de la concentration de Fe sur la taille des nanopoudres de TiO₂.

V.6.2-La déformation de la matrice des nanopoudres de TiO₂

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains, la densité des dislocations, et la microdéformation dans nos nanopoudres. L'exploitation des pics de diffraction pour la détermination de ces paramètres a été largement utilisée. Les grandeurs telles que la densité des dislocations ; le nombre des cristallites par unité de surface et la microdéformation sont nouvellement introduites par Ray et al [32].

En réalité la microdéformation ainsi calculée, est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau. La Figure V.29 présente la variation de la déformation de matrice des nanopoudres de TiO₂ en fonction de la taille des grains. Il est intéressant de noter que la taille des grains augmente et les défauts comme la densité de dislocation et la microdéformation diminuent au fur. Comme nous remarquons que la variation des microdéformations est en parfaite corrélation avec celle de la densité de dislocations δ . Lorsque ces derniers augmentent, nous constatons la diminution de la taille des grains.

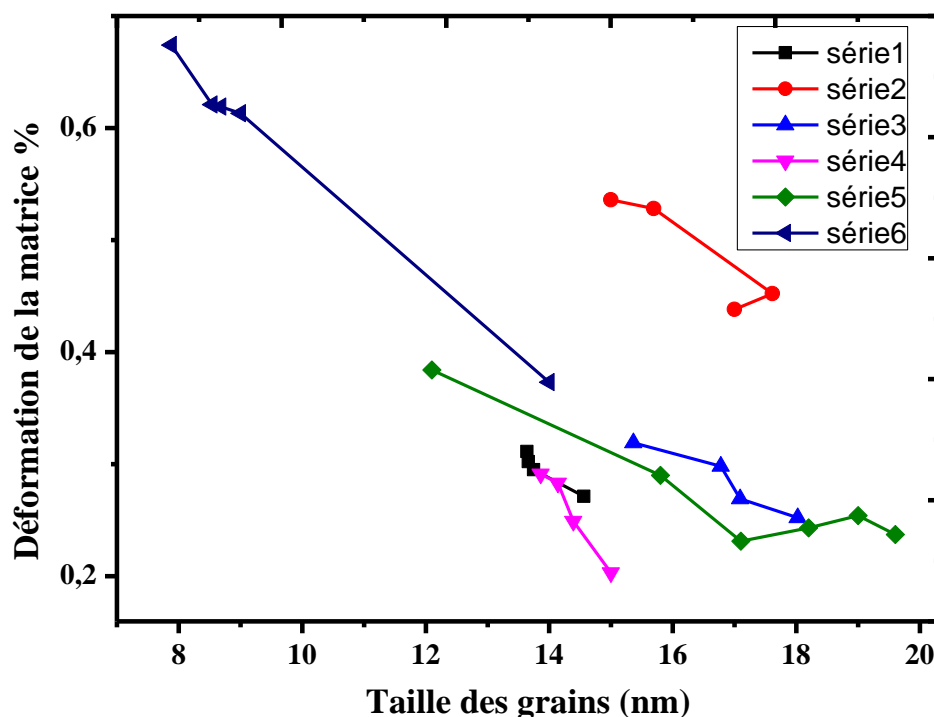


Figure V.29 : La variation de la déformation de la matrice des nanopoudres de TiO_2 en fonctions de la taille des grains.

V.6.3-Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage pour les séries sont différentes. Dans la série (1) on a obtenu des nano-bâtons et des structures comme les fleurs (flower-like), les images obtenues dans les séries (2. 3) sont semblables, on a observé des agglomérations des grains. Dans ce cas la concentration de précurseur n'a pas présenté d'effet significatif sur la morphologie des nanopoudres de TiO_2 . Dans la série (4), la morphologie des grains de TiO_2 a été changée durant le traitement hydrothermal conventionnel, la température hydrothermique (200C°) changes. Les images obtenues dans la série (5) sont identiques à celle que nous avons acquise dans les séries (2. 3). Toutes les morphologies des échantillons dopés par Fe (série (6)) similaires des TiO_2 purs. La surface des échantillons dopés est relativement compacte avec une faible porosité par comparaison avec l'échantillon de TiO_2 non dopé.

V.6.4-Analyse des spectres (IR)

La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde variant de 400 à 3000 cm^{-1} , et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

En effet de manière générale le domaine haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques, alors que les molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences.

Pour nos échantillons, tous les spectres sont tout à fait semblables et on remarque que les spectres d'absorption présentent les mêmes bandes. La seule différence entre les spectres si l'intensité des pics, mais les bandes d'absorption sont les mêmes (Ti-O, Ti-O-Ti, O-H, C-H, -CH₂- et -CH₃). Ceci est tout à fait raisonnable puisque nous avons utilisé pour nos solutions, comme solvant, l'éthanol. La présence de ces bandes d'absorption montre que malgré le séchage des nanopoudres sont à la température de 100°C, il reste encore des résidus molécules organiques. On remarque que les pics les plus intenses sont les pics de l'échantillon traité par la méthode hydrothermale conventionnelle dans un milieu basique de NaOH (15M) à la température 120°C.

V.6.5-Analyse des spectres UV-visible

Les résultats sont illustrés par la Figure V.30, qui montre une diminution de E_g en fonction de la taille des grains. Ceci veut dire que plus le matériau est nanométrique plus il devient isolant, la comparaison est faite bien sûr à une échelle nanométrique.

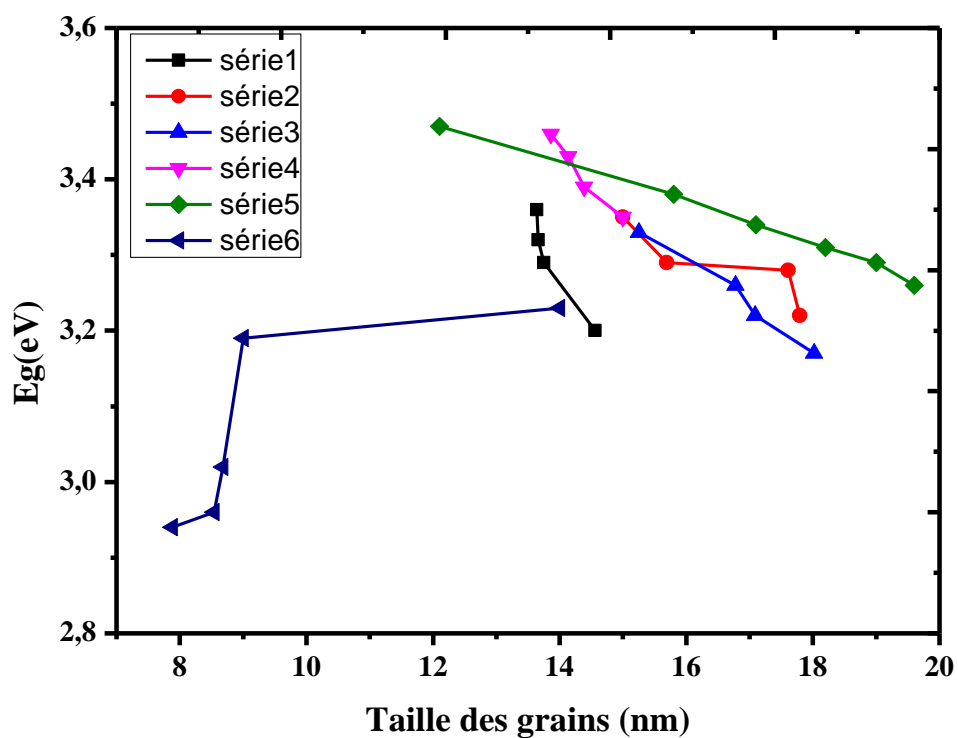


Figure V.30 : La variation de la bande interdite des nanopoudres de TiO_2 en fonctions de la taille des grains des différents échantillons.

A decorative border composed of a grid of small blue squares, arranged in a rectangular frame around the central text.

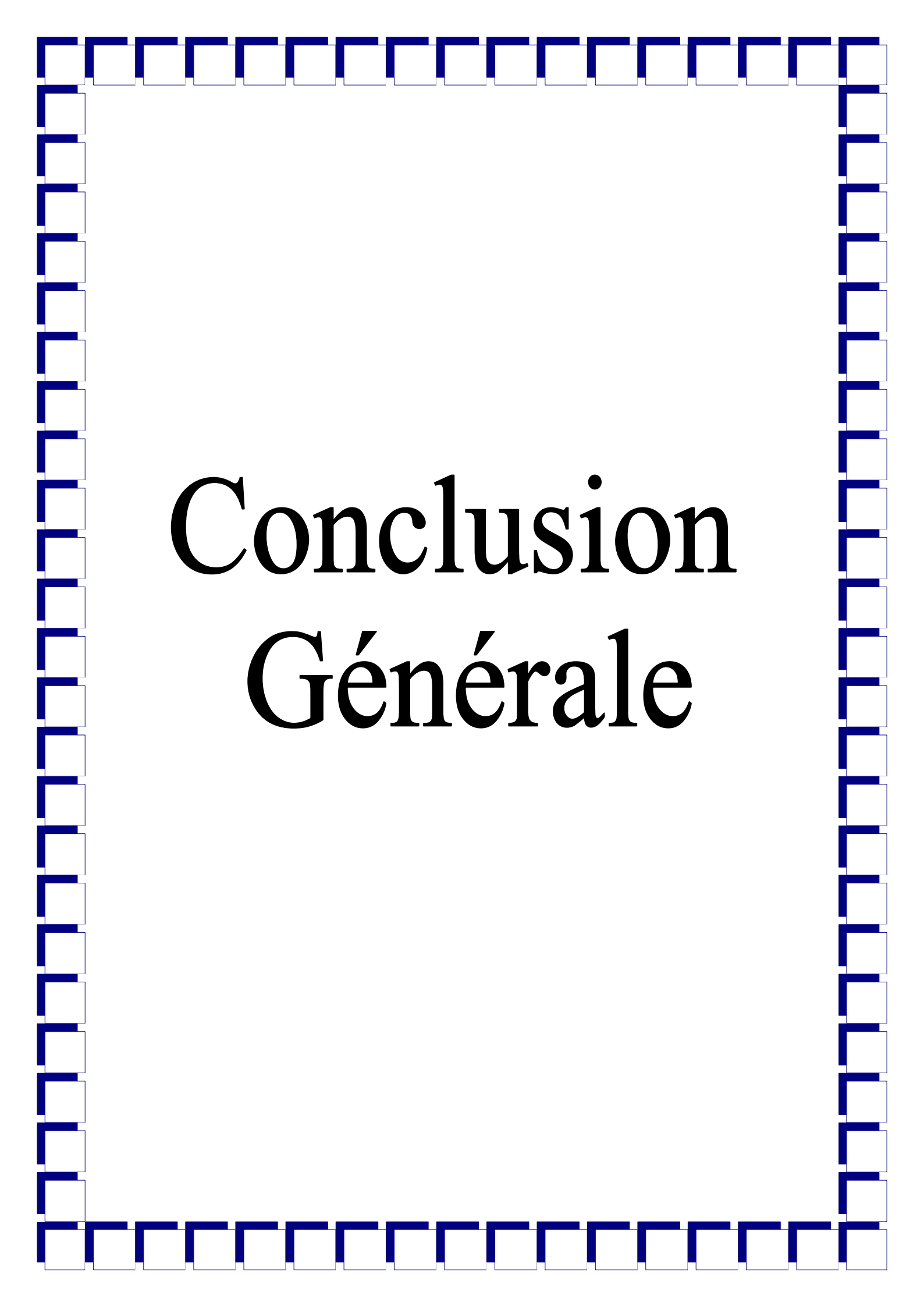
Références

Chapitre V

- [1] A.M. Peiro, J. Peral, C. Domingo, X. Momenech, J.A. Ayllon, Low-Temperature Deposition of TiO₂ Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions, *Chem. Mater*, 13 (2001) 2567.
- [2] Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovska, I. Chashecnikova, T. Khalyavka, J. Baran, *Appl. Pyridine-TiO₂ surface interaction as a probe for surface active centers analysis*, 87– 89 (2000) 1237.
- [3] G.S. Li, L.P. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals: Near Room-Temperature Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry, *J. Am. Chem. Soc*, 127 (2005) 8659.
- [4] Jiaguo Yu, Huogen Yu, C.H. Ao, S.C. Lee, Jimmy C. Yu, Wingkei Ho, Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 273.
- [5] Hui-Ying Shiu, Chung-Min Tsai, Szu-Ying Chen, and Tri-Rung Yew, Solution-processed All-oxide Nanostructures for Heterojunction Solar Cells, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry*, (2011).
- [6] K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, M. Matsumura, Time-resolved photoluminescence of particulate TiO₂ photocatalysts suspended in aqueous solutions, *Photochem. Photobiol, A Chem*, 132 (2000) 99.
- [7] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor?, *Phys. Chem*, 99 (1995) 16646.
- [8] R. Planel, Benoit, A. Bonnot, Spectres d'excitation de la luminescence excitonique du CdS, *Journal de physique*, 35(1974)3.
- [9] T. Toyoda, T. Hayakawa, K. Abe, T. Shigenari, Q. Shen, Photoacoustic and photoluminescence characterization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes made by chemical synthesis, *J. Lumin*, 89 (2000) 1237.
- [10] Huang, Liao, J. Liu, Z. Dang, L. Petrik, Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method, *Photochem. Photobiol*, 82 (2006) 282.
- [11] F.B. Li, X.Z. Li, *Appl. Catal*, Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment, *A Gen*, 228 (2002) 15.
- [12] D.V. oji, V.N. Despotovi, N.D. Abazovi, M.I. omor, B.F. Abramovi, Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation, *Hazardous Materials*, 179(2010) 49.

- [13] A. Sun, Z. Li, M. Li, G. Xu, Y. Li, P. Cui, Room temperature synthesis of spherical mesoporous titania, *Powder Technology*, 201 (2010)130.
- [14] M. Kanna, S. Wongnawa, Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol–gel method: Characterization and photocatalytic study, *Mater. Chem. Physics*, 110 (2008)166.
- [15] M. Sasani Ghamsari , A.R. Bahramian, High transparent sol-gel derived nanostructured TiO₂ thin film, *Materials Letters*, 62 (2008) 361.
- [16] J.C. Yu, L.Z. Zhang, J.G. Yu, Direct Sonochemical Preparation and Characterization of Highly Active Mesoporous TiO₂ with a Bicrystalline Framework, *Chem.Mater*, 14 (2002) 4647.
- [17] Y. Xie, X. Liu, A. Huang, C. Ding, P.K. Chu, Improvement of surface bioactivity on titanium by water and hydrogen plasma immersion ion implantation, *Biomaterials*, 26 (2005) 6129.
- [18] T. Neil. M. Devitt, L. William Baun, Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹), *Spectrochimica. Act*, 20 (1964) 799.
- [19] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic, Chemical and micro structural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure, *Mater. Sci. Eng. B*, 47 (1997) 33.
- [20] M. Ocana, V. Fornes, J.V. Serna, Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders *J. Solid State Chem*, 75 (1988) 364.
- [21] Y. Djaoued, S. Badilescu , P.V. Ashrit , Micro-Raman Spectroscopy Study of Colloidal Crystal Films of Polystyrene-Gold composites» *Applied Spectroscopy, Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2461(2007) 39.
- [22] Jiefang Zhu, Wei Zheng, Bin Hea, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo. Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216 (2004) 35.
- [23] J. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro, M. Awano, Preparation and characterization of the Sb-doped TiO₂ photocatalysts, *J. Mater. Sci*, 36 (2001) 949.
- [24] C.M. Ronconi, C. Ribeiro, L.O.S. Bulhoes, E.C. Pereira, Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method *Alloys Compd*, 466 (2008) 435.
- [25] W. Li, C. Ni, H. Lin, C.P. Huang, S. Ismat J. Shah, Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles *Appl. Phys*, 96 (2004) 6663.

- [26] A.E.J. Gonzalez, S.G. Santiago, Structural and optoelectronic characterization of TiO₂ films prepared using the sol–gel technique, *Semicond. Sci. Technol*, 22 (2007) 709.
- [27] T. Sreethawong, S. Laehsalee, S. Chavadej, Comparative investigation of mesoporous- and non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation, *international journal of hydrogen energy*, 33(2008)5947.
- [28] V. S. Daniela, N. D. Vesna, D. A. Nadica, I. C. Mirjana, F. A. Biljana, Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 49.
- [29] K. Asai, T. Umebayashi, T. Yamaki, et H. Itoh, Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(2002)1909.
- [30] Y. Yalçın, M. Kiliç, et Z. Çınar, Fe⁺³-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(2010) 469.
- [31] A. J. Romero, Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, thèse doctorat, Université Paris-Sud, (2013).
- [32] S. Ray, R. Banerjee, A. K. Barua, Properties of Vacuum-Evaporated CdS Thin Films, *Jpn. J. of Appl. Phys*, 19 (1980) 1889.

A decorative border composed of a grid of small blue squares, arranged in a rectangular frame around the central text.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré des nanopoudres de TiO₂, par voie hydrothermale et par le procédé sol-gel. On a étudié d'une part l'influence des postes traitements dans un milieu basique sur la morphologie des nanopoudres obtenus par la méthode hydrothermale assisté par micro-onde. D'autre part nous avons étudié l'effet des temps d'irradiation et les concentrations initiales du précurseur sur les caractéristiques structurales et optique des nanopoudres de dioxyde de titane. Après nous avons étudié l'influence des dopants sur les différentes caractéristiques structurales et optiques des échantillons élaborés.

Dans la première partie, nous avons préparé des nanopoudres de TiO₂ par la méthode solvothermale assisté par micro-onde. Le tétrachlorure de titane (TiCl₄) a été utilisé comme le précurseur pour la préparation de tous les échantillons, après nous avons traité les nanopoudres obtenus dans un milieu basique de NaOH (1, 5 et 10 M). Les fines poudres résultant ont été caractérisé par les différentes techniques de caractérisation (caractérisation structural et caractérisation optique).

Dans la deuxième partie on a étudié l'effet du temps d'irradiation et la concentration de précurseur sur la taille des grains et la morphologie des nanopoudres de TiO₂. Après les caractérisations par les différentes techniques nous avons choisi l'échantillon qui présente une faible taille de grains pour étudier l'effet de la température de traitement hydrothermale (hydrothermal conventionnelle).

Dans la troisième partie nous avons étudié l'effet du dopage par Sn²⁺ sur la taille et la morphologie des nanopoudres de TiO₂ préparées par la méthode solvothermale assisté par micro-onde.

Dans la dernière partie on a élaboré des nanopoudres de TiO₂ dopé par différente concentration de Fe³⁺ par la méthode sol gel.

Les spectres obtenus par diffraction des rayons X des échantillons traités par différentes concentrations de NaOH (solvothermale assisté par microonde) mettent bien en évidence la présence de plusieurs pics. Ces pics correspondent bien à la phase anatase. Ces résultats montrent que le traitement thermique effectué est bien nécessaire à la formation de la phase anatase. La cristallinité augmente avec l'augmentation des concentrations de la solution de NaOH. La taille des grains des nanopoudres de TiO₂ obtenus dans cette partie est comprise entre 13.64- 14.56 nm. La distorsion de la matrice augmente avec la diminution de la taille des grains.

Tous les pics de diffractions des rayons X des différents échantillons ont montré une structure hautement cristalline (phase anatase) et pas de pic d'impureté liée au précurseur ou aux autres réactifs sont détectés. L'observation essentielle, est l'apparition de la phase rutile à basse température dans l'échantillon dopé par 0.1% mol de Fe³⁺. Il apparaît qu'il y a d'autres facteurs à part la température qu'ils peuvent influencer sur la transformation de phase anatase-rutile. La transformation de phase anatase - rutile est un phénomène de surface qu'il signifie donc que la transformation est associée à une nucléation sur la surface des particules. La différence entre le potentiel chimique des phases initiales et des phases finales c'est le facteur le plus probable qui influence l'énergie d'activation de la transformation de phase.

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons post-traités dans un milieu de NaOH (1M) et non traités montrent des clusters et des agglomérations des particules. L'échantillon traité à 5M de NaOH donne des nanobâtons avec des longueurs et des largeurs variées. L'échantillon traité à 10M de NaOH donne des structures comme des fleurs (flower-like) avec une structure nanométrique. Les images des nanopoudres de TiO₂ préparées à différents temps d'irradiation et différentes concentrations de précurseur montrent des particules irrégulières avec une taille variable entre 200nm-500nm, les particules sont formées par des agglomérations des grains nanométriques. L'échantillon traité à 15M de NaOH (200C°) montre des nanobâtons avec une longueur moyenne variable entre 1 et 5 μm et un diamètre moyen variable entre 50 et 600 nm. Les images des échantillons dopés (Sn²⁺-TiO₂) obtenues montrent des particules irrégulières avec une taille variable, Le dopage par Sn²⁺ ne présente pas un effet clair sur la taille et la morphologie des nanoparticules. Tous les échantillons dopés par le Fe³⁺ présentent la même morphologie que l'échantillon non dopé. La surface des échantillons dopés est relativement compacte avec une faible porosité par comparaison avec l'échantillon non dopé de TiO₂. En général, la taille

moyenne des particules diminue avec l'augmentation de la quantité du fer incorporé dans le réseau cristallin de TiO₂.

Les spectres de IR suggèrent que les nanopoudres de TiO₂ anatase sont très pures et de surface fortement hydratée.

Le TiO₂ est un semi-conducteur à gap direct, qui possède un très faible coefficient d'absorption. Le TiO₂ pure ne présente pas aucune absorption dans le domaine de la lumière visible. Dans les échantillons dopés, les spectres d'absorption est étendue au domaine visible, en fonction de la concentration du fer, l'échantillon dopé par 1.5% mol présente une valeur plus haute comparaisons avec les autres échantillons. Les spectres montrent une claire diminution de l'énergie de la bande interdite pour les nanoparticules dopées avec Fe³⁺. Le décalage vers le rouge du spectre d'absorption et la réduction de la largeur de bande interdite sont attribuées à la transmission de électrons (3d) de Fe³⁺ à la bande de conduction du TiO₂.

Les spectres PL à la température ambiante des nanopoudres de TiO₂ présentent cinq pics d'émission. La variation de l'intensité des spectres PL peut résulter aux changements avec les niveaux des défauts profonds du nano-cristallites de TiO₂. Par conséquent, la plus faible intensité pourrait montrer le plus bas taux de recombinaison d'électrons photogénérés et des trous sur le niveau peu profond de nanopoudres sous l'irradiation lumineuse.

Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'il était possible de modifier les morphologies des nanopoudres de TiO₂ (nano-fleur, nano-bâton, nano-sphère...) élaborés par la méthode hydrothermale assisté par les micro-ondes ou la méthode hydrothermale conventionnelle. Après l'étude de l'effet du temps d'irradiation et la concentration du précurseur, nous avons atteint les conditions optimales pour obtenus des nanopoudres à un temps très court, ce qui implique une faible dépense d'énergie. Les résultats obtenus montrent l'effet du dopage sur la transformation de phase (anatase-rutile) à basse température.

Il serait intéressant dans l'avenir de lier ce travail à une étude approfondie sur les caractéristiques optiques et les mesures de La surface spécifique des nanopoudres de TiO₂, et utiliser les nanopoudres élaborer dans cette étude dans des manips de la photocatalyse et dans la production d'hydrogène.

Table des figures

Figure I-1 : Structure cristalline de l'oxyde de titane : (a) la phase rutile. (b) la phase anatase et (c) la phase brookite	07
Figure I-2 : Le diagramme d'équilibre titane –oxygène.	12
Figure II.1- figure présente les différentes formes des nanomatériaux	23
Figure II.2- Variation de la température de fusion des cristallites d'or en fonction de la taille	25
Figure II.3- Diagramme des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et un Semi-conducteur nanocristallin	26
Figure II.4 : Méthode de synthèse par voie chimique de nanoparticules métalliques.....	28
Figure II.5- Influence de la taille de la particule sur la surface spécifique	31
Figure II.6 : Analyse de MEB des échantillons élaborés par la méthode hydrothermale à: (a) 60 C°, 12 h, (b) 60 C°, 24 h, (c) 80 C°, 12 h, (d) 80 C°, 24 h, (e) 100 C°, 12 h, (f) 100 C°, 24 h, (g) 120 C°,12 h, et (h) 120 C°, 24 h.	33
Figure II.7 : image de MEB d'échantillon élaboré à 120C°, 12h ; (a) non recuit, (b) recuit a 500C°.....	34
Figure II.8 : image de MEB (a, b) et l'image MET (c, d) des échantillons élaboré..	35
Figure II.9 : Les images obtenues par le microscope électronique a transmittance des échantillons de TiO2 préparés à des différents valeurs de pH: (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 7 et (d) pH 9.....	36
Figure III.1 : formation d'un gel polymérique (pH acide).	46
Figure III.2 : formation d'un gel colloïdal.	47
Figure III.3 : Produits des principales évolutions du sol-gel	48

Figure III.4 : La synthèse en condition hydrothermale	51
Figure III.5 : Classement des ondes électromagnétiques par longueur d'onde, fréquence et énergie des photons	52
Figure III.6 : onde micro-onde	53
Figure III.7 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-onde.....	54
Figure III.8 : Mécanisme de chauffage traditionnel	56
Figure III. 9 : Mécanisme de chauffage par Micro-ondes	56
Figure IV.1 : structure de tétrachlorure de titane $TiCl_4$	63
Figure IV. 2: Les conditions solvothermique pour la préparation des nanopoudres de TiO_2	66
Figure IV. 3: Organigramme représentant les différentes étapes de préparations des nanopoudres de TiO_2 dans la solution de NaOH par la méthode hydrothermale assisté par micro-onde.	68
Figure IV. 4 : Organigramme représentant les différentes étapes de traitement des nanopoudres de TiO_2 dans la solution de NaOH par la méthode hydrothermale assisté par micro-onde.....	69
Figure IV. 5: les conditions de traitement hydrothermal des nanopoudres de TiO_2 ..	71
Figure IV. 6 : Diffractomètre de type Siemens D8 Avance.	74
Figure IV.7 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg	75
Figure IV.9 : Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB)	77
Figure IV. 9: Spectromètre UV-Visible de type UV 3101 PC.	80
Figure IV. 10: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux.	81
Figure IV. 11: Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55	83

Figure IV. 12: Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55	84
Figure IV. 13: Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres accessible par le logiciel FL Winlab	85
Figure V.1 : diagramme de diffraction des rayons X des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode hydrothermal et post traité dans différentes concentrations de NaOH : (a): TiO ₂ non traité, (b): TiO ₂ - 1M NaOH, (c): TiO ₂ - 5M NaOH, (d): TiO ₂ - 10M NaOH	92
Figure V.2 : Micrographie MEB des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode hydrothermal à différentes concentrations de NaOH : (a): TiO ₂ non traité, (b): TiO ₂ - 1M NaOH, (c): TiO ₂ - 5M NaOH, (d): TiO ₂ - 10M NaOH	93
Figure V.3 : Spectres IR des nanopoudres de TiO ₂ préparé par la méthode hydrothermale assisté par la micro-onde à différente concentration de NaOH	94
Figure V.4 : Spectres d'absorptions UV-visibles des nanopoudres de TiO ₂ préparé par la méthode hydrothermal à différente concentration de NaOH : (a): TiO ₂ non traité, (b): TiO ₂ - 1M NaOH, (c): TiO ₂ - 5M NaOH, (d): TiO ₂ - 10M NaOH	96
Figure V.5 : Spectres des émissions de PL des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode hydrothermal à différentes concentrations de NaOH : (a): TiO ₂ non traité, (b): TiO ₂ - 1M NaOH, (c): TiO ₂ - 5M NaOH, (d): TiO ₂ - 10M NaOH	98
Figure V. 6 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanopoudres de TiO ₂ préparées à différente temps d'irradiation : (a) 4.5% de TiCl ₄ , (b) 5.48% de TiCl ₄ ..	99
Figure V.7: Micrographie MEB des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode hydrothermal à différentes temps d'irradiation.	101
Figure V.8: spectre IR des nanopoudres de TiO ₂ préparé à différente temps d'irradiation : (a) 4.5% de TiCl ₄ , (b) 5.48% de TiCl ₄	102
Figure V.9 : les spectres UV-vis des échantillons de TiO ₂ préparées à différents temps des irradiations, (a) 4,5% de TiCl ₄ , (b) 5,48% de TiCl ₄	104

Figure V.10: Spectres DRX des nanopoudres de TiO ₂ préparé par la méthode solvothermal conventionnelle à différentes température.	105
Figure V.11 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO ₂ préparé par la méthode solvothermal conventionnelle à différente température solvothermique.	106
Figure V.12: Spectres IR des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode solvothermale conventionnelle à différentes température.	107
Figure V.13: les spectres d'UV-Visible des différents échantillons deTiO ₂ traité et non traité.....	109
Figure V.14: Spectres DRX des nanopoudres de TiO ₂ dopées et non dopé préparées par la méthode solvothermale : (a) TiO ₂ pure, (b). 0.3%,(c). 1%, (d).2%, (e).3% et (f). 4% de Sn ²⁺	111
Figure V.15 : les Micrographies de MEB des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode solvothermale assistée par les micro-ondes: (a) TiO ₂ pure, (b). 0.3%,(c). 1%, (d).2%, (e).3% et (f). 4% de Sn ²⁺	112
Figure V.16 : les spectres de FTIR des échantillons de TiO ₂ dopé par Sn ²⁺ et non dopé : (a) TiO ₂ pure, (b). 0.3%,(c). 1%, (d).2%, (e).3% et (f). 4% de Sn ²⁺	113
Figure V.17: les spectres d'UV-Visible des différents échantillons deTiO ₂ pure et dopé par Sn.	114
Figure V.18 : les spectres des DRX des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode sol gel: (a) TiO ₂ pure, (b). 0.1%,(c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe.....	117
Figure V.19 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO ₂ préparé par la méthode sol gel: (a) TiO ₂ pure, (b). 0.1%,(c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe.	118
Figure V.20 : Les Spectres FTIR des nanopoudres de TiO ₂ préparées par la méthode sol gel: (a) TiO ₂ pure, (b). 0.1%,(c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe.....	120
Figure V.21 : les spectres d'UV-Visible des différents échantillons deTiO ₂ pure et dopé.....	121

Figure V.22 : (a) Structure et (b) niveaux électroniques TiO ₂ avec des atomes de Fe introduits dans différents position (model A, B, C, D). Atomes de Ti (grand gris), O (rouge), Fe (bleu) et H (petit blanc) et lacune (violet).....	122
Figure V.23 : Spectres des émissions de PL des nanopoudre de TiO ₂ préparé par la méthode sol gel: (a) TiO ₂ pure, (b). 0.1%,(c). 0.5%, (d).1%, (e).1.5% Fe.....	123
Figure V.24 : Effet de la concentration de milieu basique de NaOH sur la taille des nanopoudres de TiO ₂	126
Figure V.25 : Effet de la concentration de précurseur et le temps d'irradiation sur la taille des nanopoudres de TiO ₂	127
Figure V.26 : Effet de la température hydrothermique sur la taille des nanopodres de TiO ₂ (hydrothermal conventionnelle).	128
Figure V.27 : Effet de la concentration de Sn sur la taille des nanopoudres de TiO ₂	128
Figure V.28 : Effet de la concentration de Fe sur la taille des nanopoudres de TiO ₂	129
Figure V.29 : La variation de la déformation de la matrice des nanopoudres de TiO ₂ en fonctions de la taille des grains.	130
Figure V.30 : La variation de la bande interdite des nanopoudres de TiO ₂ en fonctions de la taille des grains des différents échantillons.	132

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane	08
Tableau I-2 : Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂	10
Tableau I.3 : Caractéristiques des phases anatase – rutile.	11
Tableau II.1 : les tailles des cristallites et les fractions des poids à différente température de calcination	35
Tableau VI.1 : Propriétés du tétrachlorure de titane.	64
OrganigrammeVI.1 : récapitule les différentes étapes pour élaborer les différents échantillons.....	65
Tableau VI.2 : présentent les concentrations du précurseur et les temps d’irradiation utilisé pour la préparation des échantillons.	70
Tableau VI.3 : présentent les conditions hydrothermiques et la quantité du dopant.	72
Tableau V.1 : Présente les caractéristiques structurales des échantillons.....	92
Tableau V.2 : présente le E _g des échantillons	95
Tableau V.3 : Les différentes caractéristiques des échantillons élaborés.	100
Tableau V.4 : présente le E _g des échantillons	104
Tableau V.5 : présente les tailles des grains, les déformations du réseau cristallin des nanopoudres de TiO ₂ traités à différente température hydrothermique en milieu basique.....	106

Tableau V.6 : Présente les différentes bandes de vibration et leur nombre d'onde..	108
Tableau V.7 : présente le Eg des échantillons	110
Tableau V.8 : a été présenté la taille des grains, la déformation de la matrice et le gap des nanopoudres de TiO ₂ dopé et non dopé	110
Tableau V.9 : présente le Eg des échantillons	115
Tableau V.10 : présente la taille des grains, la déformation de la matrice des nanopoudre de TiO ₂ dopé et non dopé.	116
Tableau V.11 : les différentes bandes de vibration et leur nombre d'ondes.	119
Tableau V.12 : présente le Eg des échantillons	122
Tableau V.13 : représente les différentes tailles des grains des nanopoudres de TiO ₂ élaborées dans ce travail.	124

دراسة مساحيق نانومترية لثنائي أكسيد التيتان محضرة بواسطة الطرق الكيميائية

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة المساحيق النانومترية لثنائي أكسيد التيتان TiO_2 المحضر بطريقتين الأولى هي التمييه الحراري (hydrothermale) والثانية هي تقنية الصول-جيل sol-gel ، أولا حضرنا مساحيق نانومترية لثنائي أكسيد التيتان TiO_2 بطريقة التمييه الحراري (hydrothermale) المدعمة بأموج المايكرو (الميكروويف)، ثم قمنا بمعالجة هذه المساحيق في وسط قاعدي من NaOH لتغيير مورفولوجيتها. ثانيا غيرنا تركيز المادة الأولية (précurseur) وكذلك زمن الاشعاعات الميكرومترية من اجل الحصول على مساحيق ذات حبيبات دقيقة وفي وقت قصير جدا (ثواني عديدة)، عولجت المساحيق التي تم تحضيرها بواسطة التمييه الحراري في وسط قاعدي عند درجات حرارة مختلفة. في الجزء الأخير درسنا تأثير التطعيم على خصائص العينات المحضرة بالطريقتين hydrothermale و Sol-gel. من أجل هذا استعملنا عدة تقنيات للدراسة: انكسار الأشعة السينية (DRX)، المجهر الالكتروني الماسح (MEB)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT -IR)، تقنية الضياء (PL) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية Uv-Visible .

تبين النتائج المتحصل عليها أنه يمكن تغيير مورفولوجية مساحيق TiO_2 بواسطة المعالجة الحرارية في وسط قاعدي من NaOH و باستخدام الميكروويف (nano-flower, nano-rood, nano-sphere). بعد دراسة و تحليل أثر الاشعاعات الميكرومترية على خصائص المساحيق الناتجة و كذلك تأثير تركيز précurseur حددنا الشروط التجريبية المناسبة للحصول على مساحيق نانومترية دقيقة في أقل وقت ممكن و هذا من أجل التقليل من تكاليف تحضير العينات باستهلاك القليل من الطاقة . بعد دراسة العينات المطعمة وجدنا أنه يمكن تغيير عرض العصابة الممنوعة و كذلك تسهيل عملية المرور من الطور anatase الى الطور rutile عند درجات حرارة منخفضة.

الكلمات المفتاحية: ثنائي أكسيد التيتان، التمييه الحراري (hydrothermale)، sol-gel، nano-flower, nano-rood, nano-sphere، الاناتاز (anatase)، روتيل (rutile).

Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques

Résumé

Ce travail consiste à élaborer et à caractériser des nanopoudres de dioxyde de titane TiO_2 préparées par les techniques : solvothermale, hydrothermale et sol-gel. Premièrement nous avons élaboré des nanopoudres de TiO_2 par la technique solvothermale assisté par les micro-ondes ensuite ces poudres ont été traité dans un milieu basique de NaOH pour modifier leurs morphologies. Deuxièmement nous avons varié la concentration initiale du précurseur et le temps d'irradiation par les micro-ondes afin d'obtenir des nanoparticules avec une faible taille de grains dans un faible temps de réaction. Après, nous avons traité les poudres a différentes températures hydrothermiques. Puis dans le dernier partie nous avons étudié l'effet du dopage sur les caractéristiques de nos échantillons élaborés par les deux techniques (hydrothermale et sol gel). Pour cela, des diverses techniques d'investigation structurales et spectroscopique optiques ont été utilisées (DRX, MEB, IR, Uv-Visible et PL),

Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'il était possible de modifier les morphologies des nanopoudres de TiO_2 (nano-fleur, nano-bâton, nano-sphère...) élaborés par la méthode hydrothermale assisté par les micro-ondes ou la méthode hydrothermal conventionnelle. Après l'étude de l'effet du temps d'irradiation et la concentration du précurseur, nous avons atteint les conditions optimales pour obtenus des nanopoudres a un temps très court, ce qui implique une faible dépense d'énergie. Les résultats obtenus montrent l'effet du dopage sur la transformation de phase (anatase-rutile) à basse température.

Mots clés : nanopoudres de TiO_2 , solvothermale, hydrothermale, sol-gel, nano-fleur, nano-bâton, nano-sphère, anatase, rutile.

Study of the titanium dioxide nanoparticles produced by chemical methods

Abstract

This work involves the elaboration and characterization of nanopowders of titanium dioxide TiO₂ prepared by solvothermal, hydrothermal and sol-gel methods. At first, we prepared TiO₂ nanopowders by hydrothermal method assisted by microwaves, and then these powders were treated in an alkaline medium of NaOH, in aim to change their morphology. Secondly we modified the initial concentration of the precursor and the irradiation time in goal to obtained nanoparticles with a small grain size in a short reaction time, after the powder was treated at different hydrothermal temperature. Finally we did study the effect of doping on the characteristics of our samples prepared by both technics (hydrothermal and sol-gel). For this, various structural and spectroscopic investigation technics were used (DRX, MEB, IR, UV-Visible and PL).

The results shows that it is possible to modify the morphology of TiO₂ nanopowder (nano-flower, nano-rood, nano-sphere ...) prepared by the hydrothermal method assisted by microwave or conventional hydrothermal method. After studying the effect of irradiation time and precursor concentration, we figure out the optimum conditions for obtained the nanopowders in a short time that is to say, minimized energy consuming. The obtained result shows the effect of doping on the phase transformation (anatase-rutile) at low temperature.

Keywords: TiO₂ nanopowders, solvothermal, hydrothermal, sol-gel nano-flowers, nano-roods, nano-spheres, anatase, rutile.

Résumé

Ce travail consiste à élaborer et à caractériser des nanopoudres de dioxyde de titane TiO_2 préparées par les techniques : solvothermale, hydrothermale et sol-gel. Premièrement nous avons élaboré des nanopoudres de TiO_2 par la technique solvothermale assisté par les micro-ondes ensuite ces poudres ont été traité dans un milieu basique de NaOH pour modifier leurs morphologies. Deuxièmement nous avons varié la concentration initiale du précurseur et le temps d'irradiation par les micro-ondes afin d'obtenir des nanoparticules avec une faible taille de grains dans un faible temps de réaction. Après, nous avons traité les poudres a différentes températures hydrothermiques. Puis dans le dernier partie nous avons étudié l'effet du dopage sur les caractéristiques de nos échantillons élaborés par les deux techniques (hydrothermale et sol gel). Pour cela, des diverses techniques d'investigation structurales et spectroscopique optiques ont été utilisées (DRX, MEB, IR, Uv-Visible et PL),

Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'il était possible de modifier les morphologies des nanopoudres de TiO_2 (nano-fleur, nano-bâton, nano-sphère...) élaborés par la méthode hydrothermale assisté par les micro-ondes ou la méthode hydrothermal conventionnelle. Après l'étude de l'effet du temps d'irradiation et la concentration du précurseur, nous avons atteint les conditions optimales pour obtenus des nanopoudres a un temps très court, ce qui implique une faible dépense d'énergie. Les résultats obtenus montrent l'effet du dopage sur la transformation de phase (anatase-rutile) à basse température.

Mots clés : nanopoudres de TiO_2 , solvothermale, hydrothermale, sol-gel, nano-fleur, nano-bâton, nano-sphère, anatase, rutile.