



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Collégium SCIENCES ET TECHNOLOGIE
Pôle scientifique Chimie Physique Moléculaires
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires

Thèse de doctorat
Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine en Chimie

Présentée par

Carine ASSAKER

Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés

Soutenue le 18 septembre 2014

Membres du jury :

Rapporteurs :	Mme Sylvette BRUNET	Directrice de Recherche CNRS, IC2MP, Université de Poitiers
	M. Cédric BOISSIERE	Chargé de Recherche CNRS, CMCP, Université Pierre et Marie Curie
Examineurs :	Mme Bénédicte LEBEAU	Directrice de Recherche CNRS, IS2M, Université de Haute Alsace, Mulhouse
	M. Stéphane SIFFERT	Professeur Université du Littoral- côte d'Opale
	M. Bruno AZAMBRE	UCEIV- Dunkerque Maître de conférences Université de Lorraine LCP-A2MC, Saint-Avold
Directeur de thèse :	M. Jean-Luc BLIN	Professeur Université de Lorraine SRSMC, Nancy
Invité :	M. Jamil RIMA	Professeur Université Libanaise, LPCEEB, Beyrouth

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Jean-Luc BLIN, pour m'avoir fait confiance, puis pour m'avoir dirigé avec rigueur en partageant ses connaissances. Il m'a encouragé vivement à participer à des congrès pour communiquer mes travaux et à faire des séjours dans des laboratoires pour mieux comprendre les oxydes de titane et enrichir mon expérience de chercheuse. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée pour former des futurs thésards.

Mes remerciements chaleureux vont également à Marie-José STEBE, pour avoir pris le temps de me former sur les systèmes à base de tensioactifs et avoir dirigé avec patience le travail relatif à ce domaine. Je lui suis infiniment reconnaissante pour son soutien, sa disponibilité, sa gentillesse, sa patience et son suivi permanent. Ses encouragements à tout moment ont toujours été pour moi une source de motivation. Merci aussi de m'avoir donné l'opportunité de contribuer à des activités de vulgarisation de la science, qui m'ont permises de prendre du recul par rapport au travail effectué au laboratoire.

J'adresse mes remerciements respectueux à Mme Sylvette BRUNET et M. Cédric BOISSIERE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je remercie également M. Stéphane SIFFERT, M. Bruno AZAMBRE et Bénédicte LEBEAU de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse. Merci aussi à Jamil RIMA d'avoir accepté l'invitation à ce jury.

Je remercie M. Yves FORT, directeur du laboratoire SRSMC, ainsi que M. Xavier ASSFELD directeur de l'Ecole Doctorale SESAMES, pour m'avoir accueilli au sein de leurs institutions respectives, et pour les conseils stimulants que j'ai pu recevoir de leur part. De plus, j'adresse mes sincères remerciements à SRSMC et à SESAMES pour m'avoir accordé les soutiens financiers nécessaires pour mes déplacements pour effectuer les missions aux laboratoires et pour participer à des congrès nationaux et internationaux.

Ce travail fut le fruit de collaborations avec de nombreuses personnes et leur contribution à participer à mieux comprendre les oxydes de titane. Je suis reconnaissante, à nouveau, à Bénédicte LEBEAU, du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée à l'Université de Haute Alsace de Mulhouse, de m'avoir accueillie dans son équipe. Merci à Magalie BONNE et à Laure MICHELIN pour leur support technique durant mon séjour dans le laboratoire. J'exprime aussi ma gratitude à Alain GIBAUD pour la formation qu'il m'a donnée pendant

mon séjour dans son laboratoire (LPEC) au Mans, dans le cadre de la préparation des films silicatés. Dans ce cadre j'ai apprécié le soutien d'Elvia CHAVEZ qui a partagé son savoir sans limite.

Les expériences de spectroscopie ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Microbiologie pour l'Environnement. J'exprime ma profonde reconnaissance à Cédric CARTERET, non seulement pour ses compétences professionnelles, mais aussi pour ses qualités humaines. Son accueil chaleureux et sa disponibilité pour la réalisation des expériences dans les meilleures conditions m'ont permis de prendre cette partie du travail avec beaucoup d'intérêt. Je tiens à remercier Mélanie EMO pour l'ensemble des analyses SAXS qu'elle a faite durant les trois années avec un grand soin et toutes mes excuses pour l'ammoniac ! Je remercie Lionel ARANDA de l'IJL pour avoir effectué les analyses thermogravimétriques, qui ont été très utiles pour la détermination des propriétés des oxydes de titane. Merci également à Pierrick DURAND du laboratoire CRM2-IJB, que j'ai sollicité pour les analyses DRX et les interprétations des graphes et qui a toujours répondu avec un grand enthousiasme. Je ne peux pas oublier Jaafar GHANBAJA de l'IJL qui a réalisé les expériences MET avec beaucoup de patience et un grand savoir-faire.

Je remercie chaleureusement Dominique DODIN et Lionel RICHAUDEAU pour leur assistance technique qui m'a permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions. Merci également à Andreea PASC et Nadia CANILHO pour les discussions, les conseils et les encouragements donnés tout au long de cette thèse.

La réalisation de la thèse est une expérience enrichissante et pleine de découvertes, mais parfois difficile. Mes pensées vont donc à l'ensemble des anciens et actuels membres de l'équipe, en particulier à Jonathan, Sanghoon, Philippe, Hafida, Renan, Imène et tous les stagiaires. Je suis reconnaissante à leur gentillesse qu'ils m'ont témoignée au quotidien et pour avoir su maintenir une bonne entente au sein de l'équipe.

Enfin, il me manque les mots pour exprimer le respect et la gratitude que j'éprouve pour mes parents et mes amis qui, malgré la distance qui nous sépare, m'ont accompagnés et encouragés constamment tout au long de ce travail. Je pense plus particulièrement à Jamil qui m'a toujours soutenu. Son soutien a été une formidable source d'encouragement et de motivation.

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
a_0	Paramètre de maille
atm	Atmosphère
ATG	Analyse thermogravimétrie
BA	Acide barbiturique
BC	Bande de conduction
BET	Méthode Brunauer, Emmet, Teller
BO	Oxybutylène
BV	Bande de valence
CASH	Combined Assembly by Soft and Hard chemistry
CMC	Concentration micellaire critique
CNRS	Centre National de Recherche Scientifique
COT	Analyse du carbone organique total
COV	Composés Organiques Volatils
CTABr	Bromure de cétyltriméthylammonium ($C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$)
CTAC	Chlorure de cétyltriméthylammonium
CTM	Cooperative Templating Mechanism
d_{10}	Distance de Bragg
Degussa P25	TiO ₂ commercial Evonik (80% anatase et 20% rutile)
Dp	Diamètre des pores (nm)
DRX	Diffraction des rayons X aux grands angles
DTG	Différentielle thermogravimétrie
e^-/h^+	Paires électron-trou
e_{BC}^-	Electron excité vers la bande de conduction
E_{bg}	Energie de la bande interdite (bandgap)
E_C	Energie cinétique
EDX	Spectroscopie par Dispersion d'Energie des photons X
EISA	Evaporation Induced Self-Assembly
E_L	Energie de liaison
EN	Ethylènediamine
EO	Oxyéthylène
EtOH	Ethanol

H ₁ et H ₂	Phases hexagonales directe et inverse
H ₂ O ₂	Eau oxygénée
h _{BV} ⁺	Trous photogénérés
HCl	Acide chlorhydrique
HF	Acide fluorhydrique
HLB	Balance hydrophile lipophile
HNO ₃	Acide nitrique
HO [•]	Radicaux hydroxyles
HOM	Highly Ordered silica Monoliths
H _x /F(100-x)	Proportions massiques ou volumiques de CTABr/R ^F ₈ (EO) ₉
I ₁ et I ₂	Phases cubiques micellaires directe et inverse
IF	Induction flash
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
k	Constante de vitesse de réaction (min ⁻¹)
KLE	Oxyde de polybutadiène- <i>b</i> -éthylène
L ₁ et L ₂	Micelles
L ₁ '	Phase micellaire pauvre en micelles
L ₁ ''	Phase micellaire riche en micelles
L ₃	Phase éponge
LCT	Liquid Crystal Templating
Lα	Lamellaire
M	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
MCM	Mobil Crystalline Materials
MEB	Microscopie électronique à balayage
MeO	Méthylorange
MET	Microscopie électronique de transmission
MPTMS	Mercaptopropyltriméthoxysilane
Na ⁺	Cation sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium ou soude
NH ₃	Ammoniac
NO ₃ ⁻	Anion nitrate
O ₃	Ozone
OH	Hydroxyles
P/P ₀	Pression relative
P123	Pluronic tribloc (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)

PA	perchlorate d'ammonium
PI	Poly-isoprène
PO	propylène
PS	Polystyrène
Px/F(100-x)	Proportions massiques ou volumiques de P123/R ₈ ^F (EO) ₉
R'	Rapport molaire tensioactif/précurseur du titane
R ²	Coefficient de corrélation
R ₈ ^F (EO) ₉	Tensioactif fluoré non ionique de formule C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OH
RMN	Resonance Magnetic Nuclear spectroscopy
ROS	Espèces oxydantes réactives
SANS	Small angle neutron scattering
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SBA	Santa Barbara Amorphous
S _{BET}	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
SCR	Selective Catalytic Reduction
SE	Oxyde de polystyrène- <i>b</i> -éthylène
Si(OR) ₄	Alcoxydes de silice
SiO ₂	Oxyde de silice
SMO	Systèmes Moléculaires Organisés
T	température °C
t	Temps en minutes (min), heures (h) ou j (jours)
t _{1/2}	Temps de demi-réaction (min)
TA	Tensioactif
T _{amb}	Température ambiante
TBA	Acide 2-thiobarbiturique
TEOS	Tétraéthoxysilane
THF	Tétrahydrofurane
Ti(OiPr) ₄	Isopropoxide de titane
Ti(OR) ₄	Alcoxydes de titane
TiO ₂	Oxyde de titane
TMA ⁺	Tétraméthylammonium
TMOS	Tétraméthoxysilane
trs	Tours

UV	Ultraviolet
UV-Vis	UV-visible
V_1 et V_2	Phases cubiques bicontinues directe et inverse
V_p	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
W	Tungstène
w/v	Masse/volume
w/w	Masse/masse
Zn	Zinc
$\text{Zn}(\text{AcAc})_2$	Acétylacétonate de zinc hydraté de formule
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de zinc hexahydraté
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	Acétate de zinc
λ	Longueur d'onde (en nanomètre, nm)

Les notations des échantillons sont données dans le Tableau IV-5, p. 154.

Sommaire

<i>Liste des Abréviations</i>	v
Introduction générale	1
Chapitre I. Etude bibliographique et généralités	7
1. Systèmes à base de tensioactifs	8
1.1. Tensioactifs	8
1.2. Systèmes moléculaires organisés	8
1.3. Comportement de phase des tensioactifs	11
2. Matériaux mésoporeux	13
2.1. Synthèse des matériaux mésoporeux	13
2.2. Méthodes d'élimination du tensioactif	18
3. Applications des matériaux mésoporeux	28
3. Dioxyde de titane	29
3.1. Structures et propriétés de TiO_2	29
3.2. Applications du dioxyde de titane	31
3.3. Oxydes de titane mésoporeux	34
4. Approche expérimentale	48
5. Références bibliographiques	49
Chapitre II. Partie expérimentale	57
1. Produits utilisés	58
1.1. Tensioactifs	58
1.2. Sources inorganiques	58
1.3. Alcools, acides et bases	59
1.4. Molécules organiques et colorants	59
2. Diagramme de phase	59
3. Méthodes expérimentales de synthèse	59
3.1. Oxydes de titane	59
3.2. Matériaux silicatés mésoporeux	60
4. Modes opératoires	61
4.1. Elimination du P123 dans l'eau	61
4.2. Evaluation de la stabilité hydrothermale des matériaux TiO_2 mésoporeux	61
4.3. Evaluation de l'activité photocatalytique des TiO_2 mésoporeux	61
5. Techniques de caractérisation utilisées	63
5.1. Adsorption-désorption d'azote	63
5.2. Diffraction et diffusion des rayons X	66
5.3. Microscopie électronique	69
5.4. Méthodes spectroscopiques	70
5.5. Analyse thermogravimétrie (ATG) et thermique différentielle (ATD)	76

5.6. Analyse du carbone organique total (COT)	77
6. Références bibliographiques	78
Chapitre III. Synthèse et caractérisation des oxydes de titane mésoporeux.....	81
1. Influence de la méthode d'élimination de P123 sur les propriétés du TiO ₂ mésoporeux	82
1.1. Extraction à l'éthanol suivie d'une calcination	82
1.2. Calcination par induction flash	91
1.3. Elimination du P123 des mésophases de TiO ₂ avec l'eau	99
1.4. Discussion concernant les différentes méthodes d'élimination du P123 de TiO ₂	118
2. Stabilité hydrothermale des TiO ₂ mésoporeux.....	120
2.1. Organisation et texture des TiO ₂ immergés à 120°C.	121
2.2. Caractéristiques cristallographiques des matériaux.	124
2.3. Influence de l'immersion dans l'eau à 120°C sur les OH de surface.....	125
2.4. Photoactivité des matériaux TiO ₂ extraits puis immergés dans l'eau à 120 °C ..	126
3. Conclusion.....	129
4. Références bibliographiques	131
Chapitre IV. Incorporation des métaux de transition dans la matrice d'oxyde de titane	135
1. Incorporation de zinc dans la matrice de TiO ₂ mésoporeux	136
1.1. Synthèse des TiO ₂ -Zn par co-condensation	136
1.2. Mélange par broyage mécanique.....	153
2. Incorporation du tungstène dans le TiO ₂ mésoporeux	182
2.1. Influence de l'incorporation de tungstène sur les propriétés structurales et texturales du TiO ₂ mésoporeux	182
2.2. Caractérisation du tungstène dans les matériaux TiO ₂ -W mésoporeux et effet sur la nature des phases cristallographiques du TiO ₂	184
2.3. Photoactivité des TiO ₂ -W mésoporeux	188
3. Conclusion.....	190
4. Références bibliographiques	191
Chapitre V. Préparation des silices mésoporeuses bimodales à partir de systèmes mixtes de tensioactifs	195
1. Etude du système R ₈ ^F (EO) ₉ /eau/CTABr	199
1.1. Comportement de phase du système R ₈ ^F (EO) ₉ /eau/CTABr.....	199
1.2. Synthèse de silice mésoporeuse à partir de solutions micellaires mixtes (mécanisme d'auto-assemblage coopératif)	203
1.3. Synthèse de silices mésoporeuses à partir des cristaux liquides mixtes (mécanisme transcriptif LCT)	208
2. Etude du système R ₈ ^F (EO) ₉ /eau/P123	213

2.1. Synthèse de silice à partir de mélanges $R^F_8(EO)_9/P123$ selon le mécanisme LCT	218
3. Conclusion.....	224
4. Références bibliographiques	226
Conclusion générale	229
Perspectives.....	235
Annexes.....	243
1. Traitement des mésophases hybrides SiO_2 dans l'eau	243
1.1. Organisation des SiO_2 traités dans l'eau à différentes températures.....	243
1.2. Efficacité de traitement des mésophases SiO_2 dans l'eau	245
2. Réaction d'un acétylacétate d'ammonium dans un milieu contenant un excès d'ammoniac donnant lieu après chauffage à un acétonamide.....	247
3. Cartographie EDX de $\frac{Zn(AcAc)_2}{MH}[Ti - Zn]^{Four}$ (A) et de $\frac{Zn(AcAc)_2}{MH}[Ti - Zn]^{IF}$ (B).	248
4. Spectres XPS (A) et Auger (B) de $\frac{Zn(OAc)_2}{MH}[Ti - Zn]^{four}$ (a) et de $\frac{Zn(OAc)_2}{poreux}[Ti - Zn]^{IF}$ (b).....	249
5. Masse molaire, densité et volume molaire des tensioactifs et de chacune des entités mixtes CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ (H/F) et P123/ $R^F_8(EO)_9$ (P/F).....	250
6. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de la taille des pores des matériaux SiO_2 préparés selon le mécanisme CTM avec le système CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ (H/F) avec $R^*=0,2$	251
7. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote, distributions de la taille des pores et propriétés texturales obtenues pour des matériaux SiO_2 extraits obtenus par LCT avec différentes proportions CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ (H/F).	252
Liste des publications	253

Introduction générale

Le dioxyde de titane est un composé d'intérêt dans le monde industriel en raison de son exploitation dans plusieurs domaines, tels que l'électronique, l'adsorption, la catalyse, mais aussi à cause de sa capacité à absorber de la lumière et générer par suite des radicaux libres. Cette propriété du TiO_2 lui confère une importance particulière en tant que photocatalyseur. La photocatalyse est une réaction largement connue, déclenchée par une absorption d'un photon lumineux, qui provoque le transfert d'un électron d'une bande de valence à une bande de conduction d'un semi-conducteur. Les paires électrons/trous produits par cette réaction, en étant à la surface, réagissent avec l'eau et génèrent des radicaux libres. En milieu contaminé par des molécules organiques, les radicaux libres servent à transformer les contaminants en CO_2 et H_2O . Cette réaction se déroule à la surface du semi-conducteur et on peut penser que si le matériau possède une grande surface spécifique son activité photocatalytique pourra être améliorée. Le TiO_2 qui existe actuellement sur le marché souffre de sa faible surface spécifique ($60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour Degussa P25). Parmi les solutions proposées pour augmenter cette grandeur est d'utiliser des TiO_2 mésoporeux organisés. Les matériaux mésoporeux silicatés, découverts en 1992¹, sont intéressants étant donné leur grande surface spécifique, pouvant atteindre facilement $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, l'homogénéité de la taille de pores (entre 2 et 50 nm) et les structures variées qu'ils peuvent adopter. De façon générale, ils sont préparés en faisant polymériser un précurseur inorganique autour des micelles de tensioactif selon le procédé sol-gel, puis l'élimination du tensioactif crée les pores. Ce mécanisme est connu sous le nom *Cooperative Templating Mechanism* (CTM). Cependant, la préparation du TiO_2 mésoporeux ne peut pas être réalisée selon cette voie, à cause de la grande réactivité des précurseurs inorganiques de titane vis-à-vis de l'eau. Le mécanisme transcriptif est mieux adapté pour la préparation des oxydes de titane. En utilisant des cristaux liquides, ce mécanisme est nommé *Liquid Crystal Templating* (LCT) et la source inorganique polymérise autour des cristaux liquides, qui servent d'empreinte. Toutefois, une plus grande quantité de précurseur inorganique est nécessaire pour recouvrir le cristal liquide, qui est formé avec des grandes quantités en tensioactif. Ainsi, lors de l'hydrolyse du précurseur une grande quantité d'alcool est produite et entraîne la destruction du cristal liquide. Pour la synthèse des oxydes de titane

mésoporeux une méthode a été mise au point au laboratoire, qui combine le mécanisme LCT et la méthode *Evaporation induced self assembly* (EISA)². La méthode EISA est utilisée pour préparer des films mésoporeux minces, consiste à utiliser une solution alcoolique acide contenant le tensioactif et le précurseur inorganique, et après dépôt, suite à l'évaporation progressive de l'alcool, une mésophase hybride est formée. L'élimination du tensioactif rend le matériau mésoporeux. La méthode d'élimination de la matière organique (tensioactif) influence les propriétés physico-chimiques des matériaux. Dans le cas, en particulier, des TiO₂ mésostructurés la libération de la porosité sans effondrement de la structure reste une étape délicate à mettre au point. L'emploi d'une méthode douce, rapide, peu coûteuse et efficace constitue un objectif pour pouvoir disposer d'oxydes poreux avec les propriétés de surface désirées sans affecter leurs caractéristiques structurales et texturales.

Le TiO₂ n'est photoactif que s'il est sous forme cristalline. La forme cristalline la plus photoactif du TiO₂ est la phase anatase. Pour obtenir des oxydes de titane cristallisés en anatase, une étape de calcination à la fin de la synthèse est indispensable. A cette étape, deux problèmes majeurs limitent la réaction photocatalytique (i) le large bandgap de la phase anatase (3,2 eV), qui conduit à une absorbance limitée dans le domaine UV et (ii) le taux élevé de recombinaison des paires électrons/trous. Afin de surmonter ces problèmes l'insertion d'oxydes de métaux de transition dans les oxydes de titane est proposée par un grand nombre de chercheurs. Ce type d'association doit d'une part diminuer l'énergie bandgap en créant des niveaux énergétiques intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction du TiO₂. D'autre part, le couplage du semi-conducteur avec le TiO₂ doit diminuer le taux de recombinaison des paires électrons/trous en favorisant la séparation des porteurs de charge. Le couplage de certains oxydes de transition comme le cuivre, le vanadium, le tungstène et le fer a montré une diminution significative de l'énergie bandgap des nanoparticules de TiO₂³. L'insertion des oxydes de métaux de transition dans les matériaux TiO₂ mésoporeux n'est pas encore largement investie afin de diminuer l'énergie bandgap des composés. Dans ce travail, l'incorporation des oxydes de métaux de transition, le ZnO et le WO₃, dans la matrice organisée de l'oxyde de titane mésoporeux sera réalisée.

L'objectif de ce travail est l'élaboration de TiO₂ mésoporeux organisés, ayant une grande surface spécifique et un degré élevé de cristallinité en anatase. Ensuite, l'incorporation d'oxyde de zinc dans la matrice de TiO₂ mésoporeux sera entreprise par plusieurs méthodes. L'effet de l'incorporation de l'oxyde de tungstène, dans le TiO₂ sur son activité photocatalytique sera également investi. Finalement, dans le but de préparer des oxydes de

titane bimodaux, des systèmes mixtes de tensioactifs seront utilisés et la mise au point sera effectuée avec des silices mésoporeuses. La porosité bimodale doit permettre d'améliorer la diffusion des espèces au sein du matériau pour une meilleure accessibilité aux sites actifs.

Dans le premier chapitre, l'introduction sera consacrée aux systèmes à base de tensioactifs, puis les différentes méthodes de préparation des matériaux mésoporeux organisés seront présentées. Une description détaillée des méthodes d'élimination du tensioactif sera donnée. Des généralités concernant le dioxyde de titane et une étude bibliographique relative aux méthodes de synthèse des TiO_2 mésoporeux seront exposées.

Le second chapitre sera réservé à la description des modes opératoires et à la présentation des techniques de caractérisation utilisées.

Dans le troisième chapitre, différentes méthodes d'élimination du tensioactif à partir de mésophases hybrides TiO_2 synthétisées selon la procédure mise au point au laboratoire seront explorées. La caractérisation des TiO_2 mésoporeux et l'examen de leur activité photocatalytique sous lumière UV seront investis. Enfin, la résistance hydrothermale des TiO_2 mésoporeux sera étudiée.

Dans le quatrième chapitre, différentes méthodes d'incorporation d'oxydes de métaux de transition dans la matrice de TiO_2 seront testées, dans le but d'augmenter l'efficacité des matériaux en photocatalyse. Dans ce cadre, l'effet de deux métaux de transitions, le zinc et le tungstène, sur la structure et la photoactivité du TiO_2 mésoporeux sera étudié.

Le cinquième chapitre sera consacré à la mise au point des matériaux mésoporeux bimodaux, à partir de systèmes à base de tensioactifs mixtes. Les deux mécanismes de synthèse des matériaux mésoporeux, CTM et LCT, seront investis.

Finalement, une conclusion générale de ce travail sera exposée. Les perspectives qui pourraient être envisagées, en collaboration avec le LPEC, à l'Université du Maine et qui concernent la synthèse des films mésoporeux bimodaux silicatés seront présentées.

Références bibliographiques

1. C. T. Kresge and W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3663–70.
2. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 579–585.
3. C. M. Teh and A. R. Mohamed, *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**, 1648–1660.

CHAPITRE I

Etude bibliographique et généralités

Chapitre I. Etude bibliographique et généralités

Ce chapitre donne quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail réalisé dans le cadre de ma thèse, qui se situe à l'interface de la physico-chimie de la matière molle et des matériaux. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des systèmes à base de tensioactifs qui sont appelés Systèmes Moléculaires Organisés (SMO). La deuxième partie est consacrée aux matériaux mésoporeux et à leurs propriétés. Une étude bibliographique concernant leurs méthodes de synthèse et leurs applications sera exposée. Dans la troisième partie, tout d'abord des généralités sur le dioxyde de titane seront présentées et ensuite une étude bibliographique sur les méthodes de synthèse du dioxyde de titane mésoporeux sera détaillée. Enfin, un aperçu général dans lequel se situe ce travail à travers les travaux développés auparavant au laboratoire, qui se situent dans le cadre du sujet investi, sera brièvement décrit.

1. Systèmes à base de tensioactifs

1.1. *Tensioactifs*

Les tensioactifs sont des molécules composées d'une partie hydrophile (affinité pour l'eau) et d'une partie lipophile ou bien hydrophobe (affinité pour les huiles). Ce caractère amphiphile confère à ces composés de nombreuses propriétés, dont notamment celle de s'adsorber aux interfaces et d'abaisser la tension superficielle ou interfaciale. Les tensioactifs sont classés en quatre grandes classes en fonction de la nature de la partie hydrophile : cationique, anionique, amphotère et non ionique. La partie hydrophobe est composée d'une ou de plusieurs chaînes alkyles linéaires ou ramifiées.

Les molécules de tensioactifs s'auto-organisent selon différentes structures en fonction de leur concentration dans l'eau. Ces assemblages moléculaires sont appelés Systèmes Moléculaires Organisés (SMO) et les liaisons mises en jeu sont de type Van der Waals, liaisons hydrogène ou électrostatique en fonction de la nature du tensioactif.

1.2. *Systèmes moléculaires organisés*

La propriété fondamentale des tensioactifs est de s'adsorber aux interfaces. Dans l'eau lorsque la concentration en tensioactif est suffisante pour saturer l'interface eau-air, les molécules se solubilisent sous forme de monomères puis s'auto-associent sous forme d'agrégats. Lorsque le tensioactif a un caractère plus hydrophile qu'hydrophobe, ce sont des micelles qui sont formées et cette concentration est appelée concentration micellaire critique (CMC). Les phases micellaires sont isotropes, thermodynamiquement stables et la forme des micelles peut être sphérique, cylindrique, ou aplatie¹. Selon la concentration en tensioactif dans l'eau il existe différents types de micelles. A des faibles concentrations dans l'eau et à partir de la CMC les phases micellaires sont des micelles directes (notées L_1) au cœur desquelles les parties hydrophobes sont regroupées et les têtes polaires sont orientées vers le milieu continu polaire. A de très fortes concentrations en tensioactif, des micelles dites inverses (notées L_2) sont formées, où le milieu continu est formé par les chaînes hydrophobes et les têtes polaires sont regroupées dans le cœur des micelles (Figure I-1). Une troisième phase micellaire dite bicontinue ou phase éponge (notée L_3) peut être aussi formée, elle est constituée de deux milieux continus, polaires et apolaires, enchevêtrés séparés par un film de tensioactif.

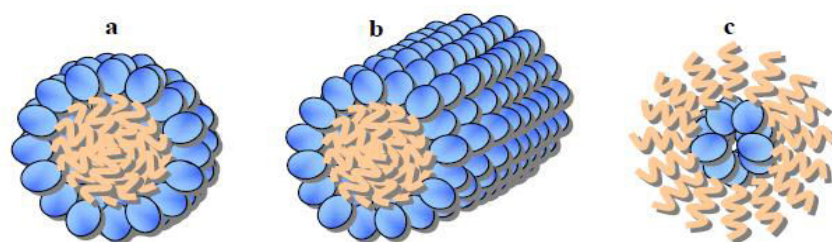


Figure I-1 - Représentation schématique des micelles directes L1 sphérique (a), cylindrique (b) et inverse L2 (c).

Pour des concentrations en tensioactif comprises entre les domaines micellaires direct et inverse, les molécules de tensioactifs s'auto-organisent généralement selon des structures de type cristal liquide, mises en évidence par une forte viscosité ainsi que par des propriétés optiques spécifiques. Le terme cristal liquide (ou mésophase) désigne toute phase qui possède à la fois un caractère uni- bi- ou tridimensionnel et des propriétés des liquides à l'échelle moléculaire. Les cristaux liquides sont thermodynamiquement stables et ils sont caractérisés par une distance de répétition mesurable par diffraction des rayons X aux petits angles. L'organisation des cristaux liquides change en modifiant la concentration des molécules de tensioactif dans l'eau et elle peut être caractérisée au microscope à lumière polarisée. Parmi ces structures, deux d'entre elles donnent des textures caractéristiques : lamellaire ($L\alpha$) et hexagonale (H_1 et H_2). Les phases cubiques étant isotropes ne forment pas de texture entre polariseurs croisés. L'indice 1 se réfère aux structures directes et l'indice 2 aux structures inverses. Pour les phases directes l'eau est à l'extérieur, tandis que pour les phases inverses l'eau est encapsulée au cœur de la structure (Figure I-2).

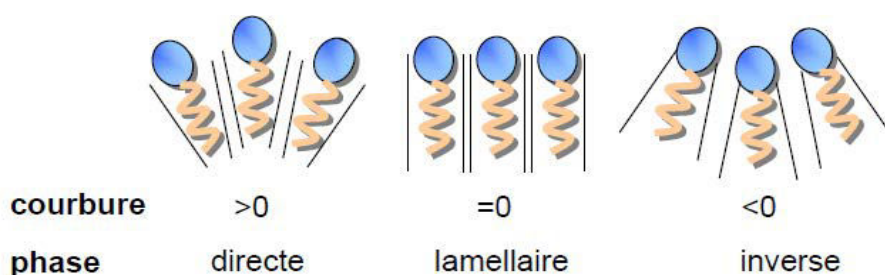


Figure I-2 – Types de phases obtenues en fonction de la courbure des systèmes moléculaires organisés.

La phase lamellaire (Figure I-3) est définie comme une succession de bicouches planes, infinies et parallèles séparées par un film aqueux. La distance de répétition correspond à la distance entre deux bicouches et varie en fonction de la concentration en eau dans le système. Cette structure présente une courbure nulle et est à la frontière des domaines direct et inverse. La phase lamellaire se caractérise par une grande viscosité et par son anisotropie optique. Sa texture vue au microscope polarisant présente généralement des motifs en forme de trèfles ou de stries (Figure I-3b).



Figure I-3 – Représentation schématique d’une phase lamellaire $L\alpha$ (a) et de sa texture caractéristique observée en microscopie optique sous lumière polarisée (b).

Dans les phases hexagonales (Figure I-4), les molécules de tensioactif s’auto-organisent sous forme de cylindres infinis empilés selon un réseau hexagonal. Les molécules amphiphiles tapissent ces cylindres en orientant leurs têtes polaires, soit vers l’intérieur des tubes (H_1), soit vers l’extérieur des tubes (H_2).

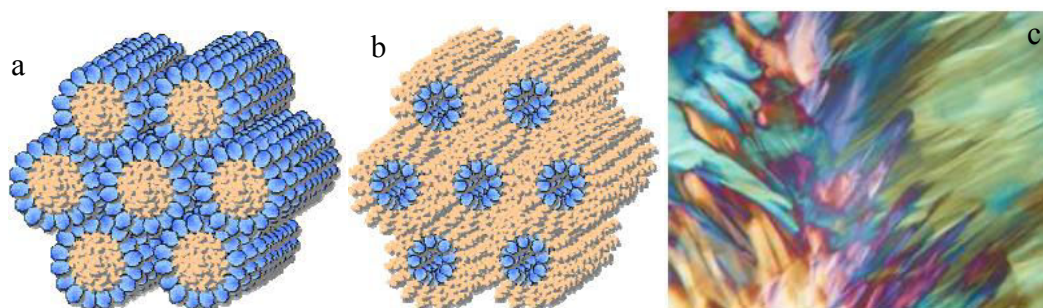


Figure I-4 – Représentation schématique d’une phase hexagonale directe H_1 (a) inverse H_2 (b) et sa texture caractéristique observée en microscopie optique sous lumière polarisée (c).

L’épaisseur du film d’eau entre les cylindres varie en fonction de la proportion d’eau dans le mélange. L’empilement régulier des cylindres peut être mis en évidence par diffraction des rayons X aux petits angles. La phase hexagonale se caractérise par sa viscosité et son anisotropie optique. Au microscope optique polarisant, les phases hexagonales présentent une texture spécifique caractérisée par des zones de stries de directions différentes.

Les phases cubiques (Figure I-5) sont divisées en deux classes : les phases cubiques micellaires (I_1 et I_2) et les phases cubiques bicontinues (V_1 et V_2). Les phases cubiques micellaires correspondent à un arrangement des micelles selon une symétrie cubique. Les phases cubiques bicontinues sont composées d’un enchevêtrement de canaux interconnectés formant deux réseaux continus indépendants. La phase cubique se caractérise par une viscosité extrêmement importante et par une isotropie optique.

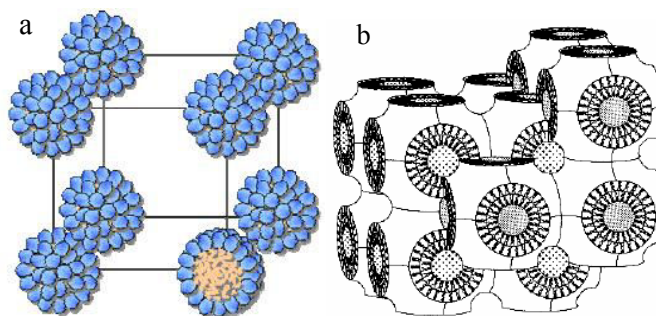


Figure I-5 – Représentation schématisée d'une phase cubique micellaire (a) et d'une phase cubique bicontinue (b).

Les différentes phases observées apparaissent souvent selon la même séquence en fonction de la concentration en tensioactif dans l'eau. La séquence dite idéale est : L_1 - I_1 - H_1 - V_1 - L_a - V_2 - H_2 - I_2 - L_2 . Afin d'identifier les différentes phases et de délimiter leur domaines en fonction de la concentration en tensioactif dans l'eau et de la température on réalise le diagramme de phases.

1.3. Comportement de phase des tensioactifs

Les différentes structures formées par les molécules de tensioactif en fonction de leur concentration dans l'eau et de la température dépendent de leur caractère plus ou moins hydrophile/hydrophobe. La notion de balance hydrophile lipophile (HLB) a été introduite par Griffin en 1949² pour les tensioactifs non ioniques, afin de quantifier ce caractère. La HLB, définie par la relation proposée par Griffin permet de classer les tensioactifs selon leur capacité à former des systèmes directs et inverses.

$$HLB = 20 * \left(\frac{M_{phile}}{M_{phobe}} \right)$$

Où M_{phile} et $M_{tensioactif}$ sont les masses molaires de la partie hydrophile du tensioactif et du tensioactif, respectivement. Un tensioactif présentant une valeur de HLB inférieure à 10 a un caractère 'hydrophobe' marqué et on peut prévoir qu'il ne formera pas dans l'eau de structures directes, mais préférentiellement des structures lamellaires et inverses. Par contre, un tensioactif qui présente une valeur de HLB supérieure à 12 formera de préférence des structures directes. Les molécules de tensioactif dont la HLB est comprise entre 10 et 12 peuvent présenter des structures à la fois directes et inverses en fonction de la quantité d'eau présente et de la température.

Pour mieux comprendre la relation entre la HLB et le comportement de phase des tensioactifs, la série des tensioactifs non ioniques hydrogénés de type $C_mH_{2m+1}(OC_2H_4)_nOH$ (ou $C_m(EO)_n$) peut être prise comme exemple. Le comportement de phases des $C_m(EO)_n$ est sensible à la température en raison de la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les chaînes

éthoxylées. La Figure I-6a montre le diagramme de phase du tensioactif $C_{16}(EO)_{12}$ (EO correspond à un groupe oxyéthylénique), possédant une HLB= 14,1 et qui a un caractère hydrophile assez marqué. Ce composé forme des phases directes hexagonales et cubiques micellaires et un large domaine de phase lamellaire pour des concentrations en tensioactif élevées. Le domaine noté S sur le diagramme de phase du $C_{16}(EO)_{12}$ correspond à un état solide hydraté du tensioactif, formé normalement à basse température ($T < 30^\circ\text{C}$) et à grandes teneurs en tensioactif. Pour un tensioactif plus hydrophile la phase lamellaire est plus limitée. Dans le domaine de phase micellaire une courbe de solubilisation appelée courbe de point de trouble est présentée. Cette courbe sépare le domaine des micelles directes (L_1) d'un domaine biphasique constitué de deux phases micellaires, l'une pauvre en micelles (L_1') et l'autre riche en micelles (L_1''). Mitchell *et al.* associent l'apparition du point de trouble à la structuration de l'eau au niveau des chaînes oxyéthyléniques³. La position de cette courbe de point de trouble sur le diagramme de phase est fortement dépendante de l'hydrophilie du tensioactif. En effet, les composés ayant une HLB élevée, présentent une courbe de point de trouble à haute température. La courbe de point de trouble est décalée vers les plus basses températures lorsque la HLB du tensioactif est faible. Par exemple, pour $C_{16}(EO)_{12}$ qui possède une HLB=14,1 la température critique (T_c) est 65°C pour une concentration critique de (C_c)1% (Figure I-6a). Tandis que pour $C_{12}(EO)_6$ qui a une HLB de 12,5, $T_c=55^\circ\text{C}$ pour $C_c=1\%$ (Figure I-6b).

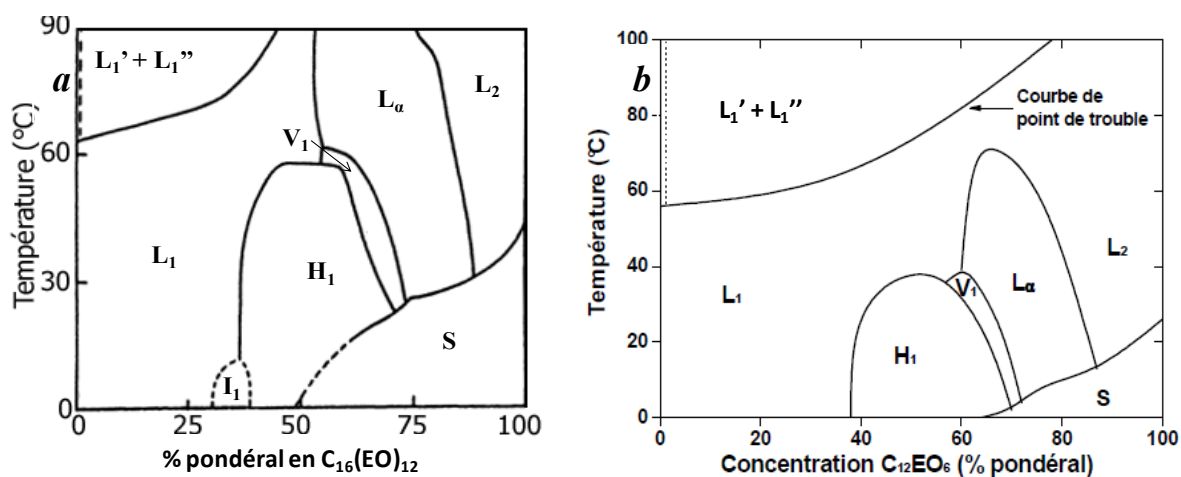


Figure I-6 – Diagrammes de phase des tensioactifs hydrogénés, $C_{16}(EO)_{12}$ (a) et $C_{12}(EO)_6$ (b) dans l'eau.

Les systèmes à base de tensioactifs sont utilisés dans de nombreux domaines, tels que la détergence, la formulation en tous genres mais aussi la biomimétique⁴, la biologie cellulaire⁵,

la biophysique⁶, l'électronique et l'optique⁷ et la synthèse des matériaux poreux⁸. Dans ce travail nous avons utilisé ces structures pour préparer des matériaux mésoporeux organisés.

2. Matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux organisés, découverts en 1992 par les chercheurs de l'entreprise Mobil^{9,10}, font l'objet de nombreuses études, relativement à leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications. Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale. Il est également possible d'obtenir des organisations de type cubiques et lamellaires (Figure I-7). Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs décrits auparavant. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une organisation moins marquée du matériau (Figure I-7d). Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (qui peut aller jusqu'à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important. Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de micelles selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) ou selon le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating) à partir de cristaux liquides.

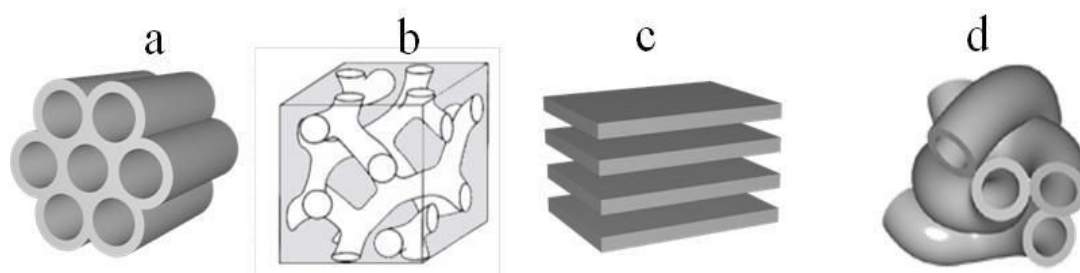


Figure I-7 – Représentation des matériaux mésoporeux organisés selon un système (a) hexagonale, cubique (b), lamellaire (c) et vermiforme (d).

2.1. Synthèse des matériaux mésoporeux

Les premiers matériaux mésoporeux ont été préparés à partir de micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)$ (avec $8 < n < 18$) et font partie de la famille des MS41^{9,10}. Trois structures silicatées appelées MCM (Mobil Crystalline Materials) ont été synthétisées à partir de micelles de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)\text{Br}$ (CTABr) en modifiant la quantité d'espèces inorganiques par rapport au tensioactif. Les canaux des matériaux MCM-41 sont arrangés selon une symétrie hexagonale, les MCM-48 selon une organisation cubique et les MCM-50 selon un arrangement lamellaire (Figure I-8).

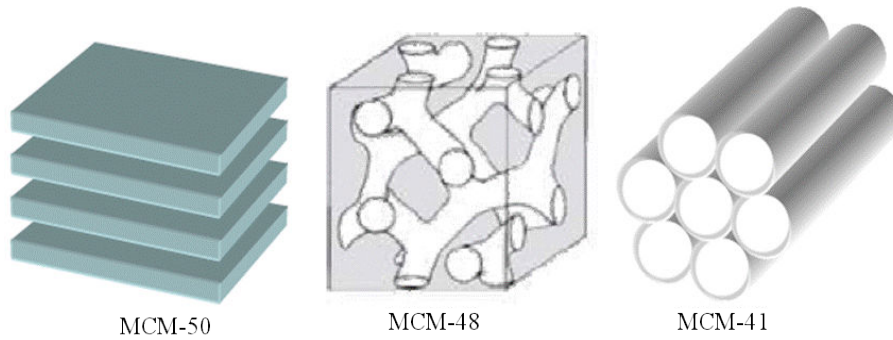


Figure I-8 – Représentation des matériaux de la famille des M41S.

Le mécanisme CTM correspond à la voie 1 du mécanisme proposé dans la Figure I-9 et la voie 2 étant le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating¹¹.

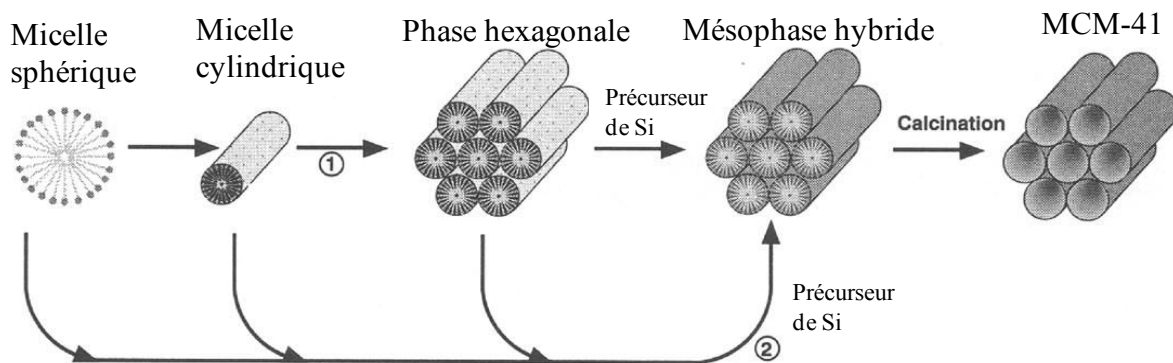


Figure I-9 – Mécanisme de formation des MCM-41¹¹.

2.1.1. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM)

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM est mis à contribution lorsque le précurseur inorganique polymérise autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel (Figure I-10). La première étape de ce mécanisme est associée à la polymérisation intramicellaire et correspond à l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation de la matrice inorganique par condensation de la silice. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif.

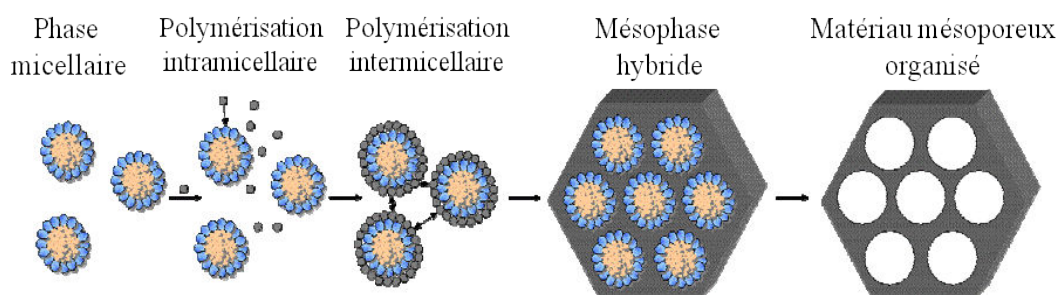


Figure I-10 – Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

Selon ce mécanisme Huo *et al.*^{12,13} ont préparé en milieu acide des matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs ioniques, de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 (Santa Barbara Amorphous numéro 1, 2 et 3), équivalents aux structures MCM-41. Les tensioactifs non ioniques ont également été utilisés comme agents structurants pour synthétiser des matériaux mésoporeux. Pinnavaia *et al.* ont réalisé une étude complète relative à la synthèse de tels matériaux préparés à partir de tensioactifs de type alcools gras polyoxyéthylés et des copolymères à blocs amphiphiles^{14,15}. Les matériaux ainsi élaborés sont appelés MSU (Michigan State University) et adoptent une structure vermiciforme qui correspond à un arrangement irrégulier des pores (Figure I-11). Plus tard, des copolymères à blocs amphiphiles ont été utilisés dans un milieu acide pour synthétiser des matériaux à base de silice avec des pores plus larges. Ces matériaux appartiennent à la famille des SBA.

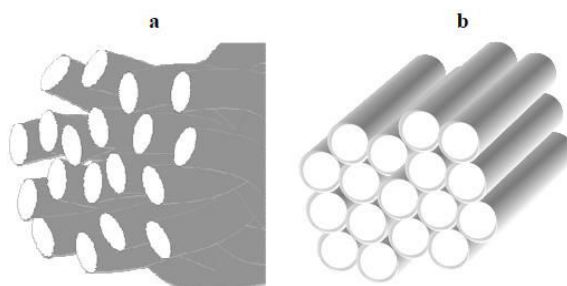


Figure I-11 – Structure vermiciforme de type MSU (a) et structure hexagonale de type MCM-41 (b).

Zhao *et al.*¹⁶ ont utilisé les tensioactifs non ioniques $C_{16}EO_{10}$ et $C_{18}EO_{10}$ pour préparer des SBA-11 et SBA-12 respectivement et les copolymères à blocs amphiphiles, P123 ($EO_{70}PO_{20}EO_{70}$) et F127 ($EO_{100}PO_{65}EO_{100}$) pour synthétiser des SBA-15 et SBA-16 respectivement^{16,17}. De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années, telles que les structures de type CMI (laboratoire de Chimie des Matériaux inorganiques)¹⁸, FDU (Fudan University)¹⁹, KIT (Korea advanced Institute of science and Technology)²⁰, TUD (*Technische Universiteit Delft*)²¹, etc. L'ensemble de ces solides mésostructurés est présenté dans le Tableau I-1.

Attard *et al.*²² ont également utilisé des tensioactifs hydrogénés non ioniques de type C_mEO_n en milieu acide pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. L'arrangement selon une symétrie hexagonale des pores est obtenu pour une gamme de rapports eau/tensioactif bien définis. L'organisation des matériaux est mise en relation avec le diagramme de phase du tensioactif dans l'eau. Les structures hexagonales sont obtenues lorsque le rapport eau/tensioactif utilisé pour la synthèse correspond à la présence de micelles.

Tableau I-1 – Les différents types de matériaux mésoporeux synthétisés selon le mécanisme CTM, leurs structures et leurs conditions de synthèse.

Type du matériau	Structure	Tensioactif utilisé	milieu de synthèse
MCM-41 ^{9,10}	Hexagonale	CTABr	Milieu basique
MCM-48 ^{9,10}	Cubique	CTABr	Milieu basique
MCM-50 ^{9,10}	Lamellaire	CTABr	Milieu basique
SBA-1 ¹¹	Cubique	CTABr	Milieu acide
SBA-2, 3 ¹¹	Hexagonale	CTABr	Milieu acide
MSU-X ¹⁴	Vermiforme	$C_m(EO)_nOH$	Milieu acide
CMI ¹⁸	Hexagonale	$C_m(EO)_nOH$	Milieu acide
FDU ¹⁹	Cubique	$EO_{39}BO_{47}EO_{39}$ ¹	Milieu acide
KIT-1 ²⁰	Cubique	CTAC	Milieu acide
SBA-11 ^{16,17}	Cubique	$C_{16}(EO)_{10}OH$	Milieu acide
SBA-12 ^{16,17}	Hexagonale	$C_{18}(EO)_{10}OH$	Milieu acide
SBA-15 ^{16,17}	Hexagonale	Pluronic P123	Milieu très acide
SBA-16 ^{16,17}	Cubique	Pluronic F127	Milieu très acide

2.1.2. Mécanisme transcriptif (LCT)

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S^{9,10}. Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard dans d'autres conditions de synthèse. Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée (Figure I-12). Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus facile de structurer directement

¹ EO : oxyéthylènes, BO : oxybutylènes.

² PMMA : Poly(méthyl méthacrylate)

un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

La première vraie synthèse de matériaux mésoporeux selon le mécanisme transcriptif TLCT (True Liquid Crystal Templating) a été réalisée par Attard *et al.* en 1995²³. Des matériaux dont les canaux sont organisés avec une symétrie hexagonale, ont été préparés à partir de la phase cristal liquide hexagonale du tensioactif $C_{12}EO_8$ avec une concentration de 50% dans l'eau. La quantité de méthanol produite lors de l'hydrolyse du précurseur silicaté (tétraméthoxysilane noté TMOS) étant dans ce cas suffisamment importante pour détruire la phase cristal liquide, l'alcool est éliminé pendant la synthèse par évaporation sous vide. Afin de varier les structures des matériaux, les phases cubiques et lamellaires du système à base de $C_{16}EO_8$ ont également servies d'empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux aux structures analogues. Ainsi, Attard *et al.*²² ont montré qu'en se plaçant dans la phase cristal liquide hexagonale, des silices structurées selon une symétrie hexagonale peuvent être obtenues.

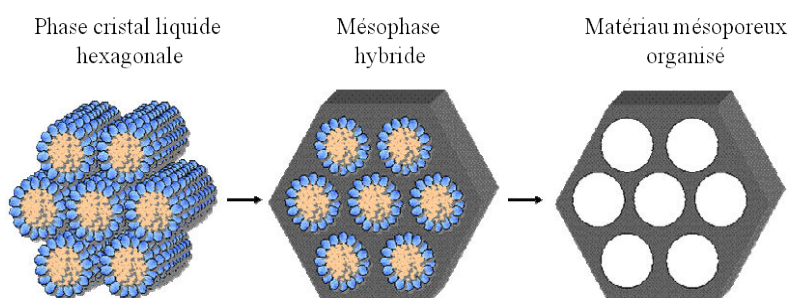


Figure I-12 – Mécanisme transcriptif LCT.

Göltner *et al.*²⁴ ont préparé des matériaux mésoporeux organisés selon le mécanisme transcriptif en utilisant des cristaux liquides à base de copolymères à blocs amphiphiles. Ces matériaux présentent des diamètres de pores plus larges, des murs plus épais et une meilleure stabilité, comparés aux matériaux synthétisés avec des tensioactifs de poids moléculaire plus faible. Cependant la structure hexagonale n'est pas parfaite²⁵. Par la suite, Feng *et al.*²⁶ ont synthétisé des matériaux mésoporeux organisés à partir de copolymères à blocs amphiphiles avec des systèmes ternaires eau/copolymère/butanol et quaternaires eau/copolymère/butanol/huile. Le butanol joue ici le rôle de co-tensioactif et l'huile celui d'agent gonflant. Ces systèmes permettent de contrôler la structure et la taille des pores des matériaux mésoporeux silicatés. En 2002, Safty *et al.*²⁷ ont réussi à réaliser l'empreinte de divers cristaux liquides du système à base de $C_{18}EO_{10}$ dans l'eau. En changeant le rapport eau/tensioactif, différents types de cristaux liquides sont formés et il est ainsi possible de

préparer des matériaux ayant les structures correspondantes. Ce même groupe²⁸⁻³³, a également préparé, à partir de tensioactifs hydrogénés et de plusieurs alcanes, des matériaux mésoporeux organisés désignés HOM (Highly Ordered silica Monoliths). En fonction des rapports eau/tensioactif et tensioactif/TMOS ainsi que de la nature de l'huile incorporée, les matériaux obtenus adoptent une grande variété de structures. En 2009, Kévin Zimny a utilisé au laboratoire des cristaux liquides à base d'un tensioactif fluoré non ionique de formule $C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$, noté $R^F_8(EO)_9$, pour synthétiser des matériaux silicatés mésoporeux en milieu acide (pH 1,3)³⁴. La concentration de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau correspond à la phase cristal liquide hexagonale (45%). Le rapport molaire $R^F_8(EO)_9$ /précurseur de silice (R') a été optimisé et la structure hexagonale a été obtenue pour un rapport R' compris entre 0,119 et 0,175. Ce domaine répond à deux critères : (i) la quantité de précurseur inorganique est suffisante pour recouvrir tous les cristaux liquides (ii) la quantité de précurseur inorganique n'est pas excessive et permet d'éviter la polymérisation du SiO_2 de manière anarchique. L'organisation des matériaux dépend de l'acide utilisé.

Quels que soient le tensioactif et le mécanisme utilisé, il est nécessaire d'éliminer les tensioactifs des mésophases hybrides pour obtenir des matériaux mésoporeux. Pour cela plusieurs techniques d'élimination peuvent être employées.

2.2. Méthodes d'élimination du tensioactif

La méthode d'élimination du tensioactif des mésophases hybrides a une influence sur les caractéristiques des matériaux mésoporeux synthétisés.

2.2.1. Méthodes thermiques

La méthode la plus utilisée pour éliminer les tensioactifs est la calcination, car elle est la méthode la plus facile et la plus efficace. Cette méthode est surtout appliquée dans le cas des matériaux mésoporeux silicatés, aluminosilicatés et des matériaux phosphatés ou à base d'oxydes métalliques. La calcination réalisée à 500-550°C pendant plusieurs heures permet une élimination totale du tensioactif, mais conduit à des modifications structurales et texturales (contraction du réseau) et à une déshydroxylation partielle du matériau (faible taux de silanols). Les scientifiques de chez Mobil ont développé une méthode de calcination pour les mésophases hybrides de type MCM-41 en deux étapes afin d'éviter l'effondrement de la structure. La première étape consiste à laisser le matériau pendant une heure sous un flux d'azote à 540°C pour décomposer le tensioactif, puis à calciner sous air à la même

température pendant 6 heures. Cette procédure multi-étapes a été simplifiée par la suite en réalisant une calcination à 550°C avec une montée en température relativement lente de 1 à 2°C.min⁻¹, puis à la maintenir à 550°C pendant 4 à 6 heures³⁵. Les tensioactifs cationiques d'ammonium quaternaire, comme le bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr), subissent plusieurs étapes de décomposition^{35,36}. La majorité des tensioactifs à longues chaînes alkyles se décomposent entre 120 et 250°C en hexadécène et forment des composés triméthylaminés et d'autre types de molécules comme le n-hexadécane et le n-diméthylamine, selon un mécanisme appelé dégradation d'Hoffman³⁷. Plusieurs résidus des espèces carbonées et de l'eau restent dans la charpente inorganique et sont éliminés lors d'un chauffage à des températures comprises entre 300 et 550°C sous une atmosphère oxygénée. Kleitz *et al.*³⁸ ont suivi la dégradation thermique de plusieurs types de tensioactifs *in situ* et ils ont noté également que l'élimination des tensioactifs se faisait par étape. Dans le cas de la mésophasse hybride de type SBA-15, le tensioactif P123 de type PEO-PPO-PEO (PPO : polypropylène oxyde) est utilisé et son élimination se fait en une simple étape d'oxydation à faible température (280°C)³⁸ mais sa décomposition totale est obtenue à une température de 350°C. Bagshaw *et al.*³⁹ ont étudié l'effet de la vitesse de chauffage sur la structure des matériaux mésoporeux silicatés, titanosilicatés et aluminosilicatés, en la faisant varier de 2 à 100°C.min⁻¹ pour atteindre une température de 600°C. Ils ont montré que lorsque la vitesse de chauffage est rapide la structure des matériaux titanosilicatés et aluminosilicatés peut se dégrader et même s'effondrer. Dans le cas des matériaux silicatés, la vitesse de chauffage a un effet minime sur la structure. Les analyses thermogravimétriques de matériaux SBA-15 et MSU-X ont montré que la combustion des tensioactifs non ioniques, P123 et Brij97, se fait en une seule étape entre 180 et 190°C. L'étape de calcination, pour obtenir des matériaux de type SBA-15 et MSU-X, peut être effectuée à faible température (300°C) et ainsi un grand nombre de silanols libres à la surface est maintenu. Bérubé *et al.*⁴⁰ ont étudié l'influence de la calcination réalisée sous air et sous atmosphère inerte (Hélium) à différentes températures, sur la structure des matériaux SBA-15. Ils ont remarqué que dans le cas d'une calcination sous air à 270°C, des résidus carbonés restent dans la charpente inorganique du SBA-15 dont la surface spécifique est de 1120 m².g⁻¹. Par contre, quand les matériaux sont calcinés à 575°C sous air, les résidus carbonés sont éliminés et la structure se contracte en présentant une diminution de la surface spécifique jusqu'à 900 m².g⁻¹.

La calcination est une méthode efficace mais coûteuse en énergie, car la durée du chauffage varie entre 4 et 6 heures et le tensioactif après son élimination n'est pas réutilisable. En plus,

une optimisation de la vitesse de chauffage et de la température de calcination est nécessaire, de sorte à éliminer le tensioactif sans altérer la structure, la texture et la teneur en hydroxyle de surface, laquelle est d'autant plus faible que la température de calcination est plus élevée. D'autre part, cette méthode ne convient pas pour des matériaux instables à des températures élevées et sensibles à l'air, tels que les sulfures.

Afin de surmonter les inconvénients de la calcination, d'autres méthodes thermiques ont été testées pour enlever les tensioactifs en optimisant la vitesse et la durée ainsi qu'en faisant varier les outils de chauffage. Goworek *et al.*³⁷ ont expérimenté une méthode isothermique sous flux d'hydrogène. Pour cela ils ont étudié la dégradation des molécules de tensioactifs cationiques à longues chaînes alkyles sous atmosphère d'hydrogène à température constante (ne dépassant pas les 250°C) pendant environ 15 heures. A des températures inférieures à 150°C des résidus de carbone ont été observés dans les pores. Un traitement à 250°C sous flux d'hydrogène, réduit la quantité de résidus carbonés formés dans les échantillons tout en évitant la formation d'espèces chimiques très stables difficiles à éliminer et qui sont souvent présents dans le cas des échantillons calcinés. Récemment une méthode thermique rapide appelée « calcination par induction flash » a été développée par Benamor *et al.*⁴¹. Cette méthode consiste à utiliser une cellule entourée d'une bobine électrique pour induire de la chaleur et brûler les tensioactifs. La comparaison de deux types de traitement a été effectuée : le traitement thermique classique en utilisant un four à moufle et le traitement par induction flash en utilisant un four à induction flash. Pour le matériau SBA-15, la température a été variée de 300 à 700°C et les durées de calcination ont été de 5 min, 15 min et 4 h, afin d'optimiser les conditions de chauffage. Les résultats montrent que la calcination par induction flash à faible température (300°C) et pour une courte durée (15 min) donne un matériau avec des propriétés texturales meilleures que celles d'un matériau calciné dans un four à moufle (4 h à 500°C). De plus, la teneur en silanols est proche d'un matériau non calciné. Cette méthode de calcination a été appliquée avec succès sur le SBA-16 (calcination dans un four à induction flash à 400°C pendant 15 min) et sur le MCM-41 (calcination dans un four à induction flash à 600 °C pendant 15 min).

2.2.2. Extraction à l'aide de solvants

La technique par extraction est une méthode largement utilisée pour l'élimination des tensioactifs. Il s'agit d'utiliser des solvants de natures différentes et à des températures variables selon le type de tensioactif à éliminer. Elle est essentiellement utilisée pour éliminer

les tensioactifs des mésophases silicatées et d'oxydes métalliques. L'éthanol ou le tétrahydrofurane (THF) sont couramment utilisés. Zhao *et al.*¹⁶ ont utilisé l'éthanol sous reflux pour libérer complètement la porosité des mésophases de SBA-15. Suite à l'extraction, ils ont récupéré plus de 95% du copolymère tribloc P123. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir réutiliser le tensioactif. Inagaki *et al.*⁴² ont montré que l'extraction à 50°C pendant 6 heures en ajoutant d'acide chlorhydrique dans l'éthanol (4g de HCl 36% dans 150 mL d'éthanol) améliore la réticulation de la charpente et minimise l'effondrement de la mésostructure des matériaux silicatés. Dans le cas des mésophases de MCM-41 fonctionnalisées avec des molécules à base d'acrylate, Moller *et al.*⁴³ ont montré qu'une extraction sous reflux pendant deux heures avec l'éthanol/HCl (1 g de matériau dans 92 mL d'éthanol et 8,3 mL d'HCl concentré) améliore l'élimination du tensioactif cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr). Margolese *et al.*⁴⁴ ont également employé l'éthanol sous reflux pendant 24 heures pour éliminer le P123 d'une mésophase de SBA-15 fonctionnalisée par co-condensation avec du mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS). Les résultats ont été comparés avec l'utilisation d'un mélange éthanol/HCl (2,5%/1,5% w/w) dans les mêmes conditions. Contrairement aux résultats obtenus dans le cas de la mésophase de MCM-41, les deux solvants donnent des résultats similaires. Ces expériences montrent que le choix de la méthode d'élimination du tensioactif dépend fortement de la nature de l'interaction entre le composé amphiphile et la charpente silicatée. Wei *et al.*⁴⁵ ont extrait le P123 de la mésophase de SBA-15 fonctionnalisée avec du MPTMS par la méthode Soxhlet à l'aide de l'éthanol pendant 24 heures. Kruk *et al.*⁴⁶ ont utilisé un simple lavage à l'eau ou à l'éthanol et les résultats ont été comparés avec l'extraction du P123 à l'aide d'un mélange éthanol/HCl pendant 30 minutes et avec la calcination à 550°C pendant 4 heures. Ils ont montré que le lavage du matériau avec de l'eau ou de l'éthanol conduit à une légère contraction du réseau du matériau et à une élimination d'une partie importante (~80%) du P123. Il a été confirmé que les matériaux SBA-15 lavés à l'eau et à l'éthanol contiennent des mésopores primaires entièrement accessibles. Malgré le taux non négligeable de tensioactif restant (~20%) après extraction à l'eau ou à l'éthanol, la taille des pores est généralement plus grande que celle des matériaux calcinés. Les propriétés texturales des SBA-15 dépendent de la température de synthèse et de la façon dont le tensioactif a été éliminé (type de solvant ou calcination). Un lavage à l'eau favorise la libération des micropores due à l'élimination du P123 qui pénétrait dans les murs.

La méthode d'extraction à l'aide de solvants dans les conditions supercritiques a été aussi testée. Gomes *et al.*⁴⁷ ont utilisé quatre méthodes d'extraction différentes pour éliminer le CTABr des mésophases aluminosilicatées : (i) la calcination en chauffant le matériau sous flux d'azote à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à atteindre 550°C , puis en maintenant cette température sous air pendant 12 heures, (ii) l'extraction avec un dispositif Soxhlet à l'aide d'un mélange éthanol/heptane/HCl pendant 40 heures, (iii) l'extraction à 78°C avec une solution de H_2SO_4 /éthanol pendant 1 heure et (iv) l'extraction avec un mélange de CO_2 supercritique/méthanol pendant 15 minutes. Ils ont trouvé que l'extraction avec le mélange H_2SO_4 /éthanol répétée deux fois est efficace. Comparée à la calcination dont l'efficacité serait de 100% l'efficacité chute à 86% avec cette méthode. L'extraction au Soxhlet donne 74% d'efficacité dès la première fois, tandis qu'après trois extractions avec le mélange CO_2 supercritique/méthanol, l'efficacité est de 78%. Les propriétés texturales du matériau obtenu après l'extraction sont similaires, quelle que soit la méthode employée. La surface spécifique est de $\sim 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et le diamètre des pores est de 4 nm. Cependant il est à noter que l'extraction du tensioactif à l'aide du mélange CO_2 supercritique/méthanol est un procédé plus rapide. Kawi *et al.*⁴⁸ affirment que le CO_2 supercritique en tant que fluide supercritique d'extraction a une meilleure solubilité que les solvants classiques et donc une plus grande efficacité. Ils ont montré que l'élimination du tensioactif est nettement meilleure puisque le taux atteint 90% et que le tensioactif peut être récupéré dans les mêmes proportions. Les matériaux obtenus montrent une bonne organisation des pores. En 2003, Grieken *et al.*⁴⁹ ont également étudié l'extraction du tensioactif des mésophases hybrides de SBA-15 par le CO_2 supercritique. Ils ont contrôlé l'effet de la température (60, 90 et 110°C) et de la pression (125, 140 et 210 atm) sur l'efficacité de l'extraction. D'après ces auteurs, cette méthode présente une efficacité de 79%, qui est une valeur proche de celle obtenue avec l'extraction par l'éthanol sous reflux pendant 24 heures. L'extraction avec un mélange CO_2 supercritique-éthanol à 90°C à une pression de 130 atm améliore l'efficacité de l'extraction jusqu'à 81% et donne des matériaux ayant des caractéristiques texturales (surface spécifique de $680 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, diamètre des pores de 85 Å) plus intéressantes que celles obtenues avec le produit calciné ($600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et 80 Å). De plus, la teneur en silanol est plus grande en utilisant le CO_2 supercritique.

L'extraction avec des fluides supercritiques est une méthode efficace et non toxique, qui de plus se déroule à des températures proches de l'ambiante. Par contre, cette méthode nécessite un équipement sophistiqué, puisqu'elle se fait à des fortes pressions (72 bar) et son coût est

donc élevé par rapport aux méthodes d'extraction avec des solvants dans des conditions normales.

Par comparaison avec la calcination, l'extraction du tensioactif avec des solvants permet d'obtenir des matériaux mésoporeux possédant de plus grandes tailles de pores et un plus grand nombre de groupes hydroxyles de surface. Ainsi ces composés ont des propriétés hydrophiles plus importantes. Cependant, cette méthode est limitée car les tensioactifs ne sont pas complètement éliminés. Pour cela, la combinaison extraction avec des solvants et calcination a été testée par Yang *et al.*⁵⁰ en 2003. L'élimination du P123 en utilisant l'extraction avec de l'éther et de l'acide sulfurique conduit tout d'abord à une décomposition partielle du tensioactif, puis une étape de calcination à 200°C sous air qui complète l'élimination du tensioactif. Cette méthode a également été adoptée pour libérer les micropores générés par la pénétration du P123 dans la matrice silicatée. Après l'étape de calcination il y a libération de mésopores et également de micropores dans les murs du matériau. Par exemple, le SBA-15 présente des mésopores de grandes tailles et un volume microporeux important, car le processus est basé sur des réactions à basses températures (< 300°C). De leur côté, Grudzein *et al.*⁵¹ ont étudié la stabilité thermique des matériaux SBA-16 (synthétisés à partir du Pluronic F127) dont le copolymère a été éliminé par trois extractions avec un mélange éthanol à 95% et acide chlorhydrique à 36% sous reflux, puis calcination entre 350 et 900°C pendant 4 heures. Les résultats montrent que de larges pores, un volume poreux élevé et une plus grande stabilité thermique sont obtenus, lorsque les échantillons ont subi une extraction avant calcination. Cette association extraction par des solvants et calcination reste une méthode coûteuse, nécessitant beaucoup de temps et d'énergie. Pour cela d'autres méthodes d'élimination des tensioactifs ont été envisagées.

2.2.3. Irradiation et digestion aux microondes

L'extraction par irradiation microonde est un procédé rapide (traitement en quelques minutes), qui a été exploitée. Cette méthode a montré une efficacité comparable à celle de l'extraction sous reflux ou par Soxhlet avec l'éthanol. Gallis *et al.*⁵² ont réalisé une étude avec des mésophases qui donnent des matériaux de type MCM-48, MCM-41, SBA-15, SBA-3 etc.... La mésophase du MCM-48 a permis d'optimiser les conditions expérimentales. Des cuvettes en quartz ou en matériau compatible aux microondes, comme le charbon actif, ont été utilisées afin de générer instantanément une haute température. Plusieurs fréquences et durées de traitement (10 à 30 minutes) ont été testées. Par comparaison avec les autres

techniques, la rapidité de la méthode et l'équipement qui reste usuel sont des avantages. Toutefois, une puissance de chauffage contrôlée est nécessaire afin d'éviter la désorganisation des matériaux mésoporeux et la formation d'un dépôt de carbone résiduel dans les pores. Les échantillons calcinés selon ce procédé présentent la même qualité que ceux obtenus par des procédés de calcination classique.

Tian *et al.*⁵³ ont été les premiers à décrire une méthode d'élimination des tensioactifs en combinant l'utilisation des solvants et l'irradiation microonde, appelée « digestion microonde ». Ils ont travaillé avec des mésophases hybrides de SBA-15, SBA-16, FDU-1 et MCM-41. Les conditions de travail sont les suivantes : mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, un four microonde avec une puissance de 1200 Watts, une fréquence de 2450 MHz à une pression de 1,3 MPa et une température de 200°C et les durées vont de 3 à 10 minutes. Ils ont comparé les matériaux obtenus par cette méthode avec ceux obtenus après extraction à l'éthanol à 78°C pendant 24 heures et ceux calcinés à 550°C. Les résultats montrent, pour la mésophase de SBA-15, que la digestion aux microondes et la calcination sont similaires en ce qui concerne l'efficacité d'élimination du P123. De plus, l'extraction à l'éthanol et la digestion aux microondes donnent une quantité comparable de groupements silanols libres en surface. Par contre, les matériaux SBA-15 obtenus après digestion aux microondes ne présentent pas de contraction du réseau poreux, comme dans le cas des matériaux calcinés. Le matériau SBA-15 obtenu après traitement aux microondes présente une grande surface spécifique de $850 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un diamètre des pores de 8,8 nm qui sont des valeurs plus grandes, en comparaison avec celles obtenues pour les matériaux calcinés ($679 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et 7,8 nm). La digestion microonde (énergie : 100 Watt, fréquence: 2450 MHz) des mésophases de SBA-15 en présence d'éthanol et d'hexane pendant une durée très courte (2 minutes) a été testée par Lai *et al.*⁵⁴. Pour une élimination complète du tensioactif la procédure a dû être répétée trois fois. Les matériaux récupérés présentent une surface spécifique de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et une teneur en silanols de 7,8%, teneur plus importante que celle du matériau calciné (4,7%), lequel a une surface spécifique de $560 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette méthode peut être appliquée d'une façon générale dans la synthèse des matériaux poreux ou les zéolithes, à l'exception de ceux qui sont facilement oxydables ou sensibles aux acides, tels que les charpentes à base des molécules organiques ou les oxydes de titane.

2.2.4. Utilisation de sonde à ultrason

Jabariyan *et al.*⁵⁵ ont utilisé une sonde à ultrason pour éliminer les tensioactifs cationiques des mésophases hybrides de MCM-41, avec une fréquence de 28 KHz et en utilisant l'éthanol ou le méthanol. 93% des molécules de tensioactif sont dissous dans l'alcool lorsqu'on effectue une étape de sonication de 15 minutes à 40°C pour une mésophase de type MCM-41. Les caractéristiques structurales et texturales des matériaux poreux ainsi synthétisés sont de meilleure qualité que celles des matériaux obtenues après calcination. Les molécules de tensioactif solubilisées dans l'alcool peuvent être récupérées et réutilisées. Cette technique est donc une méthode douce et facile de mise en œuvre.

2.2.5. Oxydation chimique ou photochimique

L'irradiation par un rayonnement Ultraviolet (UV) en utilisant une lampe à haute énergie⁵⁶ a été aussi employée pour l'élimination des tensioactifs des mésophases hybrides. Cette méthode est basée sur la photogénération d'oxydants forts comme l'ozone (O₃) ou l'atome d'oxygène singulet (O). Mais l'opération est fastidieuse et inefficace, ce qui ne convient pas pour la production à grande échelle. Hsu *et al.*⁵⁷ ont étudié l'effet de deux méthodes d'élimination du P123 des films silicatés sur leurs propriétés électriques et optiques, (i) la calcination effectuée avec une vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹ jusqu'à 400°C, sous air, puis maintenue deux heures et (ii) le traitement à l'UV/O₃ à l'aide d'une lampe à mercure à basse pression (puissance 2,3 mWatt/cm², longueur d'onde d'excitation de 185-254 nm) à température ambiante. Les spectres Infrarouge des films après élimination du P123 en utilisant les deux méthodes montrent que le tensioactif est dans les deux cas complètement éliminé. Il a été noté qu'après traitement avec l'UV/O₃ à température ambiante les films de silice présentent de plus grands diamètres de pores que dans le cas des films calcinés à 400°C et leurs propriétés électriques et optiques sont meilleures. D'autre part, Xiao *et al.*⁵⁸ ont proposé une méthode où l'eau oxygénée et l'irradiation UV sont combinées pour libérer la porosité de la mésophase du SBA-15 ; le traitement a été effectué pendant 3 à 4 heures à température ambiante. Dans ce cas, il y a une rupture homolytique de la liaison O-O de l'eau oxygénée par le rayonnement UV, et des radicaux libres (HO•), plus oxydants que l'ozone, sont formés. La puissance de la lampe est 100 Watt et la longueur d'onde d'excitation est 254 nm. Les chercheurs ont constaté que l'élimination du tensioactif par cette méthode est plus

complète si on se place en milieu acide. Ce traitement semble efficace et l'extraction est rapide.

Kecht *et al.*⁵⁹ ont optimisé les conditions de l'utilisation de l'eau oxygénée pour oxyder le CTABr dans les mésophases silicatées. L'oxydation des tensioactifs a été faite à 20, 50 ou 95°C avec une solution de H₂O₂ à 30% et la réaction a été catalysée avec de l'acide nitrique concentré ou bien du chlorure de fer et pendant des temps différents (entre ½ et 18 heures). Il a été montré que les oxydations catalysées sont aussi efficaces que celle réalisée à l'eau oxygénée, non catalysée, pendant 3 heures à 95°C. En comparant les matériaux extraits avec de l'éthanol acidifié et ceux oxydés deux fois pendant 3 heures avec du H₂O₂ à 95°C, l'élimination du CTABr est plus efficace dans le cas de l'oxydation.

Cai et Zhao⁶⁰ ont développé et optimisé une méthode pour oxyder le P123 des mésophases de SBA-15 en utilisant une solution de perchlorate d'ammonium (PA) et d'acide nitrique (0,4g de PA dans 22mL de HNO₃ 10M) à relativement basse température (80-120°C). Cette méthode a été comparée à l'extraction avec de l'éthanol acidifié (60 mL d'éthanol contenant 2mL de HCl 2M, chauffé à 70°C pendant 8 heures). Les matériaux obtenus après une oxydation à 80°C ont une plus grande taille de pores (7,2 nm) et un plus grand volume poreux (1,40 cm³.g⁻¹) que l'échantillon extrait (6,9 nm et 1,06 cm³.g⁻¹).

De façon générale, les méthodes d'oxydation chimiques et photochimiques se déroulent à basses températures et ne nécessitent pas d'équipements spéciaux. Elles sont donc faciles à mettre en œuvre et semblent être efficaces pour la dégradation des tensioactifs. Par contre, elles produisent des molécules organiques au cours des réactions de dégradation radicalaire et oxydante (sous produits de réaction), parfois plus toxiques que le tensioactif. Le Tableau I-2 résume les différentes méthodes d'élimination du tensioactif décrites, précisant les avantages et les inconvénients majeurs de chacune d'elles.

Tableau I-2 – Avantages et inconvénients des différentes méthodes d'élimination du tensioactif.

Méthodes d'élimination	Conditions expérimentales	Avantages	Inconvénients
Méthodes thermiques	Calcination Sous air, Température (T) > 550°C	Facile et efficace	Lente, induit une contraction du réseau et faible taux de silanols Tensioactif non réutilisable
	Méthode isothermique Sous flux d'hydrogène, T < 250°C	Réduit la quantité des résidus carbonés Evite la formation de composés très stables	Consomme du gaz Induit la formation de résidus carbonés dans les pores
	Induction flash Sous air (T = 300 – 700°C),	Rapide (< 15min), efficace Meilleures caractéristiques texturales	Quantités limitées de produits T et atmosphère non contrôlables
Extraction à l'aide de solvant	Ethanol Sous reflux/ Soxhlet	Le tensioactif est recyclable, taux élevé de silanols, tailles de pores plus grandes	Elimination partielle du tensioactif
	Ethanol/HCl Sous reflux	Tensioactif est recyclable. Améliore la réticulation de la charpente, taux élevé de silanols, plus grandes tailles de pores	Elimination partielle du tensioactif
	Lavage à l'éthanol ou à l'eau T ambiante	Facile et peu coûteuse, tensioactif est recyclable, plus grandes tailles de pores, taux élevé de silanols	Elimination partielle du tensioactif Légère contraction du réseau
	CO ₂ supercritique T = 35 – 110°C Pression = 100 – 210 atm	Rapide, efficace Taux élevé de silanols de surface Meilleures caractéristiques texturales	Elimination partielle du tensioactif
Extraction + Calcination	Ethanol ou éther – calcination Calcination sous air à 200°C	Libération des micropores, mésopores plus grands. Basse température	Coûteuse, nécessitant beaucoup de temps et d'énergie
	Ethanol/HCl – calcination Sous reflux 350-900°C pendant 4 heures	Obtention de larges pores, volume poreux élevé, grande stabilité thermique	Coûteuse, nécessitant beaucoup de temps et d'énergie
Irradiation microondes	Sans solvant, Dans des cuves en quartz ou en charbon actif	Rapide, équipement simple	Limitation en quantité de produits. Optimisation de la puissance du four nécessaire.
Digestion microondes	H ₂ O ₂ + HNO ₃ 1200 Watts, 200°C Durée = 3 – 10 min	Efficace, rapide (< 15min). Taux élevé de silanols. Pas de contraction du réseau poreux	Conditions sévères et avec catalyse acide. Utilisation des oxydants forts
	Ethanol + hexane 1200 Watts, 200°C Durée = 2 min, répétée 3 fois	Rapide, surface spécifique élevée, taux élevé de silanols de surface.	Conditions sévères.
Ultrasons	Ethanol ou méthanol Fréquence = 28 KHz Durée = 15 min T = 40°C	Bonnes caractéristiques texturales	Elimination partielle du tensioactif
Oxydation chimique ou photochimique	Calcination (3°C/min, 400°C) puis irradiation UV (2h à T ambiante)	Facile, efficace.	Lente, coûteuse en énergie. Quantités limitées de produits.
	Irradiation UV + H ₂ O ₂ Durée = 3 à 4 heures à T ambiante	Facile, rapide, efficace.	Coûteuse. Utilisation des oxydants forts. Quantités limitées de produits.
	H ₂ O ₂ + HNO ₃ /Fe ₂ Cl ₃ Durée = ½ – 18 heures T = 90°C sous reflux	Facile, efficace même sans catalyseurs	Lente et coûteuse. Utilisation des oxydants forts. Formation de sous-produits toxiques.
	Perchlorate d'ammonium + HNO ₃ Durée = 12 heures T = 80°C - 120°C	Bonnes caractéristiques texturales	Utilisation des oxydants forts. Formation de sous-produits toxiques.

3. Applications des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux organisés silicatés sont intéressants du fait de leurs propriétés texturales. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques élevées, pouvant atteindre $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des pores ayant des diamètres homogènes allant de 5 jusqu'à 30 nm. La distribution en taille de pore est souvent étroite et la stabilité hydrothermale peut être grande due entre autre à l'épaisseur des murs qui peut atteindre 4 nm. Ainsi les propriétés de surface de ces matériaux peuvent être exploitées pour diverses applications. Les recherches associées à ces composés intéressent en vue d'applications industrielles aussi bien les biologistes que les physiciens. Ils peuvent jouer un rôle dans les techniques de séparation⁶¹, comme les phases stationnaires en chromatographie⁶². Ils peuvent être utilisés comme nanoréacteurs après immobilisation d'enzymes⁶³⁻⁶⁵ ou comme médicaments pour la libération contrôlée de principes actifs⁶⁶. En outre, ce sont des outils idéals en physique théorique pour vérifier par exemple les modèles d'adsorption^{67,68} ou étudier le confinement quantique. De plus, ces matériaux ont des potentialités d'applications dans le domaine de la dépollution de l'air et de l'eau. Les matériaux silicatés ont été testés comme adsorbant pour l'élimination des Composés Organiques Volatils (COV) et de gaz toxiques ou pour l'adsorption d'ions métalliques lourds⁶⁹ et de CO_2 ⁷⁰. Par contre, les matériaux mésoporeux silicatés ne sont pas adaptés à des applications catalytiques et environnementales, en raison de l'absence de sites actifs à leur surface. Des efforts importants ont été consacrés pour ajuster la porosité, la morphologie ou encore la nature des groupements fonctionnels présents au sein des matériaux mésoporeux silicatés en fonction du type d'applications visé⁷¹. Afin d'améliorer leur capacité d'adsorption, des modifications par greffage avec de longues chaînes organiques^{69,72-74} ont été apportées. Par exemple, Lebeau *et al.*⁷⁴ ont greffé des chaînes fluocarbonées sur les matériaux de type SBA-15 afin de rendre leur surface extrêmement hydrophobe. Etant donnée la grande surface spécifique de la silice mésoporeuse et la capacité de certains oxydes de métal à interagir avec des contaminants, des oxydes mixtes ont été synthétisés pour des applications dans le domaine de la dépollution de l'eau et de l'air. Les systèmes SiO_2/Pd ⁷⁵, SiO_2/Co ⁷⁶ et SiO_2/Mg ⁷⁷ ont ainsi été élaborés. Des oxydes non métalliques, comme les lanthanides⁷⁰ ont été aussi testés. L'association de mélanges métal/non-métal, comme le fer et le phosphate⁷⁸ ou le zirconium et le sulfate⁷⁹ a été étudiée.

Dans le domaine de la catalyse et de l'échange ionique, plusieurs travaux ont été développés avec des matériaux mésoporeux à base de niobium, de sulfate de zirconium et de phosphate pour la photo-oxydation catalytique de molécules organiques. Les propriétés d'échange

ionique des matériaux mésoporeux alumino-phosphatés ont été étudiées par le groupe de Stein^{80,81}, lequel a montré que ces composés sont plus efficaces que des résines commerciales pour échanger des colorants anioniques. Dans le domaine de l'électronique les oxydes de manganèse⁸² pourraient être explorés et les oxydes de niobium qui sont intéressants en tant que capteurs chimiques⁸³. Par ailleurs, les matériaux mésoporeux comportant des éléments de terres rares montrent de bonnes propriétés magnétiques⁸⁴, tandis que les matériaux mésoporeux à base de carbone ont été étudiés pour le stockage de l'hydrogène⁸⁵⁻⁸⁷. Les matériaux mésoporeux $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ^{88,89} ont eu un grand succès dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, puisque le TiO_2 possède des propriétés catalytiques intéressantes du fait de sa capacité à l'absorption de photons. En combinant les propriétés de surface des silices mésoporeuses et les propriétés catalytiques de TiO_2 , des résultats encourageants ont été reportés. Ainsi on voit l'intérêt de synthétiser des oxydes de titanes ayant des propriétés de surface élevées. Pour cela, nous nous sommes intéressés uniquement aux oxydes de titane mésoporeux structurés.

3. Dioxyde de titane

3.1. Structures et propriétés de TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) appartient à la famille des oxydes de métaux de transition et il est un semi-conducteur⁹⁰. Le TiO_2 existe dans la nature sous quatre formes cristallographiques : l'anatase, le rutile, la brookite et le $\text{TiO}_2(\text{B})$ ⁹¹. Les phases les plus connues, sont l'anatase, le rutile et la brookite. Dans ces trois structures cristallines les atomes de titane (Ti^{4+}) sont liés à six atomes d'oxygène (O^{2-}) formant des octaèdres TiO_6 mais qui se distinguent par le compactage et le mode d'assemblage des octaèdres. La forme anatase est composée d'octaèdres qui partagent leurs arêtes, créant les plans (101) (Figure I-13a) et donnant une structure tétragonale. Dans le cas du rutile, les octaèdres sont reliés par les sommets formant les plans (001) et donnant une structure tétragonale (Figure I-13b). La brookite est une structure orthorhombique, dans laquelle les arêtes et les sommets sont partagés (Figure I-13c)⁹²⁻⁹⁴. Les trois formes cristallographiques peuvent être facilement synthétisées au laboratoire. L'anatase et la brookite sont métastables et peuvent se transformer en une phase rutile thermodynamiquement stable lors de la calcination à des températures supérieures à $\sim 600^\circ\text{C}$ ⁹⁵. Le rutile est connu comme étant la phase la plus stable à toutes les températures et pour des pressions allant jusqu'à 60 Kbar.

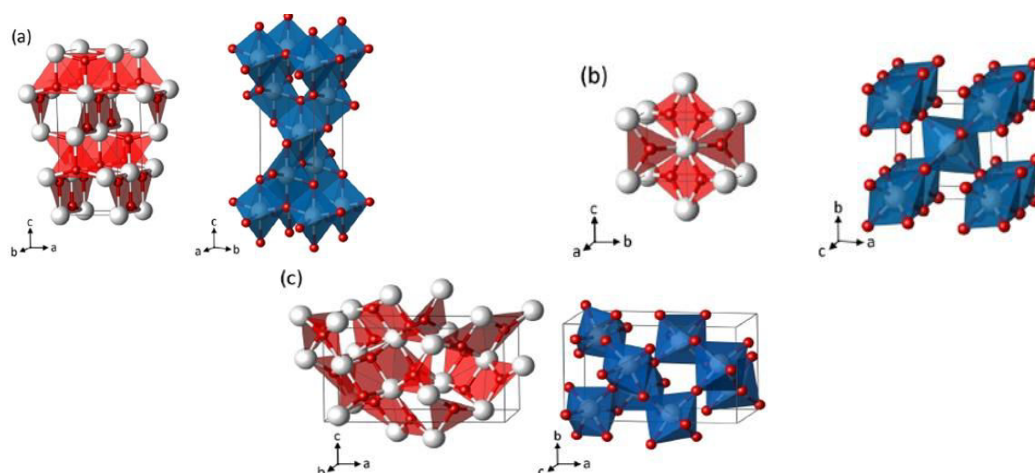


Figure I-13– Les structures cristalline du TiO₂ ; (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite.⁹⁶

L'anatase et le rutile sont les principales formes cristallographiques du TiO₂. La transformation de la phase anatase en rutile a été largement étudiée pour explorer les propriétés mécaniques, mais aussi pour examiner les propriétés de ces deux phases (Tableau I-3) dans les domaines de la photocatalyse, la catalyse et l'électronique. L'anatase est une phase stable et sa transformation en rutile à température ambiante est très lente, voire non réalisable⁹². Cette transformation de phase est accélérée quand la température et la pression augmentent ; elle est aussi influencée par plusieurs facteurs, comme le degré de cristallinité, les défauts de surface et la taille des particules. Des expériences relatives à l'influence de la taille des particules montrent que la stabilité de ces phases peut être modifiée lorsque les tailles de particules atteignent des valeurs suffisamment faibles, en raison d'effets de surface⁹⁷. L'anatase est la phase la plus stable thermodynamiquement lorsque les tailles des cristallites sont inférieures à 11 nm, tandis que le rutile est plus stable à des tailles supérieures à 35 nm⁹⁸.

Tableau I-3 – Propriétés physiques et structurales des phases anatase et rutile du TiO₂.⁹⁹

Propriété	Anatase	Rutile
Masse moléculaire (g/mol)	79,88	79,88
Longueur d'onde d'absorption (nm)	< 390	< 415
Indice de réfraction	2,55	2,75
Constante diélectrique relative	31	114
Structure cristalline	Tétraгонаle	Tétraгонаle
Paramètres de maille (Å)	a= 3,78 c= 9,52	a= 4,59 c= 2,96
Longueur des liaisons Ti-O (Å)	1,94 ¹⁰⁰ 1,97 ⁹⁵	1,95 ¹⁰⁰ 1,98 ⁹⁵

3.2. Applications du dioxyde de titane

La production industrielle du dioxyde de titane a commencé au début du XX^{ème} siècle dans le but de remplacer les oxydes de plomb toxiques et de l'utiliser comme pigment dans la peinture blanche⁹². Le TiO₂ est encore aujourd'hui utilisé dans le domaine de la peinture, mais aussi pour d'autres applications comme les filtres solaires, le traitement et la purification de l'eau et de l'air¹⁰¹⁻¹⁰⁴.

Une avancée scientifique importante a eu lieu en 1972 quand Fujishima et Honda ont découvert que la séparation photo-électrochimique de l'eau pouvait être réalisée en utilisant une anode de TiO₂ et une cathode de Pt¹⁰⁵. A la suite, Frank et Bard ont utilisé le dioxyde de titane en photocatalyse pour la réduction du cyanure présent dans l'eau^{106,107}. Ces résultats ont ainsi démontré l'intérêt d'utiliser le TiO₂ pour purifier l'eau et l'air en utilisant l'énergie solaire. En 1997, Wang *et al.*¹⁰⁸ ont montré que le TiO₂ a une grande capacité anti-buée et d'auto-nettoyage des surfaces, grâce aux propriétés super hydrophiles des surfaces de TiO₂ photoexcitées. Grätzel et O'Regan, en 1991¹⁰⁹ ont montré que des nanoparticules de dioxyde de titane pouvaient être utilisées dans des matériaux dans lesquelles des colorants sont ajoutés comme sensibilisateurs photochimiques (DSSC).

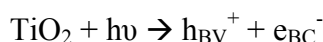
Les applications qui sont citées ci-dessus sont basées sur l'utilisation de l'énergie solaire, en relation donc avec le domaine de la photocatalyse. Dès lors le TiO₂ a été considéré comme un semi-conducteur performant dans le domaine de la photocatalyse pour la purification de l'eau et de l'air. La bonne photoconductivité, la grande disponibilité, la faible toxicité, l'inertie chimique, le faible coût, la bonne stabilité thermique^{108,110,111} et chimique ainsi que la grande photoefficacité et la photoactivité montrent que le TiO₂ est un matériau à fort potentiel. Son activité photocatalytique dépend de la structure cristalline et la phase anatase est reconnue comme étant la plus photoactive, ensuite vient la forme rutille^{112,113}. L'énergie de la bande interdite (bandgap) est de 3,2 eV pour l'anatase et de 3 eV pour le rutille¹¹⁴⁻¹¹⁶. Etant donnée la valeur élevée de l'énergie de la bande interdite de l'anatase et son potentiel redox approprié, sous cette forme le TiO₂ est exploitable dans le domaine de la photocatalyse et la photo-électronique. Sous la forme rutille, le TiO₂ est principalement utilisé dans le domaine de l'électronique pour les condensateurs, les filtres, les circuits de puissance et les condensateurs thermiques, du fait de ses propriétés électriques (Tableau I-3).

3.2.1. Dioxyde de titane en photocatalyse

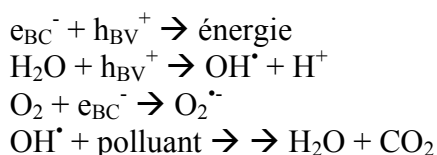
La photocatalyse est le processus d'accélération d'une réaction, qui se produit à la surface d'un matériau, généralement un semiconducteur, à la suite d'absorption de photons possédant

des énergies suffisantes afin de générer des espèces oxydantes réactives (ROS) pouvant conduire à la minéralisation d'un polluant. Pendant la réaction photocatalytique, au moins deux réactions doivent se produire pour la production des ROS. La première consiste à l'oxydation dissociative des molécules d'eau adsorbées à la surface, par des trous photogénérés (h_{BV}^+) et la seconde implique la réduction d'un accepteur d'électrons (typiquement de l'oxygène dissous) par des électrons photoexcités, qui conduit à la production d'un hydroxyle et d'un radical superoxyde anionique¹¹⁷.

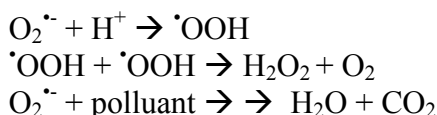
En photocatalyse, des photons possédant une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur excitent un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) (Figure I-14). Dans le cas des cristallites d'anatase, la largeur de la bande interdite est de 3,2 eV. Ainsi pour pouvoir exciter l'électron dans la BV, une lumière UV ($\lambda \leq 387$ nm) est nécessaire. L'absorption d'un photon excite un électron vers la bande de conduction (e_{BC}^-) générant un trou positif dans la bande de valence (h_{BV}^+).

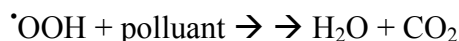


Les porteurs de charge (les électrons et les trous photogénérés) peuvent, d'une part, être piégés sous forme de sites de défaut Ti^{3+} et O^- dans la matrice du TiO_2 ou se recombiner en dissipant de l'énergie¹¹⁸. D'autre part, il est possible que les porteurs de charges migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec les adsorbants par des réactions d'oxydo-réduction¹¹⁹. Les trous positifs oxydent les ions OH^- ou les molécules H_2O à la surface, pour produire des radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$ qui sont des oxydants très puissants. Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite oxyder les espèces organiques et les minéraliser en produisant du CO_2 et de l'eau. Selon le schéma réactionnel ci-dessous.



Les électrons dans la BC peuvent être piégés rapidement par l'oxygène moléculaire adsorbé à la surface du dioxyde de titane, lequel se réduit pour former le radical superoxyde anionique ($\text{O}_2^{\bullet-}$), qui à son tour réagit avec H^+ pour générer le radical hydroperoxyde ($^\bullet\text{OOH}$) en produisant H_2O_2 par une réduction électrochimique¹²⁰. Ces espèces oxygénées réactives peuvent également participer par des voies oxydatives à la dégradation d'un polluant^{118,120}, par exemple, selon les réactions notées ci-dessous.





La recombinaison des porteurs de charge photogénérés est la principale limitation des semi-conducteurs en photocatalyse, car elle réduit le rendement et l'efficacité quantique de la réaction. Lorsque la recombinaison se produit, l'électron excité revient à la BV sans réagir avec les espèces adsorbées en dissipant une énergie¹²¹ non radiative ou radiative, sous forme de lumière ou de chaleur^{93,122}. La recombinaison peut se produire, soit à la surface, soit au sein même du catalyseur et en général elle est facilitée par la présence d'impuretés, de défauts, ou par tous facteurs qui contribuent à l'imperfection de surface dans le cristal¹²³. Serpone *et al.*¹²⁴ ont constaté que le piégeage des électrons excités se produit en environ 30 picosecondes et 90 % ou plus des électrons photogénérés sont recombinés dans les 10 nanossecondes suivantes. Le dopage avec des ions¹²⁵, le couplage d'une hétérojonction¹²⁶⁻¹²⁹ ou le mélange des cristaux de taille nanométrique¹³⁰ favorisent la séparation des paires électron-trou (e^-/h^+) en réduisant la recombinaison et donc en améliorant l'activité photocatalytique.

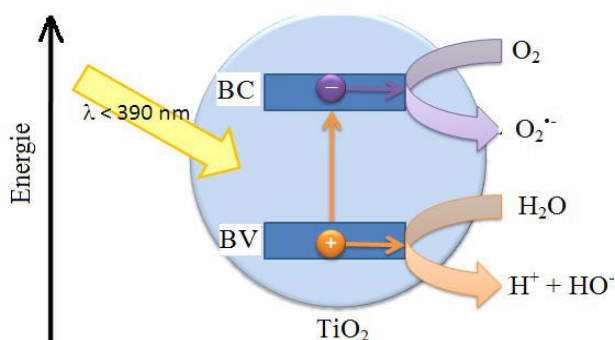


Figure I-14 – Schéma du mécanisme de la photocatalyse de TiO_2 .

Par exemple, le mélange des cristallites de TiO_2 dans le produit commercial Evonik (Degussa) P25, qui contient 80% d'anatase et 20% de rutile, présente une activité photocatalytique plus élevée que celle obtenue pour chaque phase cristalline prise séparément. La BC du rutile est plus positive que celle de l'anatase, ce qui fait que dans un mélange anatase/rutile la phase rutile peut agir comme un puits pour les électrons photogénérés à partir de la BC de la phase anatase. Beaucoup de chercheurs attribuent la forte activité photocatalytique de ce type de mélange de phases à leur excellente dispersion, qui améliore la séparation des électrons et des trous photogénérés et ainsi la recombinaison des paires e^-/h^+ est abaissée¹³¹.

L'activité du TiO_2 vis-à-vis de la lumière peut être améliorée en optimisant la taille et la forme de nanoparticules¹³²⁻¹³⁴. La diminution de la taille des nanoparticules de TiO_2 entraîne une diminution de la recombinaison des paires e^-/h^+ , à cause de l'augmentation du nombre de

porteurs de charge¹³⁵. Comme déjà mentionnée, la nature des phases cristallographiques du TiO₂ dépend fortement de la taille des particules. La structure anatase, qui est la plus efficace dans la production des radicaux libres réactifs, est stable lorsque les nanoparticules ont une taille inférieure à 11 nm^{98,136}. En revanche, l'activité photocatalytique de plus petites nanoparticules de TiO₂ (moins de quelques nanomètres) est réduite en raison de l'augmentation du taux de recombinaison des paires e⁻/h⁺ à la surface du TiO₂.

Afin d'augmenter davantage l'efficacité du TiO₂ pour répondre aux applications visées, la modification morphologique et/ou chimique a été explorée. La modification de la morphologie du dioxyde de titane est choisie dans le but d'augmenter sa surface spécifique et sa porosité ainsi que pour améliorer sa capacité d'adsorption vis-à-vis des molécules organiques dans le cadre, par exemple, du traitement des eaux. Le TiO₂ synthétisé sous forme de nanotubes^{137,138}, de mousses^{139,140} ou de structures mésoporeuses^{141,142} a montré une amélioration de l'activité photocatalytique en comparaison avec le TiO₂ commercial non modifié, comme le Degussa P25. Zhang *et al.*¹⁴² ont utilisé un matériau TiO₂ mésoporeux hautement cristallisé, qui a montré une meilleure activité photocatalytique que celle du Degussa P25 dans la photodégradation de la Rhodamine B sous lumière UV. La grande surface spécifique du TiO₂ mésoporeux et la présence de mésopores organisés selon des canaux, qui facilitent le transfert intraparticulaire des ions, participe à l'amélioration de la photoactivité.

Par la suite l'étude bibliographique relative aux oxydes de titane sera limitée aux composés mésoporeux.

3.3. Oxydes de titane mésoporeux

3.3.1. Méthodes de synthèse du TiO₂ mésoporeux

Il existe deux méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux d'oxydes de titane 'soft templating' et 'hard templating' (Figure I-15).

Le 'hard templating' consiste à utiliser des matériaux mésoporeux silicatés de différentes structures comme moules pour préparer d'autres matériaux, tels que des matériaux mésoporeux de carbone ou oxydes de métaux. Par conséquent, la croissance du précurseur inorganique est limitée à la surface du moule choisi.

Avec le ‘soft templating’ les systèmes à base de tensioactif (SMO) sont utilisés comme empreinte pour préparer les matériaux mésoporeux, en contrôlant la réactivité du précurseur inorganique utilisé.

3.3.1.1. ‘hard templating’

Cette méthode a été largement utilisée pour synthétiser des matériaux mésoporeux à base de carbone, des métaux et des oxydes métalliques^{143–147}. Selon cette méthode une réplique mésoporeuse stable et organisée peut être obtenue, en utilisant des silices mésoporeuses organisées, par exemple.

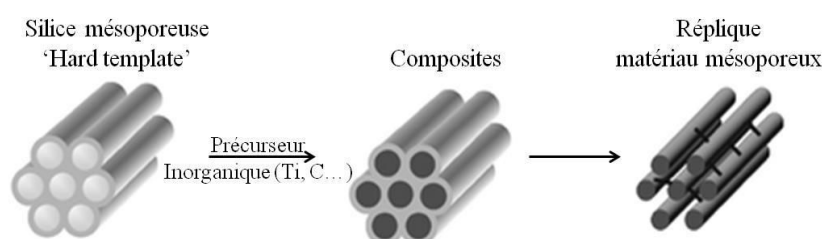


Figure I-15 – Schéma représentatif du mécanisme transcriptif ‘hard templating’.

En 2006, Zhao *et al.*¹⁴⁸ ont développé une méthode qui combine l’impregnation et la technique de préparation des films mésoporeux Evaporation Induced Self-Assembly (EISA) (décrite dans le §3.2.1.2., p. 39) pour introduire des nanoparticules de TiO_2 dans les mésopores des matériaux silicatés de type SBA-15. Le précurseur de titane utilisé est le tétrabutylorthotitanate. La matrice silicatée est éliminée par lavage avec une solution d’acide fluorhydrique (HF). Ce processus limite la croissance de nanoparticules de TiO_2 dans les mésopores du SBA-15. Les images MET du TiO_2 obtenu montrent la formation d’un réseau poreux de TiO_2 dont le diamètre des pores est de 6 nm et le TiO_2 est cristallisé en phase anatase (Figure I-16a).

Lee *et al.*¹⁴⁹ ont synthétisé un TiO_2 mésoporeux en utilisant une silice mésoporeuse organisée comme empreinte. Les matériaux ainsi obtenus ont une stabilité thermique très élevée et une taille de pores de 4 à 5 nm. En plus, l’obtention de larges pores (50 nm), due à une porosité interparticulaire est mise en évidence. La mésostructure de l’oxyde de titane mésoporeux est maintenue jusqu’à une température de 900°C. Les murs de TiO_2 sont cristallisés en phase anatase jusqu’à 900°C et la phase rutile est absente (Figure I-16b). La calcination à 900°C donne un matériau TiO_2 qui possède une surface spécifique est de 180 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et une distribution de diamètre poreux étroite.

Yue *et al.*¹⁵⁰ ont synthétisé des TiO₂ mésoporeux en utilisant des silices mésoporeuses SBA-15 et des matériaux silicatés de structure cubique (KIT-6), avec un diamètre de pores supérieur à 5 nm, comme empreintes. Le précurseur inorganique est une solution de nitrate de titane fraîchement préparée. Les matériaux obtenus présentent la même structure que la silice utilisée comme moule, la surface spécifique est de $\sim 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et le diamètre des pores est environ de 5,5 nm quand la température de calcination est inférieure à 350°C. Pour des températures de calcination de 400 et 600°C la surface spécifique des matériaux TiO₂ chute à 50 et 45 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et les diamètres de pores augmentent de 6,4 et 7,2 nm, respectivement. Les murs de titane sont cristallisés en rutile monocristallin. La phase rutile se forme à basse température (100°C). Ce phénomène est habituel lorsque le nitrate de titane est utilisé comme précurseur, car la transformation de phase du TiO₂ passe par un réarrangement des octaèdres TiO₆ après un phénomène de dissolution-précipitation. La présence de l'ion NO₃⁻, qui a un caractère nucléophile, ralentit la dispersion des octaèdres TiO₆ amorphes et conduit à la croissance de la phase rutile avant la phase anatase¹⁵¹. La phase anatase est détectée à une température élevée (300-600°C) mais dans tous les cas le pourcentage d'anatase n'atteint pas 5%.

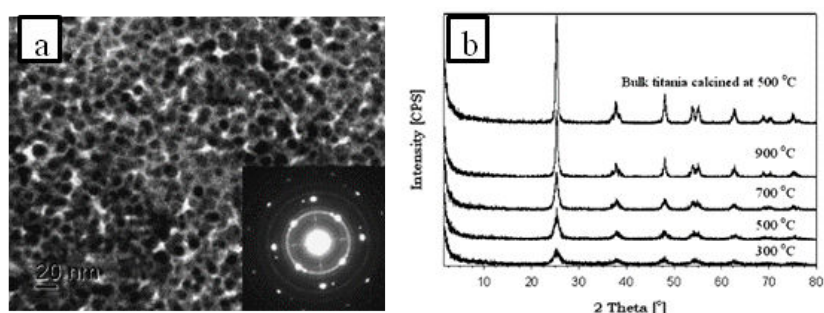


Figure I-16 – (a) Cliché MET du TiO₂ mésoporeux structuré à l'aide du SBA-15 et cliché de diffraction de l'anatase¹⁴⁸, (b) évolution des DRX des TiO₂ organisés avec une réplique silicatée mésoporeuse en fonction de la température de calcination¹⁴⁹.

En 2010, Zhang *et al.*¹⁵² ont décrit la synthèse de TiO₂ mésoporeux cristallisé en anatase en utilisant des silices mésoporeuses de structure cubique (KIT-6) comme empreinte et l'alcoolate de titane comme précurseur inorganique. Selon les auteurs, le rapport molaire précurseur inorganique/empreinte, la température de calcination et la durée d'immersion dans la solution de NaOH utilisées pour éliminer la matrice inorganique sont considérés les facteurs qui influencent le plus la synthèse des matériaux TiO₂ mésoporeux avec des murs cristallins. La phase anatase est obtenue après une calcination à une température élevée 750°C, dû à l'effet de confinement de la matrice KIT-6. Les matériaux TiO₂ mésoporeux ainsi synthétisés présentent une surface spécifique élevée qui va jusqu'à 207 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Le ‘hard templating’ semble être une bonne méthode pour préparer du TiO_2 mésoporeux avec une grande stabilité thermique. Dans ce cas, la cristallisation par calcination à haute température est possible puisque le moule inorganique empêche l’effondrement de la structure au cours de la cristallisation des murs de TiO_2 . Par contre, selon cette méthode le processus de préparation est généralement long, coûteux et peu respectueux de l’environnement, car les solvants organiques, comme le HF, employés pour enlever la silice sont toxiques.

3.3.1.2. ‘soft templating’

Après avoir réussi à synthétiser des matériaux silicatés en utilisant différents assemblages à base de tensioactifs, plusieurs tentatives ont été nécessaires pour élaborer des oxydes de métaux mésoporeux organisés. La difficulté par rapport au cas de la silice est essentiellement liée à la réactivité de l’alcoxyde du métal qui dépend de la nature du métal. En général, la réactivité des précurseurs des oxydes de métaux de transition est très élevée à cause de leur caractère électronégatif. Cette réactivité peut être estimée en calculant le degré d’insaturation N-Z, où N est le nombre de coordination maximal du cation métallique et Z est le degré d’oxydation du métal dans l’alcoxyde. Plus le degré d’insaturation est élevé, plus l’alcoxyde est réactif. Le degré d’insaturation des alcoxydes de silice $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ est égal à 0, tandis qu’il vaut 2 pour les alcoxydes de titane $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$. Ce qui explique l’hydrolyse et la précipitation rapide des alcoxydes de titane au contact de l’eau, empêchant leur interaction avec, par exemple, des micelles en solution. Plusieurs méthodes de synthèse ont été explorées à partir des systèmes à base de tensioactifs afin de pouvoir contrôler la réactivité du précurseur inorganique utilisé.

A. Méthodes de contrôle de la réactivité du précurseur inorganique

En 1995, Antonelli et Ying¹⁵³ ont été les premiers à reporter une méthode de synthèse des oxydes de titane mésoporeux (nommés Ti-TMS) à partir d’isopropoxyde de titane et de tensioactifs anioniques ayant une tête polaire de type phosphate. Dans cette méthode, l’acétylacétone, qui est un agent chélatant bidentate, a été utilisée pour réduire à la fois la vitesse d’hydrolyse et de condensation du précurseur de titane ainsi que la taille des oligomères de titane, afin d’améliorer l’interaction du précurseur avec les têtes polaires phosphatées du tensioactif. Dans ce cas, les espèces inorganiques sont fortement liées aux chaînes hydrocarbonées pour former un ligand et l’ensemble tensioactif-précurseur inorganique constitue la mésophase hybride. Les matériaux TiO_2 mésoporeux, obtenus après

4 heures de calcination à l'air à une température de 350°C, présentent une structure hexagonale, la surface spécifique est de 200 m².g⁻¹ et la distribution des diamètres de pores est centrée autour d'une valeur égale à 3,2 nm. Cependant, une grande quantité de phosphore reste dans les matériaux après élimination du tensioactif par calcination ou bien par lavage à l'aide d'un solvant organique et ainsi peut limiter l'utilisation de ces matériaux comme catalyseur. En effet, en photocatalyse une des raisons pour laquelle les matériaux présentent une faible activité photocatalytique est l'empoisonnement des sites actifs du catalyseur par des résidus phosphorés. En 1998, Stone et Davis¹⁵⁴ ont préparé des TiO₂ mésoporeux qui présentent des plus petits diamètres de pores (autour de 2,4 nm), en utilisant une méthode similaire, mais en choisissant des tensioactifs ayant des têtes polaires de type phosphate avec des plus courtes chaînes (dodécylphosphate). Ces matériaux ne montrent aucune activité photocatalytique, due à nouveau à l'empoisonnement des sites catalytiques de surface par le phosphore provenant du tensioactif.

D.T. On¹⁵⁵ a mis au point une méthode pour synthétiser des matériaux TiO₂ mésoporeux en utilisant une solution micellaire de tensioactif cationique, le chlorure de céthyltriméthylammonium (CTAC) et le peroxotitanate comme précurseur de titane. Selon cette méthode, les TiO₂ mésoporeux peuvent être organisés selon une symétrie hexagonale ou lamellaire en 3 à 7 jours, à condition d'être en présence d'ions sodium et d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA⁺). Les mésophases hybrides ont été calcinées à 300°C pendant 4 heures. Le diamètre des pores des matériaux TiO₂ obtenus est de 3,6 nm et la surface spécifique est de 310 m².g⁻¹. L'addition de soude permet la transformation de la structure lamellaire en structure hexagonale par un traitement hydrothermal à 100°C pendant 14 jours en phase liquide après séchage. Ces travaux montrent que le cation Na⁺ peut induire le réarrangement de la structure de la mésophase hybride en optimisant la densité de charge à l'interface tensioactif-précurseur inorganique. Tian *et al.*¹⁵⁶ ont également utilisé le tensioactif cationique, CTABr, pour la préparation des TiO₂ mésoporeux. Ce groupe montre que le tensioactif n'est pas éliminé par une simple extraction à l'éthanol mais une calcination à 400°C pendant 5 heures est nécessaire. Les TiO₂ obtenus après calcination présentent une taille des pores de 1,9 nm et une surface spécifique de 214 m².g⁻¹.

L'utilisation des tensioactifs ioniques conduit à une moins bonne organisation des matériaux que dans le cas de l'utilisation des tensioactifs non ioniques, car les composés ioniques interagissent fortement avec la charpente d'oxyde de titane. Ce phénomène empêche l'extraction complète des tensioactifs par les procédés d'extraction habituels, sans que la

structure s'effondre. Ainsi, les tensioactifs non ioniques semblent être une bonne alternative, étant donné que, dans ce cas, les interactions entre la charpente inorganique et la matière organique se font via des liaisons hydrogène.

Puisque la synthèse des TiO_2 mésoporeux non phosphatés nécessite un long temps de vieillissement (5-15 jours), Gedanken *et al.* en 2000¹⁵⁷ ont eu recours à la sonication pour diminuer le temps de synthèse. Un tensioactif non ionique, l'octadécylamine et l'isopropoxyde de titane ont ainsi permis de préparer des TiO_2 mésoporeux de structure vermiculaire. Le temps de synthèse selon cette méthode est seulement de 6 heures. Les matériaux obtenus présentent une morphologie sphérique, montrent une grande stabilité hydrothermale et la surface spécifique est de $467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après calcination à 350°C .

Antonelli *et al.*¹⁵⁸ ont préparé des matériaux TiO_2 mésoporeux non-phosphorés en utilisant une solution micellaire d'un tensioactif non ionique, la dodécylamine. Ces matériaux présentent une surface spécifique de $710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un petit diamètre de pores de 2,7 nm. Cependant les matériaux obtenus présentent une faible résistance hydrothermale et sont déstructurés après un traitement thermique à l'air à une température de 300°C et leur surface spécifique diminue de $710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Vu la difficulté à contrôler la réactivité des précurseurs du titane en solution aqueuse, les matériaux TiO_2 obtenus habituellement ne présentent une organisation que sur des petits domaines. En 1998, avant la mise au point de la méthode Evaporation Induced Self-Assembly (EISA), Yang *et al.*¹⁵⁹ ont décrit la préparation de différents oxydes de métaux, dont l'oxyde de titane, dans un milieu alcoolique en utilisant les amphiphiles copolymères à blocs non ioniques et les MCl_n comme précurseur de métaux (M = Métal utilisé). Les différents oxydes de métaux obtenus présentent des structures hexagonales 2D ou cubiques et des diamètres de pores pouvant aller jusqu'à 14 nm. La préparation de TiO_2 mésoporeux a été faite avec le TiCl_4 et dans des solutions très concentrées en amphiphiles copolymères blocs, Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) et $\text{EO}_{75}\text{BO}_{45}$ (EO : oxyéthylène, PO = oxypropylène, BO = oxybutylène). Les TiO_2 mésoporeux organisés préparés à partir du P123 ont des structures hexagonales et ceux préparés avec le $\text{EO}_{75}\text{BO}_{45}$ ont des structures cubiques. Les matériaux obtenus présentent une grande surface spécifique, $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des diamètres poreux assez grands, 6,5 nm. Selon ce processus, les réactions d'hydrolyse et de polycondensation du précurseur du titane sont ralenties. Cependant, les matériaux TiO_2 mésoporeux synthétisés sont mal organisés (Figure I-17a et b). La présence de la grande quantité d'HCl peut être néfaste à la formation de l'assemblage.

En 1999, Brinker *et al.*¹⁶⁰ ont développé la méthode EISA pour la préparation des films minces silicatés, laquelle a été rapidement adoptée pour la synthèse de matériaux TiO_2 mésoporeux ainsi que d'autres oxydes de métaux. Selon cette méthode (EISA), une solution constituée du précurseur inorganique et du tensioactif sont dissous dans un mélange éthanol/eau. Le mélange est déposé par *dip-coating* ou *spin-coating* sur un substrat. L'évaporation de l'éthanol concentre le mélange initial et des micelles se forment progressivement, puis une mésophase hybride de structure analogue aux cristaux liquides apparaît. Ainsi la méthode EISA permet de cette façon de contrôler les réactions d'hydrolyse et de polycondensation des précurseurs de métaux et notamment de ralentir l'hydrolyse des précurseurs du titane.

En 2002 Tian *et al.*¹⁵⁶ ont réussi à synthétiser des matériaux d'oxydes de titane bien organisés et présentant une bonne stabilité hydrothermale en utilisant un mélange de précurseurs inorganiques. A l'alcoxyde de titane, qui est l'isopropoxide de titane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), qui est un donneur d'oxygène et contribue à favoriser la formation de liaisons entre les atomes de titane, le sel de titane (TiCl_4) est ajouté, qui a pour rôle d'ajuster le pH du milieu et de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation du $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. Les copolymères triblocs de la famille des Pluronic (P123 et F108 ($\text{EO}_{132}\text{PO}_{60}\text{EO}_{132}$)) ont été utilisés comme tensioactif. La solution de départ est très concentrée en tensioactif et l'eau est apportée par l'humidité de l'air. L'extraction des tensioactifs après séchage a été réalisée sous irradiation microondes et la calcination a été faite à 350°C sous air (Figure I-17c, Figure I-17d). Les matériaux obtenus après calcination présentent une surface spécifique autour de $180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un diamètre des pores d'environ 4 nm. Cette méthode contribue à diminuer le temps de synthèse des oxydes de titane (2 jours) et ce concept a été désigné par 'paires acides-bases'. De cette façon, des matériaux organisés et mésoporeux de plusieurs oxydes de métaux et même de mélanges d'oxydes ont été synthétisés.

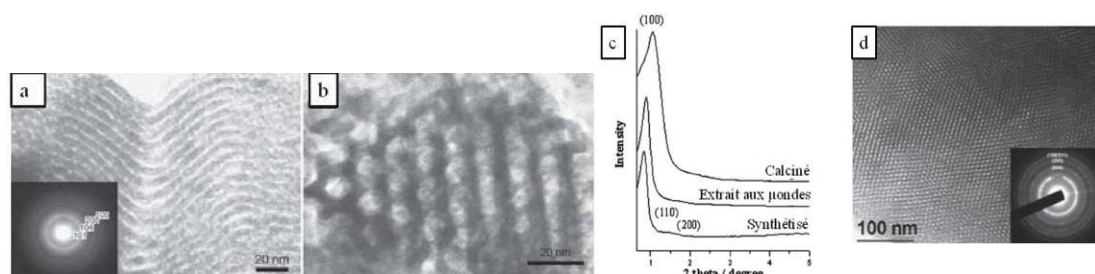


Figure I-17 – Cliché MET (a) et (b) du TiO_2 préparé par Yang *et al.*¹⁵⁹, diffractogrammes SAXS (c) et cliché MET des matériaux calcinés (d) du TiO_2 préparé en utilisant le P123.¹⁵⁶

Selon les stratégies décrites ci-dessus, on peut constater qu'il y a quelques facteurs clés qui contribuent à la réussite de la synthèse des matériaux mésoporeux d'oxydes de titane selon la méthode 'soft templating'. Le premier facteur à prendre en considération est la nature du précurseur inorganique du titane et celle du tensioactif. Le deuxième concerne le choix du précurseur inorganique. Les précurseurs employés pour synthétiser des matériaux mésoporeux de TiO_2 sont classiquement le TiCl_4 anhydre^{156,159}, le TiOSO_4 , le peroxotitanate¹⁵⁵ et les alcoxydes de titane^{154,157,158}, comme l'éthoxyde de titane, l'isopropoxyde de titane et le butoxyde de titane. Parmi tous ces précurseurs le TiCl_4 est le plus réactif, au contact de l'eau il est immédiatement hydrolysé et cause un dégagement de HCl .

B. Etude de l'influence de différents paramètres sur la synthèse du TiO_2 mésoporeux

Pour prédire et expliquer les paramètres influençant la synthèse des matériaux mésoporeux d'oxyde de titane, un grand nombre d'auteurs a réalisé des investigations systématiques.

Calleja *et al.*¹⁶¹ ont étudié l'influence du rapport molaire d'hydrolyse ($H = \text{H}_2\text{O}/\text{alcoxyde}$), du type du solvant et de la concentration en P123 en solution alcoolique acide sur les caractéristiques du matériau TiO_2 mésoporeux synthétisé, en fixant le rapport molaire tensioactif/isopropoxyde de titane ($S = \text{Pluronic}/\text{Ti}$). Ces auteurs ont montré qu'une grande teneur en eau ($H \geq 10$) conduit à des réactions d'hydrolyse et de condensation mal contrôlées entraînant la précipitation du dioxyde de titane. Par contre une petite quantité d'eau ($H < 10$) permet de contrôler le procédé de synthèse et améliore même les propriétés texturales des matériaux ainsi synthétisés. L'éthanol est le meilleur solvant pour la synthèse des TiO_2 mésoporeux, car il permet de maîtriser la réactivité du précurseur. En choisissant le méthanol, qui a une plus grande polarité, la précipitation du dioxyde de titane est accélérée. D'autre part, pour un rapport S compris entre 0,6 et 1,4, correspondant à des pourcentages massiques en P123 entre 24 et 42%, les matériaux TiO_2 adoptent une structure vermiforme. L'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne une augmentation de la surface spécifique et une diminution des diamètres de pores des matériaux. De plus, l'addition d' HCl au milieu de synthèse favorise l'hydrolyse et contrôle le développement de la mésostructure.

Soler-Illia *et al.*^{162,163} ont étudié l'influence des différentes conditions de synthèse sur les interactions entre les copolymères à bloc et le précurseur de titane, qui est de type alcoxyde. Leurs travaux ont mis en évidence le rôle de l'eau et de l'acide sur la formation de la mésophase hybride organisée. Les auteurs expliquent que l'ajout d'eau au milieu est nécessaire pour obtenir une bonne organisation de l'oxyde de titane. D'autre part les étapes

d'hydrolyse et de condensation doivent être contrôlées par l'ajout d'agents complexants ou en se plaçant en milieu acide, tel que HCl, sachant qu'une grande quantité de Cl^- dans le milieu peut entraîner une mauvaise condensation du TiO_2 .

Beaucoup de paramètres influencent la synthèse des TiO_2 mésoporeux et rendent les protocoles de préparation pas faciles. D'ailleurs, peu de travaux ont réussi à synthétiser des TiO_2 mésoporeux bien organisés.

C. Cristallisation du TiO_2 mésoporeux

Généralement, le TiO_2 synthétisé par la méthode 'soft templating' est amorphe. Afin d'obtenir du TiO_2 avec des murs cristallisés une étape de calcination après la synthèse du matériau est nécessaire. Le degré de cristallinité du TiO_2 mésoporeux dépend de la température de calcination.

Les matériaux TiO_2 mésoporeux préparés à partir des cristaux liquides de copolymères triblocs F127 et P123 possèdent des diamètres de pores (4 à 7 nm) et des épaisseurs de murs (2 à 5 nm) élevés, ce qui conduit à une bonne stabilité thermique des matériaux^{156,159}. Après calcination, ces matériaux conservent une structure organisée et les murs d'oxydes de titane sont semi-cristallins.

D'une autre façon, Cassiers *et al.*¹⁶⁴ ont ajouté une étape de post-traitement en utilisant une solution de NH_3 , afin d'améliorer la stabilité thermique et la cristallinité du TiO_2 synthétisé. En s'adsorbant dans les canaux poreux du TiO_2 , le NH_3 favorise la transformation de l'oxyde de titane amorphe en nanocristaux de rutile à des températures plus faibles (200 et 300°C). Lors de cette étape la cristallisation grossière est évitée et les murs sont constitués de petits domaines de rutile. Après un chauffage supplémentaire à 350°C, le tensioactif est éliminé et les nanocristaux de rutile sont maintenus tout en conservant l'organisation de la structure. Entre 350°C et 600°C, la phase rutile se transforme en une phase anatase bien cristallisée et les matériaux présentent une structure mésoporeuse organisée avec une grande surface spécifique (420 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 600°C) et le diamètre des pores est de 1,9 nm.

Il semble aussi que les contre-ions présents dans le milieu de synthèse peuvent initier la cristallisation des murs de TiO_2 . Calleja *et al.*¹⁶¹ ont démontré que l'addition d'HCl induit la nucléation de la phase anatase. En solution, les surfaces des octaèdres TiO_6 formés sont protonées, sous forme Ti-OH_n^+ et la présence de l'anion chlorure de caractère hydrophile contribue au réarrangement des octaèdres. Ces surfaces peuvent facilement se recombina

avec les groupes OH d'autres octaèdres TiO_6 pour former des liaisons Ti-O-Ti par élimination d'une molécule d'eau et entraîne ainsi la formation d'une phase d'anatase¹⁶⁵ (Figure I-18).

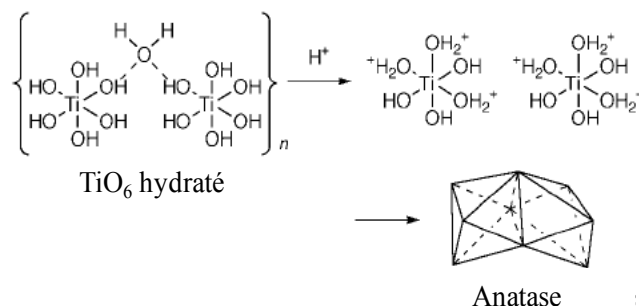


Figure I-18 – Schéma illustrant la nucléation d'anatase en solution contenant d' HCl ¹⁵¹.

Un matériau TiO_2 semi-cristallin, avec de nanocristaux noyés dans une matrice amorphe, a été obtenu par calcination à une température entre 350 à 450 °C. Une température supérieure à 450 °C permet d'obtenir une cristallinité élevée, mais bien souvent un effondrement de la mésostructure est observé. Par conséquent, il est difficile d'obtenir des matériaux TiO_2 hautement cristallins tout en conservant l'organisation de la mésostructure.

Le Tableau I-4 présente une comparaison entre les deux méthodes de synthèse du TiO_2 mésoporeux : Hard et Soft templating.

Tableau I-4 – Tableau comparatif entre les méthodes Hard et Soft templating		
	<i>Hard templating</i>	<i>Soft templating</i>
Méthode de synthèse	Longue : synthèse du template puis du TiO_2	Contrôle de la réactivité du précurseur inorganique, choix du tensioactif, contrôle de plusieurs paramètres ($[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{TA}]$...)
Elimination du Template	Solution d' HF ou de NaOH	Méthodes relativement douces (Ethanol, microondes, ultrasons...)
Stabilité thermique du TiO_2 obtenu	Grande ($>700^\circ\text{C}$)	Faible ($<450^\circ\text{C}$)
Cristallinité	Elevée	Faible

3.3.1.3. Combinaison des méthodes 'Hard' et 'Soft' templating

Lee *et al.*¹⁶⁶ ont développé une méthode qui combine Hard et Soft templating appelée CASH (Combined Assembly by Soft and Hard chemistry) (Figure I-19), basée sur l'approche EISA pour synthétiser des matériaux TiO_2 mésoporeux ayant une grande stabilité thermique. Le copolymère dibloc PI-*b*-PEO (PI : poly-isoprène, *b* : bloc) utilisé comme tensioactif,

comporte un segment EO qui est facilement détruit par chauffage à 400°C, alors que le groupement I (isoprène) est plus stable thermiquement à cause de la présence de deux carbones sp^2 et se transforme *in situ* en matériau carboné après chauffage à 700°C sous atmosphère inerte. Le matériau de carbone généré *in situ* joue le rôle d'empreinte inorganique solide et évite l'effondrement de la mésostructure lors de la conversion complète de TiO_2 amorphe en phase cristalline. Ainsi, le TiO_2 mésoporeux peut être calciné à des températures supérieures à 700°C sous atmosphère d'argon et une cristallinité élevée est atteinte. Par contre, après une nouvelle calcination sous air à 450°C, qui permet de retirer le carbone des pores, la surface spécifique du matériau chute ($89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mais la taille importante des pores (22,9 nm) est maintenue. Les matériaux finaux présentent une structure vermiforme. En se basant sur le même principe, Zhang *et al.*¹⁶⁷ ont synthétisé du TiO_2 avec une grande stabilité thermique, en utilisant le copolymère dibloc PEO-*b*-PS (PS : polystyrène) comme tensioactif. Dans ce cas, le tétrahydrofurane est employé comme solvant et l'acétylacétone sert à augmenter la coordination du précurseur du titane en évitant son hydrolyse rapide. Le matériau TiO_2 mésoporeux obtenu est cristallisé en phase anatase et possède une mésostructure de type cubique primitif avec une distribution homogène de diamètres de pores (~16 nm), une surface spécifique de $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ainsi qu'une bonne stabilité thermique jusqu'à 700°C. Cependant, la méthode CASH est limitée car la présence de carbone sp^2 , qui est indispensable pour pouvoir carboniser le tensioactif à 700°C en évitant l'effondrement de la structure.

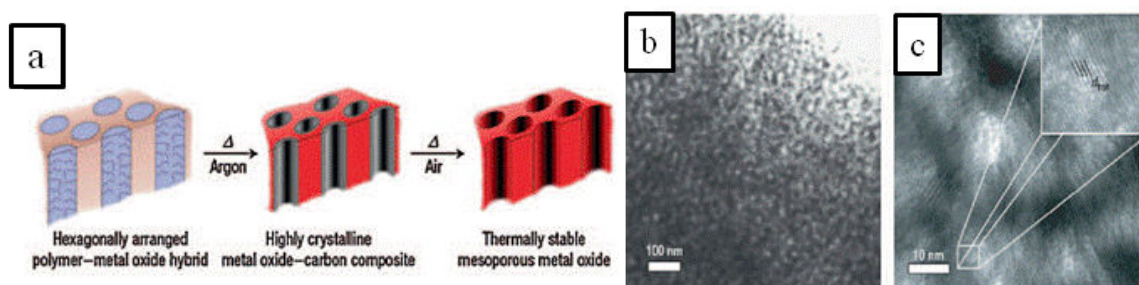


Figure I-19 – Représentation schématique de la méthode CASH (a) et les images MET du TiO_2 préparé selon cette méthode (b, c)¹⁶⁶.

3.3.1.4. Théorie du verre 'glass theory'

Le dopage en hétéroatomes ou l'ajout de composants amorphes (comme P_2O_5 , carbone et SiO_2) dans la matrice de TiO_2 peut également améliorer la stabilité thermique et conduire à une cristallinité élevée. En se basant sur la théorie du verre (*glass theory*), un composant

amorphe désigné ‘verre’, qui joue le rôle d’une colle pour les nanocristaux a été ajouté dans la charpente mésostructurée afin d’empêcher sa désorganisation (Figure I-20a). Li *et al.*¹⁶⁸ ont montré que le P_2O_5 dont le rôle est de maintenir les nanocristaux de TiO_2 dans la charpente mésostructurée peut servir de phase amorphe, pour améliorer la stabilité thermique du matériau jusqu’à 700 °C.

En 2008 Liu *et al.*¹⁶⁹ ont mis au point une méthode de coassemblage des molécules organiques-inorganiques-amphiphiles, qui repose sur le même principe. Le précurseur de carbone a été préparé en laboratoire, appelé « resol », le $TiCl_4$ a été choisi comme source inorganique de titane et le F127 joue le rôle d’amphiphile. Pendant l’étape de calcination, le TiO_2 forme des nanocristallites d’anatase. La charpente du matériau ainsi obtenue est constituée de l’ensemble carbone amorphe-nanocristallites d’anatase et le carbone joue le rôle de liant entre les nanocristallites d’anatase dans la charpente mésoporeuse pour empêcher son effondrement. Les TiO_2 mésoporeux, préparés selon cette méthode, montrent une organisation des mésopores jusqu’à 600°C, si le flux d’azote est maintenu et les murs de TiO_2 sont cristallisés en phase anatase.

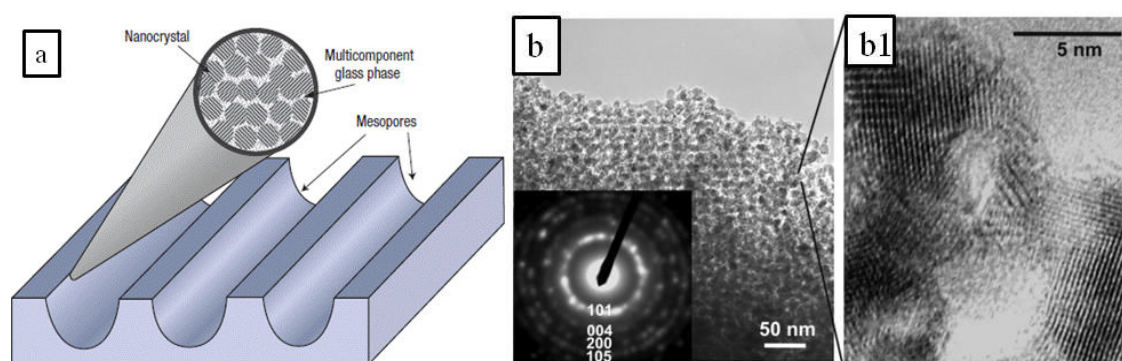


Figure I-20 – Représentation schématique de la théorie ‘glass theory’¹⁶⁸ (a) et les images MET du TiO_2 ¹⁷⁰ préparé selon cette méthode (b) après élimination partielle du P123 dans les pores des matériaux et leur calcination à 550°C (b1) est un agrandissement d’une zone de (b).

Pour les mêmes raisons, afin d’essayer d’obtenir une charpente organisée et bien cristallisée, sans avoir recours à des molécules inorganiques comme empreinte, Zhang *et al.*¹⁴² ont eu l’idée d’ajouter de l’acide sulfurique pour carboniser le tensioactif, qui est dans les pores. Ce travail a été réalisé avec des copolymères blocs commerciaux, P123, F127 ou F108 (Figure I-21). Pendant le processus de calcination, les cristaux liquides sont tout d’abord carbonisés par H_2SO_4 et forment du carbone amorphe à l’intérieur des mésopores, lequel permet de soutenir la charpente TiO_2 lors de la cristallisation à haute température (550 et 650 °C). Le TiO_2 mésoporeux résultant possède une mésostructure organisée en 2D hexagonale, une taille

uniforme des pores (4,6 à 5,1 nm), une grande surface (jusqu'à $193 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et des murs uniformément cristallins.

Très récemment, Zhou *et al.*¹⁷¹ ont synthétisé des matériaux TiO_2 mésoporeux hautement cristallins par une approche combinée EISA-éthylènediamine (EN), où l'EN a pour rôle de protéger et envelopper la mésophase hybride formée au cours du processus. L'EN est introduite après le processus de vieillissement sous reflux et permet non seulement d'interagir avec les particules primaires de TiO_2 et de se lier fortement à la surface, mais aussi d'être un protecteur efficace pour inhiber la croissance des grains et la transformation en une phase TiO_2 non désirée. Selon cette méthode, la mésostructure obtenue est ordonnée et stable jusqu'à 700°C . La taille de pores est d'une dizaine de nm et la surface spécifique de $\sim 122 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

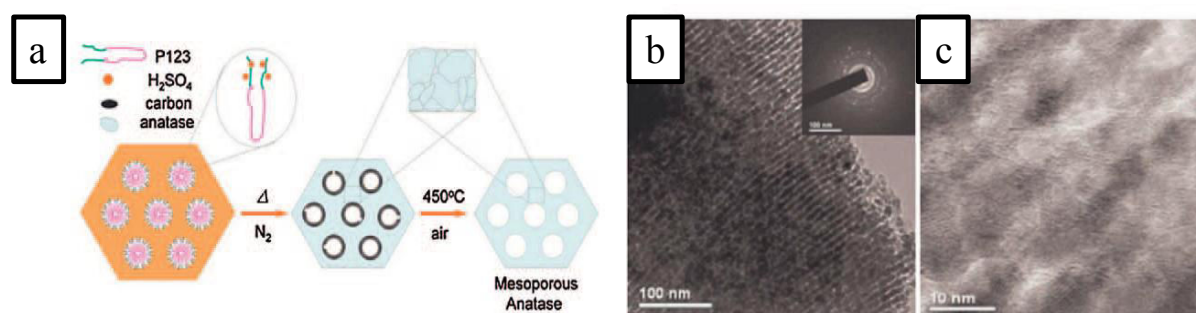


Figure I-21 –Schéma du processus de synthèse utilisant le H_2SO_4 pour carboniser le tensioactif (a), images MET du TiO_2 (b, c)¹⁴².

3.3.2. Connaissances acquises au laboratoire concernant la préparation du TiO_2 mésoporeux et ses propriétés

En se basant sur l'expérience acquise au laboratoire, relativement à la préparation des silices mésoporeuses organisées, Kevin Zimny dans le cadre de sa thèse a utilisé le tensioactif fluoré $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ pour synthétiser des matériaux mésoporeux titanosilicatés selon les deux mécanismes CTM et LCT. Quelle que soit la méthode utilisée, il n'est pas possible d'incorporer plus de 7% molaire de titane. Lorsque la teneur en titane augmente la surface spécifique et l'organisation des mésopores diminuent⁸⁹. Après traitement hydrothermal à 80°C pendant 24 heures et lavage à l'éthanol pendant 24 heures, les échantillons titanosilicatés présentent une phase cristalline anatase. L'activité de ces échantillons a été testée en photocatalyse, en examinant la photodégradation du méthylorange (MeO) dans l'eau sous lumière UV.

Le protocole a été ensuite adapté à la synthèse des matériaux TiO_2 mésoporeux en utilisant le Pluronic P123 comme tensioactif. La méthode proposée est une combinaison de la méthode

EISA et du mécanisme transcriptif LCT¹⁷². De cette façon, le milieu alcoolique acide permet de bloquer la réactivité du précurseur du titane. A la suite, un traitement sous atmosphère NH_3 enclenche la précipitation du TiO_2 après formation de la mésophase hybride. L'influence de la concentration en P123 et du rapport molaire (R') tensioactif/précurseur du titane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) sur les propriétés de l'oxyde de titane mésostructuré ont été étudiées¹⁷³. Les matériaux mésoporeux de TiO_2 sont organisés selon une symétrie hexagonale pour des concentrations en P123 dans la solution aqueuse HCl comprises entre 28 et 50%. Ces concentrations correspondent au domaine de cristal liquide de structure hexagonale. Une bonne organisation de la mésostructure est obtenue pour $R' = 0,015$. Lorsque le rapport molaire tensioactif/ $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ dépasse 0,0245, la quantité de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ajoutée n'est pas suffisante pour interagir avec l'ensemble des cylindres de la phase hexagonale de P123. Par contre, à de faibles taux, la phase hexagonale de cristaux liquides est diluée dans une matrice d'oxyde de titane amorphe et par conséquent, une structure désordonnée, qui résulte d'une précipitation de l'excès d'oxyde de titane, est formée. Le diamètre des pores des matériaux varie avec le rapport R' , qui est fonction de la quantité de tensioactif ajoutée. Les échantillons présentent une cristallisation partielle des murs avec une taille de cristallites d'anatase qui est d'environ 10 nm après calcination à 450°C. L'efficacité de ces matériaux en photocatalyse a été ainsi étudiée en examinant la dégradation d'une solution aqueuse de MeO sous lumière UV. Les conditions réactionnelles ont été optimisées et les résultats ont montré que dans les conditions optimales ($[\text{MeO}]_0 = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, pH 7 and $I = 10^{-5} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) le TiO_2 mésoporeux préparé au laboratoire est capable de dégrader toute la quantité de méthylorange introduite en 180 minutes¹⁷⁴.

En collaboration avec le laboratoire Physique de l'Etat Condensé (LPEC) de l'Université du Maine, des films minces de dioxyde de titane ont été préparés par dip-coating selon la méthode EISA en utilisant le tensioactif fluoré non ionique, noté $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ à la concentration de 62,5% en masse dans l'eau, qui est située dans le domaine de phase cristal liquide hexagonale¹⁷⁵. Le rapport molaire $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ /précurseur de titane (TiCl_4) est égal à 0,12. En augmentant la vitesse du dépôt des films de 12,5 cm.min^{-1} jusqu'à 46 cm.min^{-1} l'épaisseur des films augmente. Les films de TiO_2 mésoporeux préparés présentent une structure hexagonale 2D dans laquelle les cylindres de tensioactifs sont orientés parallèlement au substrat. L'élimination du tensioactif a été faite par trois méthodes : (i) extraction au toluène, (ii) extraction à l'éthanol et (iii) calcination à l'air à 350°C. Les résultats obtenus montrent que le lavage au toluène est plus efficace que celui à l'éthanol. La calcination des films hybrides

pendant une heure à 350°C suite à un lavage de deux heures dans l'éthanol à 80°C permettent d'éliminer 98% du tensioactif sans contraction du réseau ni effondrement de la structure hexagonale. Après calcination à 350°C la phase rutile du TiO₂ a été mise en évidence.

4. Approche expérimentale

Le développement de cette thèse s'est engagé suite aux travaux, réalisés par Kévin Zimny au laboratoire, qui ont permis de synthétiser des oxydes de titane mésoporeux organisés semi-cristallisés sous forme anatase. Dans le but d'utiliser ces composés en catalyse ou en photocatalyse, il était nécessaire d'établir les relations structures-propriétés de ces matériaux. Tout d'abord, l'effet de la méthode d'élimination du tensioactif sur les propriétés des oxydes de titane organisés a été examiné en détail. Ensuite la stabilité hydrothermale a été établie avant et après calcination des matériaux.

Dans un second temps, l'introduction d'hétéroatomes tels que tungstène ou zinc dans la charpente de TiO₂ mésoporeux a été réalisée par co-condensation et par simple broyage mécanique. Les caractéristiques des matériaux ont été déterminées en fonction du taux d'incorporation des hétéroatomes et les propriétés photocatalytiques ont été systématiquement établies en comparaison avec le TiO₂ commercial.

Pour finir, la synthèse de matériaux bimodaux a été engagée notamment avec le mécanisme transcriptif (LCT). La présence de pores de plusieurs tailles devrait apporter des propriétés intéressantes pour des applications dans le domaine de la catalyse. Dans ce cadre deux systèmes ont été investis pour préparer des matériaux bimodaux silicatés afin de mettre au point une méthode qui sera mise à profit à l'avenir pour les oxydes de titane.

5. Références bibliographiques

1. D. F. Evans and H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 1999.
2. W. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1949, 311–326.
3. D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M. P. McDonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1983, **79**, 975.
4. J. Fattaccioli, J. Baudry, N. Henry, F. Brochard-Wyart, and J. Bibette, *Soft Matter*, 2008, **4**, 2434.
5. A. Koenig, P. Hébraud, C. Gosse, R. Dreyfus, J. Baudry, E. Bertrand, and J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 128301.
6. N.-K. Lee, A. Johnner, F. Thalmann, L. Cohen-Tannoudji, E. Bertrand, J. Baudry, J. Bibette, and C. M. Marques, *Langmuir*, 2008, **24**, 1296–307.
7. W. den Boer, *Active Matrix Liquid Crystal Displays: Fundamentals and Applications (Google eBook)*, Elsevier, 2011.
8. Y. Wan and D. Zhao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2821–2860.
9. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834–10843.
10. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, 1995, **359**, 710–712.
11. C. T. Kresge and W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3663–70.
12. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, I. T. E. Gier, P. Sieger, S. A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1176–1191.
13. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, 1994, **368**, 317–321.
14. P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, 1994, **368**, 321–3.
15. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, **269**, 1242–4.
16. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024–6036.
17. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, and G. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548–52.
18. J. L. Blin, A. Leonard, and B. L. Su, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3542–3553.
19. C. Yu, Y. Yu, and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2000, 575–576.
20. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, and C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17718–17721.
21. J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. V. D. Puil, and T. Maschmeyer, *Chem. Commun.*, 2001, 713–714.
22. N. R. B. Coleman and G. S. Attard, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **44–45**, 73–80.
23. G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Göltner, *Nature*, 1995, **378**, 366–368.
24. C. G. Göltner and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 431–436.
25. C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, and M. Antonietti, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 1998, **37**, 613–616.
26. P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, and D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 994–995.
27. S. A. El-Safty and J. Evans, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 117–123.
28. S. A. El-Safty and T. Hanaoka, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1893–1899.

29. S. A. El-Safty and T. Hanaoka, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2892–2902.
30. S. A. El-Safty and T. Hanaoka, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 384–400.
31. S. A. El-Safty, T. Hanaoka, and F. Mizukami, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 47–53.
32. S. A. El-Safty, F. Mizukami, and T. Hanaoka, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 9255–64.
33. S. A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, and F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 5476–5489.
34. K. Zimny, J. L. Blin, and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11285–11293.
35. F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, and D. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8723–8732.
36. M. T. J. Keene, R. D. M. Gougeon, R. Denoyel, R. K. Harris, J. Rouquerol, and P. L. Llewellyn, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2843–2850.
37. J. Goworek, A. Kierys, and R. Kusak, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **98**, 242–248.
38. F. Kleitz, W. Schmidt, and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **65**, 1–29.
39. S. a. Bagshaw and I. J. Bruce, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **109**, 199–209.
40. F. Bérubé and S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **115**, 469–479.
41. T. Benamor, L. Michelin, B. Lebeau, and C. Marichal, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **147**, 334–342.
42. S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, and O. Terasaki, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2089–2095.
43. K. Moller, T. Bein, and R. X. Fischer, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 665–673.
44. D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2448–2459.
45. Q. Wei, Z. Nie, Y. Hao, Z. Chen, J. Zou, and W. Wang, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 3611–3615.
46. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1961–1968.
47. W. A. Gomes, L. A. M. Cardoso, A. R. E. Gonzaga, L. G. Aguiar, and H. M. C. Andrade, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **93**, 133–137.
48. S. Kawi and M. W. Lai, *AIChE J.*, 2002, **48**, 1572–1580.
49. R. Van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, and R. Juan, *Langmuir*, 2003, **19**, 3966–3973.
50. C. Yang, B. Zibrowius, and D.- Mu, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3739–3741.
51. R. M. Grudzien, B. E. Grabicka, and M. Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 5660–5665.
52. K. W. Gallis and C. C. Landry, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 23–26.
53. B. Tian, X. Lui, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, and D. Zhao, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2002, 1186–1187.
54. T.-L. Lai, Y.-Y. Shu, Y.-C. Lin, W.-N. Chen, and C.-B. Wang, *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 1693–1695.
55. S. Jabariyan and M. a Zanjanchi, *Ultrason. Sonochem.*, 2012, **19**, 1087–93.
56. B. A. Hozumi and Y. Yokogawa, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 985–987.
57. K. C. Hsu, K. J. Chao, S. F. Chen, H. K. Li, and P. Y. Wu, *Thin Solid Films*, 2008, **517**, 686–690.
58. L. Xiao, J. Li, H. Jin, and R. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **96**, 413–418.
59. J. Kecht and T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **116**, 123–130.
60. H. Cai and D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **118**, 513–517.

61. M. M. Mekawy, A. Yamaguchi, S. A. El-Safty, T. Itoh, and N. Teramae, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **355**, 348–58.
62. Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, and H. Cheng, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2003, **229**, 1–8.
63. N. Canilho, J. Jacoby, A. Pasc, C. Carteret, F. Dupire, M. J. Stébé, and J. L. Blin, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 2013, **112**, 139–45.
64. J. Jacoby, A. Pasc, C. Carteret, F. Dupire, M. J. Stébé, V. Coupard, and J. L. Blin, *Process Biochem.*, 2013, **48**, 831–837.
65. J. L. Blin, C. Carteret, R. Bleta, and M. J. Stébé, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2010, **357**, 128–135.
66. I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 1225–1236.
67. N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, a. Ayrat, and E. Barthel, *Thin Solid Films*, 2006, **495**, 210–213.
68. A. L. Chaffee, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1473–1486.
69. Q. Zou, L. Zou, and H. Tian, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 14441.
70. S. C. Shen, X. Chen, and S. Kawi, *Langmuir*, 2004, **20**, 9130–7.
71. M. E. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813–821.
72. Y. Shi, B. Li, P. Wang, R. Dua, and D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **155**, 252–257.
73. D. Liu, J.-H. Lei, L.-P. Guo, X.-D. Du, and K. Zeng, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **117**, 67–74.
74. T. Benamor, J. Miesch, G. Montégut, H. Nouali, C. Marichal, and B. Lebeau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 5371–5379.
75. H. Azzi, K. Bendahou, L. Cherif-aouali, F. Hamidi, S. Siffert, A. Bengueddach, and A. Aboukais, *Catalysis*, 2012, **30**, 1–3.
76. F. Jiao and H. Frei, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010, **48**, 1841–1844.
77. H. Zhao, W. Yan, Z. Bian, J. Hu, and H. Liu, *Solid State Sci.*, 2012, **14**, 250–257.
78. X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang, and H. Wan, *J. Catal.*, 2003, **217**, 457–467.
79. C.-L. Chen, S. Cheng, H.-P. Lin, S.-T. Wong, and C.-Y. Mou, *Appl. Catal. A Gen.*, 2001, **215**, 21–30.
80. B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 6796–6803.
81. B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, and A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 795–805.
82. W. Yan, T. Ayvazian, J. Kim, Y. Liu, K. C. Donavan, W. Xing, Y. Yang, J. Hemminger, and R. Penner, *ACS Nano*, 2011, 8275–8287.
83. M. E. Gimon-Kinsel and K. J. Balkus, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **28**, 113–123.
84. M. Yada, H. Kitamura, A. Ichinose, M. Machida, and T. Kijima, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 3506–3510.
85. N. F. Attia, S. M. Lee, H. J. Kim, and K. E. Geckeler, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **173**, 139–146.
86. K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, and H. Wang, *Mater. Lett.*, 2013, **100**, 227–229.
87. F. Peru, S. Garroni, R. Campesi, C. Milanese, a. Marini, E. Pellicer, M. D. Baró, and G. Mulas, *J. Alloys Compd.*, 2013, **580**, S309–S312.
88. S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, and Y. Song, *Chem. Commun.*, 2007, 2043.
89. K. Zimny, C. Carteret, and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8684–8692.

90. A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski, *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 2775–2780.
91. R. Zhang, A. a. Elzatahry, S. S. Al-Deyab, and D. Zhao, *Nano Today*, 2012, **7**, 344–366.
92. O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33–177.
93. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2891–959.
94. X.-Q. Gong and A. Selloni, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 235307.
95. Y. Hu, H.-L. Tsai, and C.-L. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 691–696.
96. M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, *J. Phys. Condens. Matter*, 2012, **24**, 195503.
97. H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2073–2076.
98. H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 3481–3487.
99. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, **125**, 331–349.
100. Y. Shao, D. Tang, J. Sun, Y. Lee, and W. Xiong, *China Particuology*, 2004, **2**, 119–123.
101. J. Auvinen and L. Wirtanen, *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 4101–4112.
102. M. E. Carlotti, E. Ugazio, L. Gastaldi, S. Sapino, D. Vione, I. Fenoglio, and B. Fubini, *J. Photochem. Photobiol. B.*, 2009, **96**, 130–135.
103. Y. Liao and W. Que, *J. Alloys Compd.*, 2010, **505**, 243–248.
104. R. M. Mohamed and I. a. Mkhallid, *J. Alloys Compd.*, 2010, **501**, 143–147.
105. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37–38.
106. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1484–1488.
107. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 303–304.
108. R. Wang and K. Hashimoto, *Nature*, 1997, **388**, 431–432.
109. B. O’Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737–740.
110. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemannt, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 69–96.
111. C. Su, C. Tseng, L. Chen, B. You, B. Hsu, and S. Chen, *Thin Solid Films*, 2006, **498**, 259–265.
112. T. Torimoto, N. Nakamura, S. Ikeda, and B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5910–5914.
113. Z. Ding, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem.*, 2000, **104**, 4815–4820.
114. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 7459–7465.
115. A. Amtout and R. Leonelli, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 6842–6851.
116. M. Koelsch, S. Cassaignon, C. Ta Thanh Minh, J.-F. Guillemoles, and J.-P. Jolivet, *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**, 86–92.
117. A. Mills and S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2000, **108**, 1–35.
118. T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5259–5275.
119. P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, and A. Agostiano, *Mater. Sci. Eng. C*, 2003, **23**, 707–713.
120. C. A. Emilio, M. I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, and C. Colbeau-Justin, *Langmuir*, 2006, **22**, 3606–3613.
121. A. Sclafani, V. En, C. No, and E. C. De Lyon, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13655–13661.

122. J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, and S. Jiazhong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**, 1773–1787.
123. N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 1997, **104**, 1–12.
124. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, and E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16655–16661.
125. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3808–3816.
126. J. Engweiler, J. Harf, and A. Baiker, *J. Catal.*, 1996, **159**, 259–269.
127. K. Vinodgopal and P. V Kamat, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 841–5.
128. A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, and C. K. Chan, *J. Catal.*, 2000, **192**, 185–196.
129. J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, and C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 1766–9.
130. Z. Xu, J. Shang, C. Liu, C. Kang, H. Guo, and Y. Du, *Mater. Sci. Eng. B*, 1999, **56**, 211–214.
131. T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, and M. Matsumura, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **244**, 383–391.
132. S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim, and W. I. Lee, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3326–3331.
133. T.-D. Nguyen-Phan and E. W. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2011, **17**, 397–400.
134. Z. Xu and X. Meng, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 747–52.
135. Z. Zhang, C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10871–10878.
136. a Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, **63**, 515–582.
137. Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami, and A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 8547–51.
138. H. He, A. Chen, M. Chang, L. Ma, and C. Li, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013, **19**, 1112–1116.
139. I. M. Arabatzis and P. Falaras, *Nano Lett.*, 2003, **4**, 249–251.
140. I. H. Yamamoto, Akinori, *J. Catal.*, 2004, **226**, 462–465.
141. J. Liu, M. Li, J. Wang, Y. Song, L. Jiang, T. Murakami, and A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 9425–31.
142. R. Zhang, B. Tu, and D. Zhao, *Chem. A Eur. J.*, 2010, **16**, 9977–9981.
143. A. Sakthivel, S.-J. Huang, W.-H. Chen, Z.-H. Lan, K.-H. Chen, T.-W. Kim, R. Ryoo, A. S. T. Chiang, and S.-B. Liu, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3168–3175.
144. P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, D. Cornu, J.-M. Letoffe, B. Toury, F. Babonneau, and P. Miele, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 571–574.
145. B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu, and D. Zhao, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1370–1374.
146. B. Tian, X. Liu, L. a Solovyov, Z. Liu, H. Yang, Z. Zhang, S. Xie, F. Zhang, B. Tu, C. Yu, O. Terasaki, and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 865–75.
147. F. Jiao, A. Harrison, J. Jumas, A. V Chadwick, W. Kockelmann, and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **126**, 5468–5474.
148. L. Zhao and J. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **304**, 84–91.
149. D. Lee, S. Park, S. Ihm, and K. Lee, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 937–941.
150. W. Yue, X. Xu, J. T. S. Irvine, P. S. Attidekou, C. Liu, H. He, D. Zhao, and W. Zhou, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2540–2546.
151. H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, and S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1694–1703.
152. Z. Zhang, F. Zuo, and P. Feng, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2206.

153. D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1995, **34**, 2014–2017.
154. V. F. Stone and R. J. Davis, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1468–1474.
155. D. T. On, *Langmuir*, 1999, **15**, 8561–8564.
156. B. Tian, H. Yang, X. Liu, S. Xie, C. Yu, J. Fan, B. Tu, and D. Zhao, *Chem. Commun. (Camb)*, 2002, 1824–1825.
157. Y. Wang, X. Tang, L. Yin, W. Huang, Y. Rosenfeld Hacoheh, and A. Gedanken, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1183–1186.
158. D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **30**, 315–319.
159. P. Yang and D. I. Margolese, *Nature*, 1998, **396**, 152–155.
160. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 579–585.
161. G. Calleja, D. P. Serrano, and P. Pizarro, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 2485–2492.
162. G. J. D. A. A. Soler-illia, E. Scolan, A. Louis, and P. Albouy, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 156–165.
163. G. J. D. A. A. Soler-Illia and C. Sanchez, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 493–499.
164. K. Cassiers, T. Linssen, V. Meynen, P. Van der Voort, P. Cool, and E. F. Vansant, *Chem. Commun. (Camb)*, 2003, 1178–1179.
165. K. Yanagisawa and J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7781–7787.
166. J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. DiSalvo, and U. Wiesner, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 222–228.
167. J. Zhang, Y. Deng, D. Gu, S. Wang, L. She, R. Che, Z.-S. Wang, B. Tu, S. Xie, and D. Zhao, *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**, 241–248.
168. D. Li, H. Zhou, and I. Honma, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 65–72.
169. R. Liu, Y. Ren, Y. Shi, F. Zhang, L. Zhang, and B. Tu, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1140–1146.
170. J. Tang, Y. Wu, E. W. McFarland, and G. D. Stucky, *Chem. Commun. (Camb)*, 2004, 1670–1671.
171. W. Zhou, F. Sun, K. Pan, G. Tian, B. Jiang, Z. Ren, C. Tian, and H. Fu, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1922–1930.
172. K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M.-J. Stébé, and J.-L. Blin, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2113–2117.
173. K. Zimny, C. Carteret, M. J. Stébé, and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 6585–6594.
174. J.-L. Blin, M.-J. Stébé, and T. Roques-Carmes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2012, **407**, 177–185.
175. M. J. Henderson, K. Zimny, J.-L. Blin, N. Delorme, J.-F. Bardeau, and A. Gibaud, *Langmuir*, 2010, **26**, 1124–9.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

Chapitre II. Partie expérimentale

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales et des techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique des matériaux poreux qui ont été synthétisés dans cette étude.

1. Produits utilisés

1.1. Tensioactifs

Des tensioactifs non ioniques et cationique ont été utilisés afin de préparer des matériaux et des films mésoporeux. Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr) est le tensioactif cationique utilisé, il appartient à la famille des sels d'ammonium quaternaire. Les tensioactifs non ioniques utilisés dans ce travail sont commerciaux, l'un d'entre eux est fluoré et l'autre est hydrogéné, ils possèdent des longueurs de chaînes hydrophobes et hydrophiles qui ne sont pas exactement définies. Le tensioactif non ionique fluoré $R^F_8(EO)_9$ est fourni par DuPont, composé d'une partie hydrophile dont le nombre de motifs oxyéthyléniques suit un profil gaussien et le nombre de carbones fluorés de la partie hydrophobe correspond à la moyenne de plusieurs chaînes de longueur différente. Ainsi, les indices dans la formule $R^F_8(EO)_9$ correspondent à une valeur moyenne. Le tensioactif non ionique hydrogéné est l'amphiphile copolymère tribloc, Pluronic P123, acheté chez Sigma-Aldrich. Le Tableau II-1 résume les formules chimiques, les masses molaires des tensioactifs et les abréviations utilisées dans ce travail.

Tableau II-1 – Nom, formule et masse molaire des tensioactifs utilisés lors de ce travail.

Abréviation	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
CTABr	$C_{19}H_{42}BrN$	364	Sigma-Aldrich
$R^F_8(EO)_9$	$C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$	870	DuPont
P123	$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$	5800	Sigma-Aldrich

1.2. Sources inorganiques

Les précurseurs inorganiques utilisés sont de type alcoxyde. Les sources de silice utilisées sont le tétraméthoxysilane de formule $Si(OCH_3)_4$ noté TMOS (98% Sigma-Aldrich) et le tétraéthoxysilane de formule $Si(OCH_2CH_3)_4$ noté TEOS (98% Sigma-Aldrich). L'isopropoxyde de titane de formule $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ noté Ti(Oipr)₄ (97% Sigma-Aldrich) a été utilisé comme source de titane. Trois sources de zinc ont été employées : l'acétate de zinc de formule $Zn(CH_3CO_2)_2$ noté Zn(OAc)₂ (99,9% Sigma-Aldrich), le nitrate de zinc hexahydraté de formule $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98% Sigma-Aldrich) et l'acétylacétonate de zinc hydraté de formule $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot xH_2O$ noté Zn(AcAc)₂. L'oxyde de tungstène d'ammonium hydraté de formule $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O$ (Alfa Aesar) a été pris comme source de tungstène.

1.3. Alcools, acides et bases

L'éthanol (C_2H_5OH) (99,9% Sigma-Aldrich) a servi pour la synthèse des matériaux, alors que pour l'extraction du tensioactif, l'éthanol (~95%) a été employé. L'acide chlorhydrique (37% Sigma-Aldrich) a permis de contrôler la réactivité du précurseur de titane et d'ajuster le pH de la synthèse des matériaux mésoporeux silicatés. L'hydroxyde d'ammonium (25% NH_3 Sigma-Aldrich) a été employé pour précipiter le TiO_2 au cours de la synthèse des matériaux mésoporeux. Une solution d'acide barbiturique (99% Alfa Aesar) diluée à l'acide acétique (Sigma-Aldrich) a été utilisée dans la méthode de détection des radicaux libres générés par irradiation du titane à l'aide d'un rayonnement UV.

1.4. Molécules organiques et colorants

Le méthylorange (Aldrich) est le colorant test pour évaluer la photoactivité des matériaux synthétisés à base de titane. Le 2-Désoxy-D-ribose (97% Aldrich) a été utilisé pour détecter les radicaux libres.

2. Diagramme de phase

Dans ce travail nous avons étudié le comportement de phase du mélange du tensioactif fluoré ($R^F_8(EO)_9$) et du tensioactif hydrogéné (CTABr) dans l'eau. Un diagramme de phase ternaire permet de déterminer et de délimiter les différents domaines mono et polyphasiques d'un système à trois constituants. Dans un premier temps, des échantillons, à proportions variables en tensioactif et en eau, sont préparés par pesée puis homogénéisés à l'aide d'un vortex. On incorpore ensuite différentes quantités d'eau aux mélanges tensioactifs/eau. Les échantillons sont à nouveau homogénéisés à l'aide d'un vortex puis placés dans un bain thermostaté pendant au moins une heure de façon à atteindre l'équilibre thermodynamique. Les échantillons sont ensuite examinés à l'œil sous lumière polarisée afin de détecter une éventuelle anisotropie. Si l'échantillon est anisotrope sa texture est observée au microscope optique polarisant afin de déterminer la structure des cristaux liquides. Ces échantillons sont alors examinés par diffraction des rayons X aux petits angles de manière à confirmer la structure et déterminer les paramètres structuraux.

3. Méthodes expérimentales de synthèse

3.1. Oxydes de titane

Les matériaux mésoporeux d'oxydes de titane ont été préparés suivant une méthode combinant les mécanismes LCT et EISA selon le protocole suivant :

1g du P123 est dissout sous agitation dans un mélange de 20 g d'éthanol absolu et de 2 g d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 12M, ce qui correspond à 33% de P123/HCl en masse. On ajoute à ce mélange 3 g de précurseur de titane, l'isopropoxide de titane ($\text{Ti}(\text{Oipr})_4$) correspondant à un rapport molaire tensioactif/précurseur de titane (R') de 0,016. Finalement 2 g d'eau distillée sont ajoutées. Le mélange obtenu est immédiatement évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour éliminer l'éthanol, l'isopropanol issu de l'hydrolyse de $\text{Ti}(\text{Oipr})_4$ et une fraction d'eau. La mésophase hybride dans laquelle le TiO_2 n'est pas encore condensée est obtenue. Cette mésophase hybride est ensuite séchée pendant 12 heures à 40°C puis placée sous une atmosphère d'ammoniac pendant au moins 12 heures pour provoquer la précipitation du TiO_2 . Le matériau mésoporeux est obtenu après lavage à l'éthanol par Soxhlet pendant 8 heures, afin d'éliminer le tensioactif, puis séchage à l'air.

Une étape de calcination est ensuite réalisée pour cristalliser les murs de la charpente mésoporeuse. Dans le cas d'une calcination dans un four tubulaire classique, le matériau (entre 250 et 500 mg) est dispersé dans un tube en quartz de 1 mètre de long, avant d'être introduit dans le four. Une vitesse de montée en température de 1°C.min⁻¹ sous atmosphère d'azote jusqu'à atteindre une température de 400°C est tout d'abord programmée, puis une calcination sous oxygène pendant une heure est effectuée à 400°C. Dans le cas d'une calcination par induction flash, 100 mg d'échantillon sont étalés dans un creuset en platine et introduits dans un four à induction flash de type Minifuse PHILIPS. Ce four à induction fournit de la chaleur à l'aide d'une bobine électrique entourant la cellule qui contient l'échantillon. La puissance du four à induction peut être réglée en variant le bouton entre 15 et 70, qui sont des valeurs arbitraires de réglage du générateur de chauffage, correspondantes à des températures variant entre 300°C et 700°C, respectivement. La vitesse de chauffage est d'environ 3°C.s⁻¹. Pour atteindre une température entre 300°C et 600°C, les durées de calcination appliquées sont 5, 15 et 30 minutes et se font à l'air. Ces expériences ont été réalisées au laboratoire Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), de l'Institut Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) à l'Université de Haute Alsace.

3.2. Matériaux silicatés mésoporeux

Dans ce travail, les matériaux mésoporeux silicatés ont été synthétisés selon le mécanisme LCT en utilisant le P123. Une masse de 1 g de P123 est dissout, sous agitation, dans une quantité de TMOS, le précurseur de silice, de façon à obtenir un rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique (R') égal à 0,014. Le pH est ajusté à 1,3 à l'aide d'une

solution d'HCl (12M). La concentration massique du tensioactif dans la solution aqueuse est 55%. Le mélange obtenu est immédiatement distillé au moyen d'un évaporateur rotatif afin d'éliminer le méthanol produit au cours de la réaction. Lors de cette étape une mésophase hybride est formée. Cette mésophase hybride est ensuite placée à 80°C pendant 48 heures. Cette étape permet une meilleure condensation de la silice qui présente alors un aspect de verre. Le matériau final est obtenu après lavage à l'éthanol à l'aide d'un Soxhlet pendant 24 heures ou bien par simple lavage à l'eau pendant des durées variables.

4. Modes opératoires

4.1. Elimination du P123 dans l'eau

L'élimination du P123 par l'eau pour obtenir des matériaux mésoporeux a été étudiée à différentes températures. Cette étude a été engagée avec les mésophases hybrides TiO₂ et SiO₂ préparés selon le mécanisme LCT au laboratoire selon les méthodes de préparation décrites dans le §3.1. et 3.2., p. 59.

Le protocole est le suivant : 3 g de la mésophase hybride sont immergés dans 60 mL d'eau distillée, sous agitation continue, à température ambiante, 80°C et 100°C. Les expériences effectuées à 80 et 100°C sont faites dans des ballons mis sous reflux. Des prélèvements sont réalisés à des intervalles de temps réguliers entre 15 minutes et 32 heures. Après filtration, le matériau est rincé à l'eau distillée puis 3 fois à l'acétone et laissé sécher à l'air.

4.2. Evaluation de la stabilité hydrothermale des matériaux TiO₂ mésoporeux

La stabilité hydrothermale des matériaux TiO₂ mésoporeux, préparés comme déjà décrit au §3.1., a été évaluée avant et après calcination. Pour ce faire, une masse de 2,5 g de matériau est placée dans un ballon mis sous reflux à 120°C contenant 50 mL d'eau distillée. Le mélange est agité continuellement pendant 72 heures. Des prélèvements sont réalisés à des intervalles de temps réguliers, entre 15 minutes et 72 heures. Après filtration, le matériau est rincé à l'eau distillée puis 3 fois à l'acétone et laissé pour sécher à l'air.

4.3. Evaluation de l'activité photocatalytique des TiO₂ mésoporeux

L'activité photocatalytique des matériaux TiO₂ a été évaluée en étudiant la réaction de photodégradation du méthylorange par les radicaux libres générés lors de l'irradiation des matériaux par rayonnement UV en solution aqueuse.

4.3.1. Photodégradation du méthylorange

Le méthylorange est une molécule organique composée de deux cycles aromatiques. Cette molécule en solution aqueuse, à pH neutre donne une coloration orange. Le spectre UV de la solution de méthylorange présente deux bandes d'absorption à 270 nm et 464 nm.

Afin d'étudier l'activité photocatalytique des matériaux de TiO_2 , 50 mg de matériaux sont placés dans une cuve cylindrique en quartz de 150 mL contenant 100 mL d'une solution aqueuse à 16 mg.L^{-1} de méthylorange. Avant l'irradiation à la lumière UV, la solution aqueuse contenant le matériau TiO_2 en suspension est agitée à l'abri de la lumière pendant 1 heure, afin d'atteindre l'équilibre adsorption/désorption. La solution mise sous agitation magnétique est irradiée à l'aide d'une lampe UV à mercure à haute pression, qui émet avec une longueur d'onde de 254 nm (Figure II-1). La distance entre la solution et la lampe est de 16 cm. Les échantillons sont ensuite prélevés à différents intervalles de temps réguliers, filtrés et analysés.

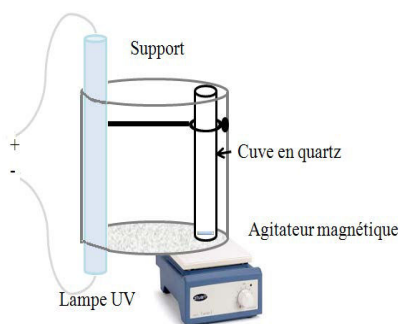


Figure II-1 – Montage de la photocatalyse

4.3.2. Détection des radicaux libres générés par les TiO_2 mésoporeux

La génération des radicaux hydroxyles à partir de l'oxyde de titane mésoporeux a été mise en évidence selon la procédure décrite par Rima *et al.*¹. Selon cette réaction, les radicaux libres générés peuvent être observés indirectement suite à leur réaction avec l'acide 2-thiobarbiturique (TBA), qui conduit à la formation d'un chromogène coloré facilement détectable par spectroscopie UV-Visible. Dans ce travail, l'acide barbiturique a été utilisé à la place de l'acide 2-thiobarbiturique. En chauffant à faible pH, les radicaux hydroxyles réagissent avec le désoxyribose et forment des malonaldéhydes qui réagissent à leur tour avec l'acide barbiturique (BA) pour aboutir à la formation d'un chromogène de couleur rose (Figure II-2). La formation de radicaux libres hydroxyles peut être suivie par UV en mesurant la valeur d'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ (correspondant au chromogène formé).

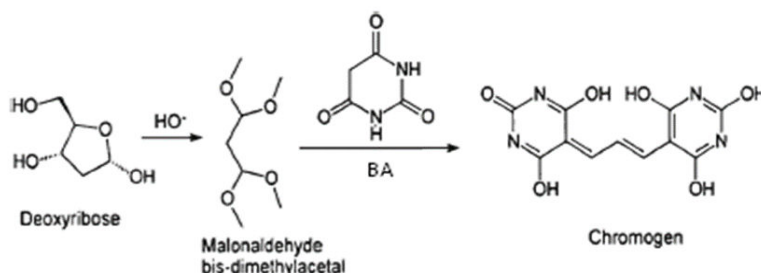


Figure II-2 – Mécanisme proposé par Rima *et al.*¹ de formation du chromogène par réaction des radicaux hydroxyles avec le désoxyribose, puis avec le BA.

Dans le présent travail, 25 mg de TiO_2 sont placés dans une cuve cylindrique en quartz contenant 50 mL de solution de désoxyribose (0,2 mM). La solution est ensuite irradiée par le rayonnement UV tout en étant agitée à l'aide d'un barreau magnétique afin de maintenir une suspension homogène. Un volume de 3 mL de la solution est prélevé régulièrement et filtré pour séparer le matériau du filtrat. Au filtrat on ajoute 3 mL d'une solution de 15 % de BA préparée dans l'acide acétique (1% de BA, w/v). Le mélange est chauffé dans un bain d'huile maintenu à 100°C pendant 15 min. Puis l'échantillon est refroidi et analysé.

5. Techniques de caractérisation utilisées

5.1. Adsorption-désorption d'azote

L'adsorption est un phénomène de surface où des molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant). Le phénomène inverse s'appelle la désorption et a lieu lorsque les molécules se détachent de la surface. L'adsorption du gaz en fonction de sa pression à température constante constitue une isotherme d'adsorption. Une isotherme d'adsorption donne la quantité d'espèces adsorbées en fonction de la pression relative d'équilibre (p/p_0) du gaz dans la gamme de pression comprise entre 0 et la pression de vapeur saturante. Dans cette étude l'azote est choisi comme adsorbat pour la détermination des caractéristiques texturales des matériaux poreux synthétisés. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics TriStar 3000. Les tubes sont plongés dans un Dewar (récipient isolant) contenant de l'azote liquéfié (77K) tout le long de l'expérience.

Avant d'analyser le matériau, un dégazage est nécessaire pour éliminer toute impureté et quantité d'eau restantes à la surface du matériau. Ce dégazage est effectué à température ambiante pour les oxydes de titane, pour ne pas changer leurs propriétés physiques au cours

de cette étape, et à 320°C pendant une nuit avec une montée en température par palier de 80°C pour les matériaux silicatés.

Il existe plusieurs types d'isotherme d'adsorption, lesquels caractérisent la porosité du matériau (non poreux, microporeux, mésoporeux ou macroporeux) selon l'IUPAC². L'isotherme de type I, caractérisée par une saturation rapide de l'adsorbant, malgré une augmentation de la pression, est associée aux matériaux microporeux. Les isothermes de type II et IV présentent un changement de la courbure au début de l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène est associé aux faibles interactions adsorbant/adsorbat. L'isotherme de type II est caractéristique des matériaux macroporeux. L'isotherme de type IV est caractérisée par une rapide augmentation de la quantité d'azote adsorbé aux pressions relatives faibles. On observe un palier de saturation de dimension variable, qui correspond à un phénomène de condensation capillaire. Aux pressions relatives plus élevées, l'augmentation de la quantité d'azote adsorbé correspond à une adsorption de type multimoléculaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'étant pas réversible, une hystérésis est observée, la courbe de désorption est en-dessous de la courbe d'adsorption. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux (Figure II-3).

L'exploitation des données issues de ces isothermes permet d'accéder aux caractéristiques texturales des matériaux analysés. Ces caractéristiques définissent la texture poreuse des solides, qui sont la surface spécifique, la distribution des pores et leur volume. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ces informations. Une d'entre elles est la méthode de Brunauer, Emmet, Teller (BET)³. Elle est établie en supposant que la première couche s'adsorbe sur des sites ayant tous la même énergie et que l'adsorption des couches suivantes est assimilée à une liquéfaction.

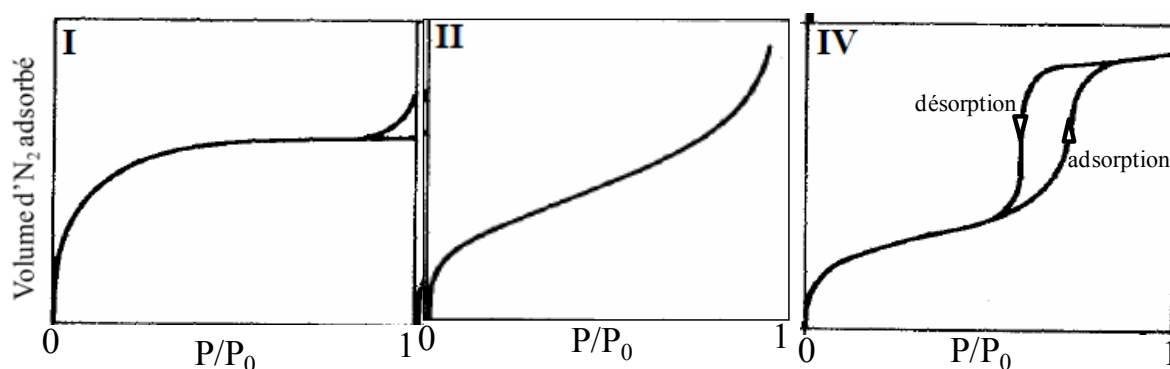


Figure II-3 – Isothermes typiques de type I, II et IV

La surface spécifique est calculée à partir du volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche pour des pressions relatives faibles et de la surface occupée par une molécule d'adsorbat selon la relation suivante.

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{V_{\text{mol}}} N_A \sigma$$

avec ζ : aire occupée par une molécule d'adsorbat ($\zeta = 0,162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77K)

V_{mol} : volume molaire du gaz (22,4 L/mol)

N_A : nombre d'Avogadro

L'équation BET (Brunauer, Emmett, Teller) permet d'obtenir le volume nécessaire pour former une monocouche³.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) p}{V_m C p_0}$$

avec V : volume adsorbé à la pression p

V_m : volume nécessaire pour former une monocouche

p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat

C : constante BET

La distribution de la taille des pores et le volume poreux sont obtenus par la méthode BJH (Barrett, Jayne, Halenda)⁴. Le principe de la méthode BJH repose sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé. Le phénomène de condensation capillaire, apparaissant dans les mésopores, est la base de cette théorie, laquelle est liée à la loi de Kelvin qui associe la pression p (pression à laquelle a lieu la condensation) au rayon de courbure du ménisque du liquide formé selon l'équation suivante.

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{\gamma V_m}{(r_p - t)RT}$$

Avec γ la tension superficielle à la température T , r_p le rayon du pore et t l'épaisseur d'une couche adsorbée.

Cette méthode permet de calculer la quantité de gaz adsorbé dans un intervalle de pression défini. Le rayon poreux étant lié à la pression relative, il est possible de connaître le volume cumulé sur l'ensemble des intervalles en fonction du rayon poreux, qui par dérivation donne la distribution de la taille des pores. Cependant, cette méthode sous-estime la taille des pores d'environ 20%⁵. Si on n'a pas de retard à la désorption, on peut supposer que l'équilibre liquide/gaz est atteint aussi bien sur la branche de désorption que sur la branche d'adsorption (hystérèse type H1 par exemple). On peut choisir indifféremment l'une ou l'autre pour le calcul BJH.

Dans notre étude, étant donné que la plupart des hystérèses obtenues sont de type H1, nous prenons la taille de pores et le volume poreux cumulé calculés par BJH sur la branche d'adsorption, dans une gamme de diamètre de pores entre 1,7 et 50 nm.

5.2. Diffraction et diffusion des rayons X

5.2.1. Diffraction des rayons X aux grands angles (DRX)

La diffraction des rayons X aux grands angles a été utilisée pour déterminer les structures cristallographiques des matériaux, et les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2) de l'Institut Jean Barriol à l'Université de Lorraine, Nancy. Toutes les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisées à température ambiante avec un diffractomètre X'Pert PRO de PANalytical équipé d'un détecteur X'Celerator. La longueur d'onde utilisée est $\lambda_{\text{cuivre}} = 1,54 \text{ \AA}$ en configuration $K\alpha_1$, la radiation $K\alpha_2$ est éliminée à l'aide d'un monochromateur Ge(111). Les mesures ont été réalisées en mode réflexion utilisant un porte-échantillon tournant (spinner). Le pas de mesure a été gardé constant à $0,017^\circ$ en 2θ . Les matériaux, sous forme de poudre sèche, ont été déposés sur un porte-échantillon de 16 mm de diamètre et de 1 à 2 mm de profondeur.

L'objet diffractant dont le cristal est composé d'un domaine cohérent, sa taille L ainsi que sa forme dépendent du matériau et de sa qualité cristalline. La loi de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction selon l'équation suivante :

$$D = \frac{0,9\lambda}{L \cos \theta}$$

Avec D la taille du domaine cohérent cristallin, L la largeur intégrale des raies de diffraction, λ la longueur d'onde incidente, et θ est la demi-angle de diffraction.

La quantification de la phase anatase par DRX dans les échantillons TiO_2 mésoporeux calcinés, a été effectuée à l'institut IS2M à Mulhouse (Université de Haute Alsace) au sein de l'équipe MPC. Les expériences DRX ont été effectuées à température ambiante avec un diffractomètre X'Pert PRO de PANalytical, à la longueur d'onde $\lambda_{\text{cuivre}} = 1,5418 \text{ \AA}$, équipé d'un détecteur X'Celerator (scanning $2,12^\circ$). Les mesures ont été effectuées en mode réflexion en utilisant un porte-échantillon tournant (spinner, 1). Le pas de mesure est de $0,017^\circ$ en 2θ et la durée d'un pas est de 50 secondes. Afin de diminuer le temps d'acquisition, sans perdre en intensité de signal et pour atténuer des éventuelles erreurs d'homogénéisation des échantillons, des fentes de divergence variables avec une largeur irradiée de 9 mm ont été utilisées. Aucune fente anti-diffusion n'a été ajoutée. Les échantillons ont été préparés dans des porte-échantillons de 16 mm de diamètre où le remplissage se fait à l'arrière.

Les analyses de Diffraction de Rayons X en températures ont été réalisées à Mulhouse, avec un appareil X'Pert Pro de marque PANalytical équipé d'une chambre haute température HTK 1200 d'Anton Paar. Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur de Johansson ($\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X'Celerator (scanning $2,12^\circ$). Les échantillons ont été compactés dans un porte-échantillon en alumine de 16 mm de diamètre et 0,8 mm de profondeur. Le pas d'enregistrement du diffractogramme a été de $0,017^\circ$ en 2θ et pendant 220 secondes.

Les enregistrements ont été effectués sous air à différentes températures. La température a été augmentée de 25°C à 200°C avec une vitesse de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Après un temps de stabilisation de 15 minutes à 200°C , l'enregistrement qui dure 2 heures a été effectué. Ensuite la température est augmentée à 350°C à la même vitesse ($5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) et un enregistrement est à nouveau effectué en respectant le temps de stabilisation de 15 minutes. Enfin la température est augmentée à 950°C , toujours à la même vitesse, et tous les 50°C un enregistrement est effectué en prenant soin de respect du temps de stabilisation de 15 minutes.

5.2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS - Small Angle X-ray Scattering) a été utilisée dans ce travail pour déterminer la structure des cristaux liquides et des matériaux mésoporeux.

Le principe de la diffusion des rayons X aux petits angles est basé sur la loi de Bragg. Le faisceau des rayons X diffracté sur les différents plans de la structure conduit à l'observation de pics de Bragg caractéristiques de la géométrie du système. Les différents plans sont espacés d'une distance appelée distance de répétition (Figure II-4).

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance de répétition ou bien distance de Bragg; θ est le demi-angle de diffusion ; n est l'ordre de réflexion et λ représente la longueur d'onde des rayons X.

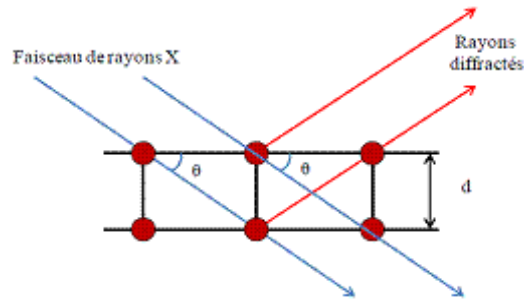


Figure II-4 – Schéma illustrant la loi de Bragg

La structure du système étudié est déterminée à partir des rapports entre les distances de répétition. D'après la loi de Bragg, plus la distance de répétition est grande, plus l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau direct est petit. Les matériaux étudiés présentent des distances de répétition de l'ordre de plusieurs nanomètres et ces angles de diffraction sont donc petits.

Le montage du laboratoire est un appareil Anton Paar SAXSess mc² (Figure II-5). Il est constitué par :

- un générateur de rayons X équipé d'un tube PANalytical, $\lambda_{Cu \text{ K}\alpha} = 0,1542 \text{ nm}$ et il fonctionne à 40 kV et 50 mA. Les raies $K\beta$ sont absorbées par un filtre de nickel.
- un miroir pour rendre le faisceau incident monochromatique et le focaliser
- un bloc de collimation
- une chambre de mesure sous vide équipée d'un contrôleur de température à effet Peltier où est introduite la cellule contenant l'échantillon retenu entre deux feuilles de Kapton®,
- une caméra CCD (charged-couple device). La distance échantillon – détecteur est de 309 mm, dans un domaine de vecteur d'onde (q) entre 0,09 et 5 nm⁻¹. Le vecteur d'onde q est défini par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda_{Cu}}$$

où 2θ est l'angle de diffusion et λ_{Cu} est la longueur d'onde de cuivre égale à 0,1542 nm.

Lorsque les cristaux liquides et les matériaux mésoporeux présentent une organisation hexagonale, les rapports entre les raies de diffraction sont les suivants : 1 ; $\sqrt{3}$; 2 ; $\sqrt{7}$.

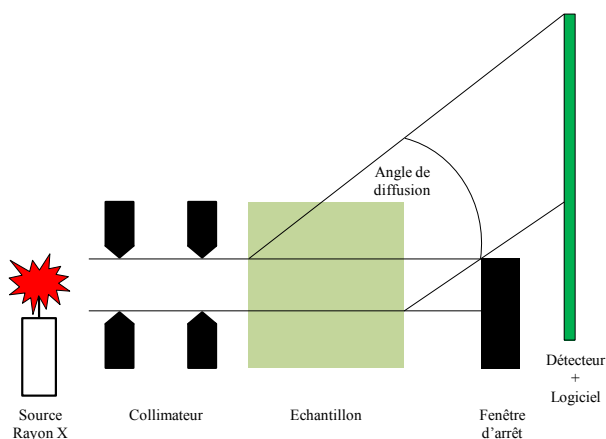


Figure II-5 - Montage SAXS

Le paramètre de maille, appelé a_0 , est calculé à partir de la distance de répétition donnée par la première raie selon la relation suivante.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

En ce qui concerne les matériaux mésoporeux l'épaisseur des murs est un paramètre structural important caractérisant leur robustesse et leur fragilité. Cette épaisseur est calculée en soustrayant la taille des pores, obtenue par adsorption-désorption d'azote, et le paramètre de maille a_0 .

5.3. Microscopie électronique

La microscopie électronique a été utilisée en complément de la diffusion des rayons X aux petits angles et de DRX afin d'observer la structure, la cristallographie et la morphologie des matériaux.

5.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet l'observation d'un arrangement local des pores du matériau et ne peut donc pas se substituer à la DRX qui donne une vue globale de la structure du composé. L'image provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accéléré par une forte tension à travers l'échantillon.

Les échantillons sont préparés en les dispersant dans l'éthanol sous ultrasons puis quelques gouttes sont déposées sur la plaque d'analyse. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à 10^5 volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. Celui-ci nous renseigne sur la structure cristalline du composé grâce aux propriétés de diffraction des électrons et du contraste qui dépend du numéro atomique de l'élément. Toutes les expériences ont été réalisées sur un

Philips/FEI CM200 à 200 KeV couplé à une Microsonde JEOL FEG JXA 8500 F, à l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine, Nancy.

5.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 keV) d'électrons sur l'échantillon. Ce faisceau peut balayer suivant deux directions la surface de l'objet. Le signal détecté est transmis à un écran vidéo, dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par le dépôt d'une mince couche d'or. Les expériences ont été réalisées sur un microscope HITACHI S-2500 utilisé à 10 keV au Service Commun de Microanalyse de l'Université de Lorraine, Faculté des Sciences à Nancy.

5.4. Méthodes spectroscopiques

5.4.1. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron est une méthode à la fois quantitative et qualitative d'analyse de surface des matériaux, fondée sur l'émission d'électrons sous irradiation de rayonnement X monochromatique photoélectrique (source Al K α à 1486,6 eV). La mesure de l'énergie cinétique (E_C) du photoélectron permet de connaître l'énergie de l'orbitale d'où l'électron a été émis et donne accès à l'environnement chimique des atomes, dont l'électron a été arraché. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison et correspond à l'énergie de liaison (E_L), le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. L'énergie de liaison est calculée selon la relation : $E_L = E_{\text{photon X}} - E_C$. L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les raies XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est déduite des petits déplacements de la bande XPS correspondant à la variation d'énergie entre les couches de valence.

Le photoélectron éjecté lors de l'interaction de photons d'énergie suffisante avec la matière, pénètre dans un analyseur hémisphérique par l'intermédiaire d'un dispositif de focalisation électrostatique. Ce photoélectron est ensuite soumis à un champ électrostatique à l'intérieur de l'analyseur hémisphérique, dans lequel un vide poussé est effectué. L'appareil utilisé est un Kratos ULTRA AXIS 320, qui appartient au LCPME à Nancy. Tous les spectres ont été enregistrés à un angle de 90° entre l'analyseur et la surface de l'échantillon (700 mm²). La soustraction de la ligne de base se fait grâce à une fonction de type Shirley et les énergies de liaisons des niveaux O(1s), Ti(2p), Zn(2p) et W(4d et 4f) ont été référencées par rapport au

niveau C(1s) situé à 284,6 eV, qui correspond généralement à la contamination du carbone en surface.

5.4.2. Spectroscopie de l'électron Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par des rayons X ou des électrons de forte énergie, un électron est extrait d'une couche atomique interne, laissant une place vacante, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir, ce qui cause une production d'énergie. Cette énergie peut, soit causer l'émission d'un photon X : fluorescence X, soit être absorbée par un électron qui sera éjecté de l'atome (électron Auger, effet photoélectrique). L'énergie des électrons permet de déterminer la nature chimique des atomes. Les électrons Auger ayant une faible énergie, seuls ceux provenant des premières couches atomiques sortent de l'échantillon, c'est donc une méthode d'analyse de surface. Pour la même raison, il faut travailler en vide poussé. Par ailleurs, ce sont les éléments légers (faible numéro atomique, Z) qui produisent le plus d'électrons Auger, les atomes lourds (Z élevé) produisant surtout des photons X. En prenant par exemple le cas où un électron est sur la couche électronique K d'énergie E_K , après son éjection, un autre électron présent sur la couche L, d'énergie E_L descend sur la couche K en émettant un photon de fluorescence. Ce photon va aller frapper un électron sur la couche M, d'énergie E_M , qui va quitter l'atome (c'est l'électron Auger).

L'électron Auger est désigné avec la notation des rayons X, par exemple $KL_1L_{2,3}$. La première lettre (K) est le nom de la couche sur laquelle le premier « trou » est produit, la deuxième lettre indique la couche de l'électron remplaçant (L_1 : 2s) et la troisième lettre désigne la couche depuis laquelle l'électron Auger est expulsé ($L_{2,3}$: 2p).

5.4.3. Spectroscopie par Dispersion d'Energie des photons X (EDX)

Suite à l'interaction d'un faisceau d'électron avec la matière une ionisation des électrons des niveaux électroniques profonds émet des diffusions inélastiques, qui à leur tour donnent lieu à de forts transferts d'énergie. Ces transferts d'énergie proviennent de la génération, soit de photons X, soit de l'expulsion des électrons Auger. La base de l'analyse X (EDX) est l'exploitation des signaux des rayons X émis lors des diffusions inélastiques avec transfert important d'énergie. En principe, lorsqu'un électron est éjecté d'un niveau électronique du cœur, une désexcitation est réalisée par arrivée d'un électron d'un niveau supérieur (Figure II-6). Suivant le niveau de l'électron éjecté et celui de l'électron remplaçant, différentes raies sont émises. Les raies caractéristiques ainsi produites se superposent au spectre du rayonnement continu.

Les photons émis sont désignés par la lettre de la couche sur laquelle le « trou » a été produit et une lettre grecque α , β , γ indique l'origine de l'électron remplaçant (α : couche immédiatement supérieure, β : couche suivante, etc.)

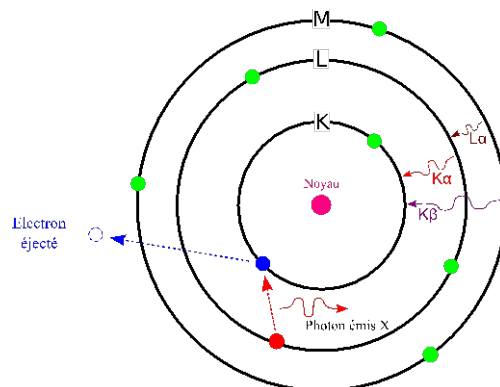


Figure II-6 – Principe de l'EDX.

5.4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse qui permet d'identifier les groupements chimiques des composés. Le principe de l'analyse est basé sur la vibration des liaisons inter-atomiques sous l'action d'un rayonnement infrarouge. Chaque groupement vibre à sa propre longueur d'onde et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. Les longueurs d'onde d'absorption dépendent de la liaison et du milieu environnant.

Nous avons enregistré les spectres IRTF des oxydes de titane et des silices, afin de contrôler la présence éventuelle du tensioactif dans les pores avant ou après son élimination par différentes techniques.

Les spectres infrarouge ont été collectés sur un équipement Harrick DRA-2CI et la cellule est de type Harrick HVC-DRP du Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) à Nancy. Avant l'analyse, les matériaux ont été dispersés dans une matrice de KBr utilisée comme référence (5% en masse). Les spectres sont enregistrés, sous un vide poussé de 10^{-4} torr afin d'assurer une élimination totale de la quantité d'eau adsorbée à la surface du matériau. Pour les échantillons TiO_2 non calcinés, les spectres sont enregistrés après une-demie heure de vide à température ambiante. Les spectres effectués pour les échantillons silicatés ont été enregistrés après une montée en température à 80°C maintenue pendant 10 minutes sous 10^{-4} torr. Les analyses sont faites en mode réflexion diffuse avec une résolution spectrale fixée à 4 cm^{-1} et le nombre de scans est de 100, le temps total d'acquisition étant de 1 minute. Les spectres sont présentés en mode pseudo-absorbance

$[-\log(R)]$ où R est la réflectance de l'échantillon (R_e) par rapport à celle de la référence (KBr) (R_r) ($R = R_e/R_r$).

5.4.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructrice basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement, suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre le photon exciteur et le photon diffusé correspond à la fréquence propre de vibration d'une fonction chimique, qui est à l'origine de la diffusion. Il est par conséquent possible de déterminer la nature chimique de l'échantillon. Dans ce travail, cette technique permet de caractériser la phase cristalline du dioxyde de titane et d'observer la présence d'éventuelles traces de tensioactif après son élimination.

Les spectres Raman ont été enregistrés en mode triple soustractif avec un spectromètre de modèle Jobin-Yvon Raman T64000 à détecteur CCD multi-canaux refroidi à l'azote liquide au LCPME. La source d'excitation est un laser Argon (514,5 nm) de puissance environ 10 mW. Le signal de diffusion Raman est détecté à 180° via un microscope confocal équipé d'un objectif $\times 50$ d'ouverture numérique 0,5 sur une surface de $3 \mu\text{m}^2$. Avec une telle configuration, la résolution spectrale est de 3 cm^{-1} et une précision du nombre d'onde est supérieure à 1 cm^{-1} .

5.4.6. Réflectance diffuse par spectroscopie UV-Visible

La réflexion diffuse correspond au phénomène de diffusion de lumière incidente focalisée sur un matériau constitué de fines particules. Elle peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire. En réflexion diffuse, le faisceau UV-Vis est dirigé vers une coupelle contenant le mélange échantillon-matrice transparente (KBr par exemple). La radiation UV-Vis interagit avec les particules en entraînant un phénomène de diffusion à travers l'échantillon au cours du trajet du faisceau. Un miroir collecte cette énergie diffusée vers le détecteur du spectromètre. Le signal est alors exprimé en % de réflexion par rapport au « 100% de réflexion » obtenu avec un échantillon « blanc » considéré comme réfléchissant à 100%. Sur des échantillons de surface non homogène ou rugueuse ou bien des poudres, il s'agit bien de réflexion « diffuse ». Les solides monolithiques peuvent être analysés à condition qu'une surface plane soit disponible, de façon à obtenir le spectre de réflectance de l'échantillon et que le matériau puisse être placé à l'intérieur de la chambre d'analyse.

Dans ce travail, les spectres de réflectance diffuse ont été enregistrés sur des échantillons de TiO₂ mésoporeux, entre 200 et 600 nm par incrément de 1 nm avec une sphère d'intégration adapté au spectrophotomètre de type Cary 5G UV-Vis-NIR qui appartient au laboratoire LCPME de l'Université de Lorraine à Nancy.

La réflectance diffuse est caractérisée par une distribution angulaire indépendante de l'angle d'incidence, en particulier dans le cas des solides, qui sont sous forme de poudre. Selon Schuster-Kubelka-Munk (SKM) la réflectance diffuse d'une couche infiniment fine R_{∞} est reliée au coefficient d'absorption K et au coefficient de diffusion S par la relation suivante⁶.

$$K/S = F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Où $F(R_{\infty})$ est la fonction de SKM.

La fonction $F(R_{\infty})$ étant dépendante du rapport K/S , mais ne dépend pas des valeurs K et S pris individuellement. Le coefficient de diffusion S est indépendant de la longueur d'onde incidente, ce qui fait que la fonction SKM reflète la tendance du coefficient d'absorption K .

La théorie de Kubelka-Munk⁷ considère que la fonction $F(R_{\infty})$ est une fonction de $\alpha(h\nu)$, qui représente le coefficient d'absorbance de l'échantillon. Ainsi la courbe $(F(R_{\infty}) h\nu)^{1/n}$ en fonction de $h\nu$ peut être utilisée pour déterminer l'énergie band gap (E_{bg}) des oxydes semiconducteurs sous forme de poudre. Avec h la constante de Planck (6.62×10^{-34} J.s), E_{bg} l'énergie de la bandgap (eV), et ν la fréquence du rayonnement lumineux (s^{-1}).

Dans ce travail, cette technique est utilisée pour déterminer l' E_{bg} des matériaux du TiO₂ pur et dopé. Le TiO₂ est un semiconducteur à transition directe, la valeur de $n=2$. Par conséquent le tracé de la courbe $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, permet par extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des x pour $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}=0$ d'obtenir une bonne approximation des énergies de bande interdite directe des échantillons. Le spectre d'absorption d'UV-Vis et le spectre du bandgap sont donnés comme exemple sur les Figure II-7a et b, respectivement, d'un matériau TiO₂ mésoporeux. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ avec l'axe des x (énergie de photon) pour $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}=0$ donne une énergie bandgap de ~ 3 eV.

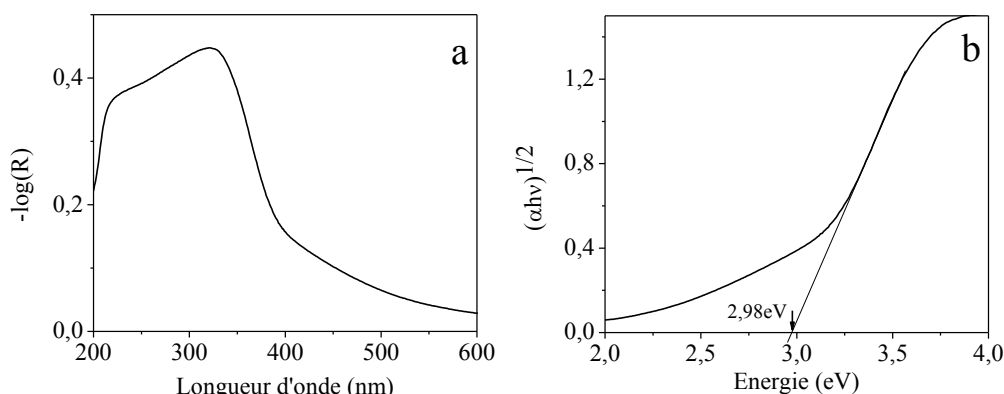


Figure II-7 – Evolution du spectre d'absorbance (a) et du bandgap (b) pour le TiO₂ mésoporeux.

5.4.7. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible (UV-Vis) est une méthode spectroscopique basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde située dans le domaine de l'UV ou bien dans le visible. Les orbitales moléculaires de transition $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, contiennent des groupements chromophores qui conduisent à des bandes d'absorption dans le domaine UV-Vis. Ainsi cette molécule est capable d'absorber un rayonnement dont la longueur d'onde (λ) est comprise entre 200 nm et 800 nm et peut être identifiable et éventuellement quantifiable par spectroscopie UV-Vis.

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer les concentrations de méthylorange restant en solution, au cours de sa photodégradation chimique par l'oxyde de titane mésoporeux. La solution du méthylorange (MeO) présente deux bandes d'absorption à 270 nm et 464 nm. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm de largeur et de 3 mL de capacité volumique. Un spectrophotomètre UV-visible de type Cary 3E UV-Vis spectrophotometer, initialement calibré, selon la loi de Beer-Lambert a été utilisé.

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

où A est l'absorbance ($A = \log(I_0/I)$), I_0 est l'intensité de la lumière incidente, et I est l'intensité transmise), T est la transmittance ($T = I/I_0$), l est la distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm), C est la concentration des espèces absorbantes (mol.L^{-1}), et ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Pour estimer la concentration du méthylorange en solution à partir de l'absorbance, une droite d'étalonnage a été au préalable établie avec des solutions de MeO de concentrations connues. La valeur de l'absorbance est prise à $\lambda = 464$ nm (Figure II-8). L'équation de la droite d'étalonnage du MeO est la suivante.

$$A_{(464\text{nm})} = 0,074[\text{MeO}] - 0,01$$

où A est l'absorbance du MeO à $\lambda_{\max}=464$ nm, et $[MeO]$ est la concentration du MeO en solution exprimée en $mg.L^{-1}$.

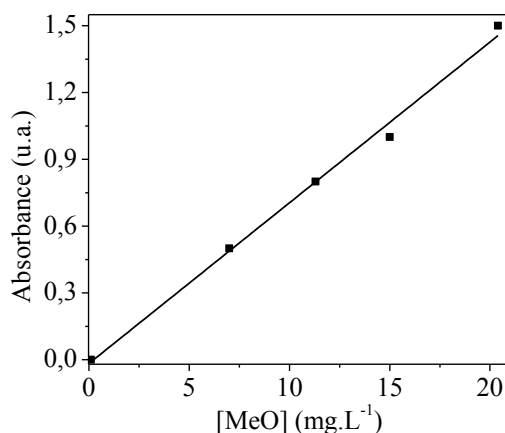


Figure II-8 – Droite d'étalonnage du méthylorange mesurée à $\lambda_{\max}=464$ nm.

5.5. Analyse thermogravimétrie (ATG) et thermique différentielle (ATD)

La thermogravimétrie est une technique qui mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température contrôlée, sous atmosphère également contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques différentielles. L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation de température contrôlée, sous atmosphère également contrôlée. Avec la méthode ATD toute transformation est détectable quel que soit le matériau examiné.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été faites dans l'équipe Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux (SIRCM) à l'institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy. Toutes les analyses ont été effectuées avec un appareil de type Setaram TGA92 en utilisant des creusets en aluminium. Une masse de 10 à 20 mg d'échantillon sous forme de poudre est pesée pour l'analyse. Les mesures ont été enregistrées sous un flux d'air sec en augmentant la température de 30 à 130°C avec une vitesse de 5°C.min⁻¹. A 130°C un palier d'une heure, puis une montée de la température de 130°C jusqu'à 1100°C à la vitesse 5°C.min⁻¹ est appliquée. Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles des matériaux TiO₂ ont été effectués aux différentes étapes de synthèse. Les pourcentages de

molécules organiques présentes dans les échantillons analysés ainsi que les quantités d'OH de surface ont été calculés.

5.6. Analyse du carbone organique total (COT)

L'analyse du carbone organique total est une méthode analytique qui permet de quantifier les molécules organiques contenues dans des échantillons sous forme solides ou liquides. Le carbone organique total (COT) dans les échantillons prélevés au cours des réactions photocatalytiques, a été déterminé en utilisant un appareil de type Shimadzu carbon analyzer (TOC-5000A), du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), à l'ENSIC Université de Lorraine Nancy. Les échantillons sont collectés dans un dispositif d'introduction. L'introduction des échantillons se fait par injection automatique à l'aide d'une microsiringue. Les échantillons sont ensuite transférés dans un four de combustion à haute température. A 680°C, le carbone organique des échantillons est converti en dioxyde de carbone CO₂. Le CO₂ est mesuré à l'aide d'un Détecteur Infra Rouge Non dispersif (NDIR). Le calcul de la concentration se fait à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

6. Références bibliographiques

1. J. Rima and K. Assaker, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2012, **19**, 2038–43.
2. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603–619.
3. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
4. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373–380.
5. A. Galarneau, D. Desplantier, R. Dutartre, and F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 297–308.
6. S. D. Jackson and J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis, Volume 1*, John Wiley & Sons, 2009.
7. P. Kubelka and F. Munk. *Zeit. Für Tekn. Physik*, 1931, **12**, 593.

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation des oxydes de titane mésoporeux

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des oxydes de titane mésoporeux

Suite au travail réalisé au laboratoire par Kévin Zimny sur la synthèse des matériaux TiO_2 mésoporeux structurés, nous avons caractérisé en détail ces oxydes de titane et en particulier une étude approfondie relative à l'élimination de l'amphiphile a été conduite. Plusieurs méthodes ont été explorées et la comparaison des propriétés texturales et structurales des matériaux suite à la libération de la porosité par utilisation de l'eau et par induction flash a été examinée.

Finalement, une étude de la stabilité hydrothermale des matériaux TiO_2 mésoporeux, avant et après calcination, sera développée.

1. Influence de la méthode d'élimination de P123 sur les propriétés du TiO₂ mésoporeux

D'après la méthode mise au point au laboratoire les oxydes de titane mésoporeux organisés sont préparés à partir de la phase cristal liquide hexagonale du copolymère à bloc. Les détails de la synthèse sont présentés dans le Chapitre II, p. 59¹. L'étape d'élimination de l'amphiphile influence les caractéristiques du matériau. Afin d'optimiser les propriétés texturales et structurales, plusieurs méthodes d'élimination du P123 à partir de la mésophase hybride ont été mises en œuvre.

1.1. Extraction à l'éthanol suivie d'une calcination

Le copolymère à bloc P123 qui est emprisonné dans les mésophases hybrides a été éliminé par lavage à l'éthanol, à l'aide d'un dispositif Soxhlet, pendant 8 heures. Les matériaux mésoporeux ainsi obtenus sont constitués de TiO₂ amorphe. La cristallisation de l'oxyde de titane a été réalisée par calcination. Elle est effectuée sous flux d'azote avec une vitesse de chauffage de 1 °C.min⁻¹ pour atteindre 400 °C, et un flux d'oxygène est ensuite maintenu pendant une heure.

L'influence de la température de calcination sur l'organisation et sur la cristallisation du matériau a montré qu'au-delà de 450 °C la structure hexagonale du matériau se détériore et que l'anatase se forme à partir de 350 °C^{1,2}.

1.1.1. Propriétés structurales et texturales des TiO₂ extraits à l'éthanol puis calcinés

La mésophase hybride et les matériaux TiO₂ mésoporeux après extraction à l'éthanol et calcination ont été examinés. Les diffractogrammes SAXS sont montrés sur la Figure III-1, présentent tous 3 réflexions dont les positions relatives sont 1, $\sqrt{3}$ et 2, attribuées aux plans (100), (110) et (200) et caractéristiques d'une organisation hexagonale.

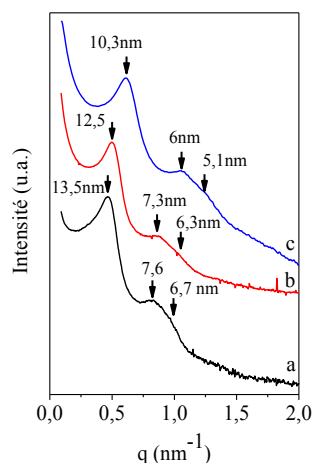


Figure III-1 – Diffractogrammes SAXS de la mésophase hybride (a), du matériau TiO₂ mésoporeux obtenu après extraction à l'éthanol (b) et du matériau calciné à 400°C (c).

Le paramètre de maille $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ de la mésophase hybride vaut 15,5 nm. On constate une diminution de a_0 qui passe de 15,5 nm à 14,4 nm lorsque le matériau TiO_2 est extrait à l'aide de l'éthanol. Cette diminution correspond à une contraction du réseau de 7,1 %. Après calcination à 400°C le paramètre de maille (a_0) diminue encore en passant de 14,4 nm à 11,9 nm, provoquant ainsi une contraction plus importante (23%) que celle induite par l'extraction. Des analyses d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur les 3 échantillons. Comme attendu, la mésophase hybride de départ ne présente pas d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote puisque cet échantillon est non poreux, les molécules de tensioactif étant dans les canaux. La Figure III-2A montre que les matériaux TiO_2 , obtenus après extraction à l'éthanol et après calcination, présentent des isothermes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux selon la classification IUPAC³. Le volume adsorbé d'azote diminue après calcination du matériau. Les valeurs de surface spécifique et du volume poreux passent de 330 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ à 198 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et de 0,49 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ à 0,40 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement, lorsque le matériau extrait est calciné. Par comparaison avec le matériau extrait à l'éthanol, le diamètre des pores du matériau calciné diminue de 8,8 nm à 7,7 nm. Ces résultats confirment que la calcination contracte le réseau poreux du matériau.

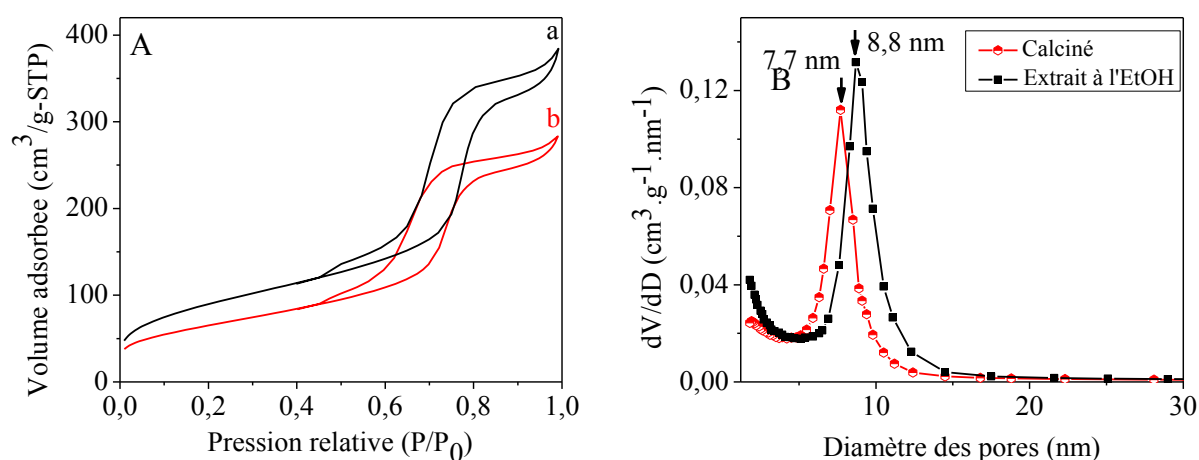


Figure III-2 – Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et de la distribution du diamètre des pores (B), pour le matériau TiO_2 mésoporeux extrait à l'éthanol (a) et calciné à 400°C (b).

1.1.2. Efficacité de l'élimination du tensioactif par extraction à l'éthanol

Des spectres Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et des analyses thermogravimétriques ont été réalisés afin d'examiner l'efficacité de la méthode d'extraction du tensioactif.

Les spectres IRTF des matériaux TiO_2 ont été enregistrés entre 2000 et 4000 cm^{-1} (Figure III-3). Le spectre IRTF de la mésophase hybride présente une bande intense dans la zone caractéristique correspondant au mode d'élongation des liaisons C-H, entre 2800 et 3000 cm^{-1} , attribué à la présence des molécules du P123 dans l'échantillon. La bande large et intense située vers 3200 cm^{-1} est caractéristique des OH liés. Après extraction du P123 à l'aide de l'éthanol les bandes attribuées au mode d'élongation de la liaison C-H du tensioactif P123 sont toujours observées, car des tensioactifs résiduels sont encore présents dans les pores. A 3666 cm^{-1} la bande caractéristique des OH libres est observée, tandis que la bande large située à 3243 cm^{-1} est attribuée aux groupements OH liés. Par contre, après calcination les bandes d'élongation de la liaison C-H deviennent très faibles. Ce résultat indique que la calcination a été efficace et que le tensioactif a été éliminé en grande partie. Les bandes caractéristiques des liaisons Ti-OH liés et des OH libres de surface sont toujours présents sur les spectres du TiO_2 calciné.

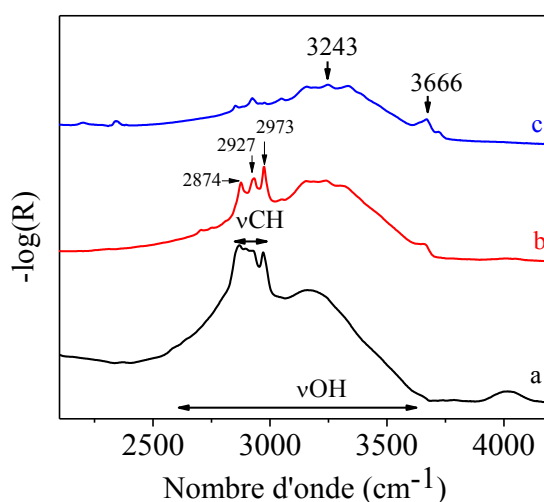


Figure III-3 – Spectres d'infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) de la mésophase hybride (a), du matériau TiO_2 mésoporeux extrait à l'éthanol (b) et du TiO_2 mésoporeux calciné à 400°C (c).

Afin d'estimer le pourcentage du tensioactif restant dans les pores du matériau après extraction à l'éthanol et après calcination à 400 °C, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées entre 20 et 1100 °C. Une perte de masse de l'ordre de 7% est observée, entre 20 et 130 °C, sur les courbes ATG (Figure III-4A). Cette perte de masse est accompagnée d'un effet endothermique, observé sur les courbes DTG, et qui peut être attribué à la désorption des molécules d'eau physisorbée à la surface des matériaux (Figure III-4B). Au-delà de 300 °C, nous pouvons considérer que l'eau physisorbée à la surface ainsi que les matières organiques sont déjà éliminées et les nouvelles pertes de masse qui sont attribuées, cette fois, à l'oxydation et à la décomposition de la matrice inorganique sont accompagnées encore d'un

effet endothermique. L'efficacité de l'extraction peut être évaluée, dans la gamme de 130 à 300°C, par le rapport des pertes de masse relativement à la mésophase hybride (Δm_a) pour le TiO_2 après extraction à l'éthanol (Δm_b) et après calcination (Δm_c) (Figure III-4A). On considère ainsi que dans la mésophase hybride on a 100% de P123. Nous déterminons de cette façon que 55 et 8,7% du P123 reste dans les mésopores respectivement après 8 heures d'extraction à l'éthanol et après calcination. Au-delà de 450°C la perte de masse est due à la déshydroxylation de la surface, suite à la condensation du Ti-OH^4 . La perte dans cette gamme est importante pour la mésophase hybride et le TiO_2 extrait à l'éthanol, tandis qu'elle est faible sur la courbe ATG du TiO_2 calciné. Ce phénomène est expliqué par une condensation des Ti-OH de surface lors de l'étape de calcination.

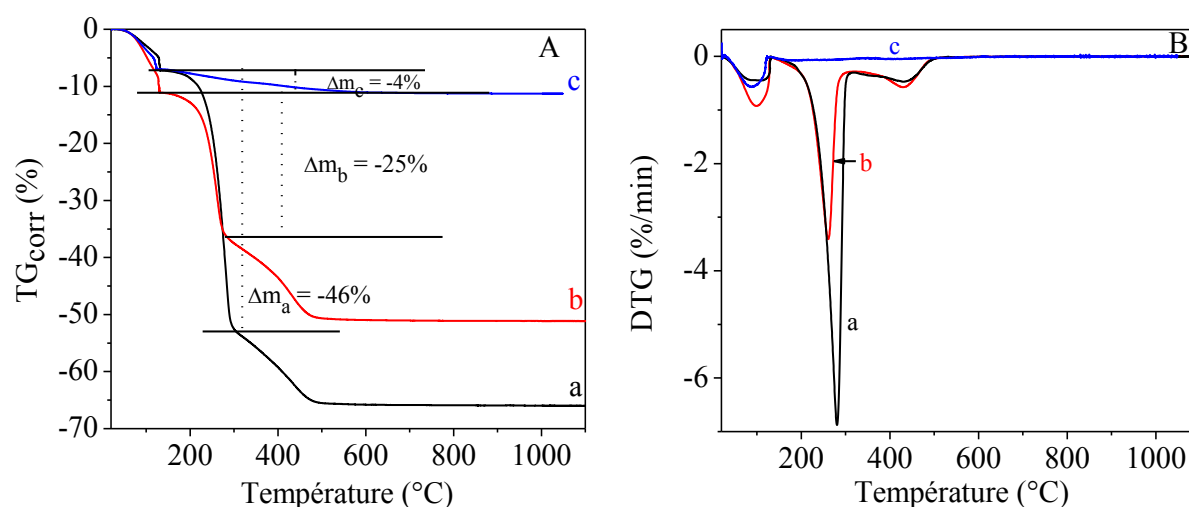


Figure III-4 – Analyses thermogravimétriques ATG (A) et DTG (B) de la mésophase hybride (a), du TiO_2 mésoporeux extrait à l'éthanol (b) et du matériau TiO_2 mésoporeux calciné (c).

1.1.3. Caractéristiques cristallographiques des matériaux après extraction à l'éthanol puis calcination

Dans le but d'examiner les caractéristiques cristallographiques des matériaux obtenus après élimination du tensioactif, des analyses de diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées. La Figure III-5 présente les diffractogrammes DRX enregistrés, pour des valeurs de 2θ entre 10 et 60°, pour les matériaux TiO_2 , extraits à l'éthanol et ceux calcinés à 400°C. Après extraction à l'éthanol le TiO_2 ne montre aucune raie caractéristique d'une phase cristallographique. Seules des bandes larges qui peuvent être attribuées au matériau amorphe sont observées. Par contre, avec le TiO_2 calciné à 400°C une série de raies pour des valeurs de 2θ égales à 25,4 ; 37,8 ; 48 ; 54,7° sont observées et sont caractéristiques de la phase cristallographique anatase. Ces raies correspondent aux réflexions (101), (004), (200), (105).

Toutefois, les raies sont larges et mal résolues car l'anatase est en cours de cristallisation, ce qui a pu être confirmé par spectroscopie Raman.

Les spectres Raman des matériaux TiO_2 extraits et calcinés sont présentés sur la Figure III-6. Après extraction à l'éthanol le matériau ne présente aucune vibration caractéristique de la phase anatase, ce qui confirme que le TiO_2 n'est pas cristallin. En revanche, le TiO_2 calciné présente des bandes Raman à 147, 198, 398, 511, 637 cm^{-1} et ces bandes sont attribuées respectivement aux modes $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, B_{1g} , A_{1g} et B_{1g} et $E_{g(3)}$ de la phase anatase du TiO_2 ^{5,6}.

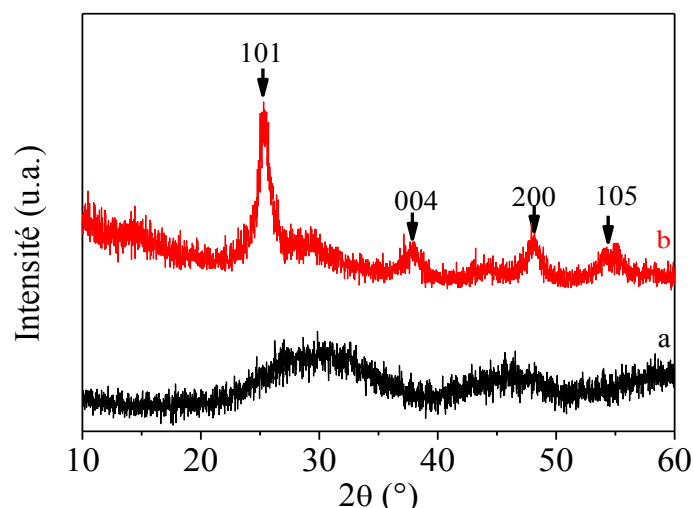


Figure III-5 – Diffractogrammes rayons X des matériaux TiO_2 après extraction à l'éthanol (a) et calcination à 400°C (b).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en DRX. Par comparaison, le spectre Raman du TiO_2 anatase commercial présente les mêmes bandes que le TiO_2 calciné, lesquelles sont plus fines. Ce résultat confirme que le TiO_2 mésoporeux calciné à 400°C est constitué d'une matrice TiO_2 partiellement cristallisée en anatase.

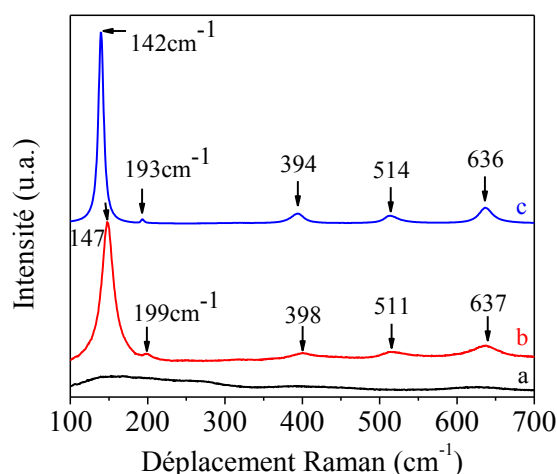


Figure III-6 – Spectres Raman des matériaux TiO_2 mésoporeux extrait à l'éthanol (a), calciné à 400°C (b) et l'anatase commercial (c).

La position de la première bande correspondant au mode de vibration $E_{g(1)}$ peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites^{5,7} selon une corrélation montrée sur la Figure III-7. Le mode de vibration $E_{g(1)}$ de l'anatase commercial, utilisé comme référence, apparaît à 142 cm^{-1} et la taille des cristallites est estimée à $\sim 20\text{ nm}$. Pour le TiO_2 calciné à 400°C la bande $E_{g(1)}$ apparaît à 147 cm^{-1} et la taille des cristallites est alors d'environ 10 nm (Figure III-7).

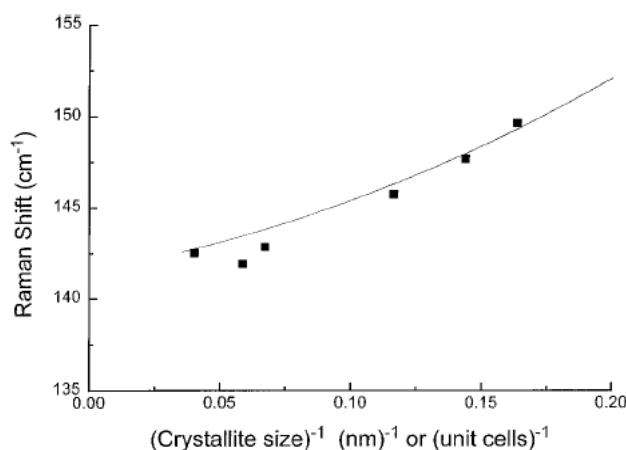


Figure III-7 – Corrélation entre la position de la bande E_{g1} et la taille des cristallites d'anatase⁵.

1.1.4. Evaluation quantitative de la phase anatase dans les TiO_2 mésoporeux

La quantification a été effectuée avec le TiO_2 calciné à 400°C par DRX en utilisant des étalons à l'aide des mélanges d'anatase commercial et TiO_2 amorphe.

Quatre mélanges ont été préparés à partir d'étalons d'anatase et de TiO_2 amorphe avec des compositions 20/80, 40/60, 60/40 et 80/20. Homogénéisés, ils ont été placés dans des porte-échantillons de même dimension. L'anatase est commercialisé par Alfa Aesar et la taille des cristallites est donnée à 10 nm . En appliquant l'équation de Scherrer sur le pic de diffraction $2\theta = 25,3^\circ$ déconvolué à l'aide du logiciel de l'appareil on estime que la taille des cristallites est de 17 nm . Ce TiO_2 anatase commercial a été utilisé par la suite comme référence et sera désigné « anatase commercial ». Le TiO_2 amorphe a été préparé au laboratoire par précipitation de l'isopropoxyde de titane à 40°C pendant 12 heures et séchage à température ambiante. Cette procédure est inspirée de celle décrite par Mahshid *et al.*⁸ qui ont préparé du TiO_2 par peptisation de l'isopropoxyde de titane à 60°C pendant 12 heures, puis séchage à 100°C pendant quelques heures et enfin calcination à des températures comprises entre 200 et 600°C .

Les diffractogrammes DRX des quatre mélanges d'étalons ainsi que de l'anatase commercial et du TiO_2 amorphe sont montrés sur la Figure III-8. Afin de travailler avec un volume

constant d'échantillon, la masse d'échantillon contenue dans le porte-échantillon a été déterminée, une fois la préparation d'échantillon réalisée (broyage de l'échantillon et compactage de l'échantillon). Pour toutes les mesures, les préparations ont été réalisées avec 440 mg de poudre. Nous avons enregistré les diffractogrammes de tous les échantillons dans une même journée afin d'éviter des problèmes d'instabilité éventuelle du tube qui entraîneraient des erreurs d'intensité et d'aire des pics. Les mesures ont été réalisées avec des fentes variables (largeur irradiée de 9 mm et sans fente anti-diffusion) pour augmenter l'intensité des pics et réduire le temps d'acquisition.

La Figure III-8 montre que l'intensité et l'aire des raies de l'anatase détectée par DRX augmentent avec le pourcentage d'anatase présent dans le mélange.

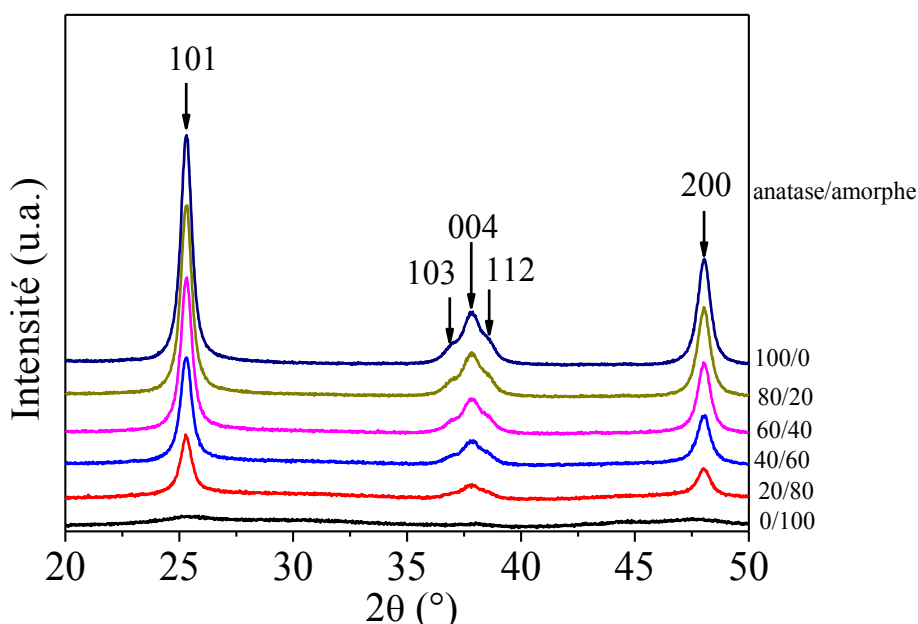


Figure III-8 – Diffractogrammes DRX des mélanges anatase commercial/TiO₂ amorphe.

Etant donnée que la taille des cristallites de l'étalon (anatase pur) et des échantillons synthétisés mésoporeux n'est pas identique, nous avons utilisé l'aire de la raie (200) située à $2\theta=48^\circ$ pour tracer la droite d'étalonnage. Auparavant nous avons vérifié qu'avec deux échantillons d'anatase commercial ayant des tailles de cristallites différentes, l'aire du raie (200) est identique (Figure III-9). Pour l'anatase 10 nm l'aire du raie est de 2227, et pour l'anatase 325 mesh l'aire est 2251. Ces résultats montrent que l'aire des raies est indépendante de la taille des particules.

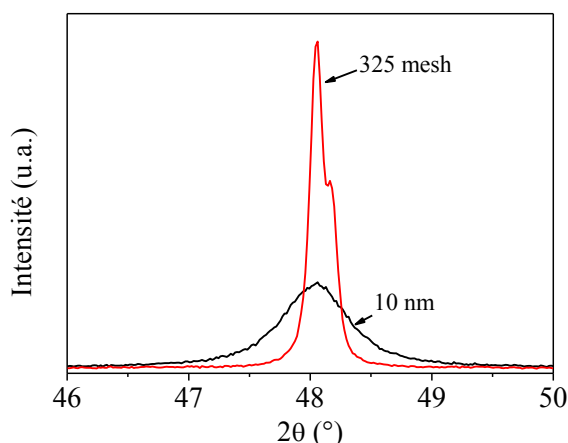


Figure III-9 – Spectre DRX : raie (200) de deux échantillons d'anatase commercial qui possèdent des tailles de cristallites différentes, 325 mesh et 10 nm.

Le calcul de l'aire des pics a été réalisé sous Excel. Chaque pas de mesure ($0,017^\circ$) est associé à un rectangle et la somme des aires de l'ensemble des rectangles donne l'aire du pic. L'aire des pics a été préféré à la mesure de l'intensité en raison de la taille nanométrique des particules d'anatase, qui n'est pas forcément toujours la même pour tous les échantillons et qui peut conduire à une modification de l'élargissement des pics. Si les échantillons avaient eu une taille supérieure à $1\text{ }\mu\text{m}$, la mesure de l'intensité des pics aurait été pertinente car pour une même matrice l'intensité aurait bien été proportionnelle à la quantité d'anatase présent. L'aire relative de la raie (A_x/A_{100}) a été tracée en fonction de la fraction massique de l'anatase dans les mélanges (où A est l'aire de la raie (200), l'indice x correspond à la proportion d'anatase dans le mélange et l'indice 100 correspond à l'anatase commercial). L'analyse DRX du TiO_2 mésoporeux calciné à 400°C donne une aire relative de la raie (200) de 0,59, qui correspond à 0,604 d'anatase en fraction massique (Figure III-10).

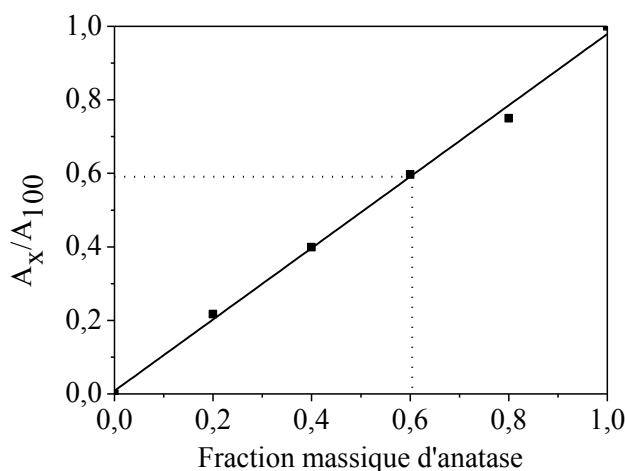


Figure III-10 – Aire relative de la raie à $2\theta=48^\circ$ en fonction de la fraction massique d'anatase pour les différents étalons (mélanges anatase/ TiO_2 amorphe), les pointillés correspondent à l'échantillon mésoporeux TiO_2 synthétisé.

1.1.5. Photoactivité des matériaux TiO_2 extraits à l'éthanol puis calcinés

L'énergie de bande interdite (bandgap) a été déterminée par des mesures de réflectance diffuse en UV-Vis en utilisant la relation de Kubelka-Munk (*cf.* Chapitre II, p. 73). La Figure II-7A présente le spectre d'absorbance ($A = -\log(R)$) des matériaux TiO_2 mésoporeux extrait et calciné. Ces spectres montrent que le matériau extrait absorbe entre 230 et 350 nm avec un maximum entre 300 et 380 nm, tandis que celui calciné présente un spectre d'absorption plus large dans le domaine UV entre 230 et 320 nm. La courbe représentant la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie est donnée sur la Figure II-7B et l'énergie bandgap est estimée en extrapolant la partie linéaire avec l'axe des abscisses. De cette façon la valeur de l'énergie bandgap du TiO_2 extrait est estimée à 3,06 eV et celle du TiO_2 calciné est de ~3 eV. Ainsi on constate que les valeurs sont très proches. Des résultats similaires ont été obtenus par Ohtani *et al.*⁹, qui ont montré que les matériaux TiO_2 amorphes ou sous forme anatase, ayant les mêmes tailles de particules possèdent des propriétés optiques comparables.

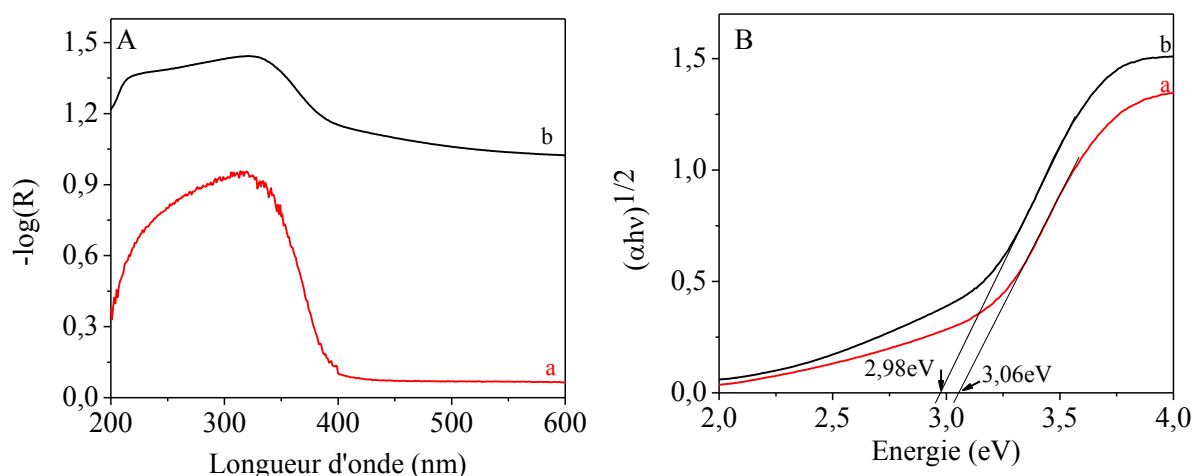
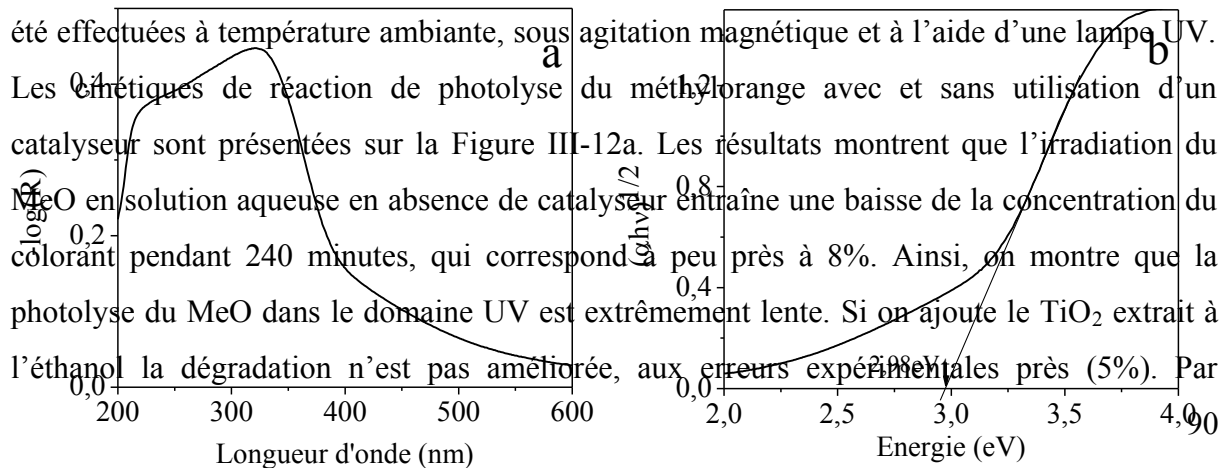


Figure III-11 – Evolution du spectre d'absorbance (A) et du bandgap (B) pour le TiO_2 extrait à l'éthanol (a) et calciné (b).

La photoactivité des matériaux a été évaluée en examinant la photodégradation du méthylorange (MeO), qui est solubilisée dans l'eau à raison de 16 mg.L^{-1} . Les expériences ont été effectuées à température ambiante, sous agitation magnétique et à l'aide d'une lampe UV.

Les cinétiques de réaction de photolyse du méthylorange avec et sans utilisation d'un catalyseur sont présentées sur la Figure III-12a. Les résultats montrent que l'irradiation du MeO en solution aqueuse en absence de catalyseur entraîne une baisse de la concentration du colorant pendant 240 minutes, qui correspond à peu près à 8%. Ainsi, on montre que la photolyse du MeO dans le domaine UV est extrêmement lente. Si on ajoute le TiO_2 extrait à l'éthanol la dégradation n'est pas améliorée, aux erreurs expérimentales près (5%). Par



contre, en ajoutant le TiO_2 mésoporeux calciné, 98% du MeO est dégradé en 240 min. La cinétique de la réaction correspond à une loi exponentielle d'ordre 1, qui est vérifiée par le comportement linéaire de la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la réaction, avec C_0 : concentration initiale du MeO et C : concentration du MeO au temps t (Figure III-12b). A partir de cette droite nous avons pu calculer la constante de vitesse de la réaction photocatalytique, qui correspond à la pente, $k=0,0087 \text{ min}^{-1}$ et le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$), qui correspond à $\ln(2)/k$, est égal à 79 minutes. Ces résultats montrent que la présence de la phase anatase dans les échantillons de TiO_2 est indispensable pour une activité photocatalytique des oxydes de titane. En utilisant l'anatase commercial la cinétique de photodégradation du MeO est plus efficace puisque, après 180 minutes d'irradiation UV, 96% de MeO est dégradé. Cette cinétique donne une constante $k=0,0119 \text{ min}^{-1}$ et un $t_{1/2}=58 \text{ min}$. L'activité photocatalytique des matériaux augmente avec la fraction d'anatase présente. Nous notons que l'anatase commercial (100%) présente une meilleure activité en photocatalyse que le TiO_2 mésoporeux semi-cristallin, dont la proportion d'anatase est $\sim 60\%$.

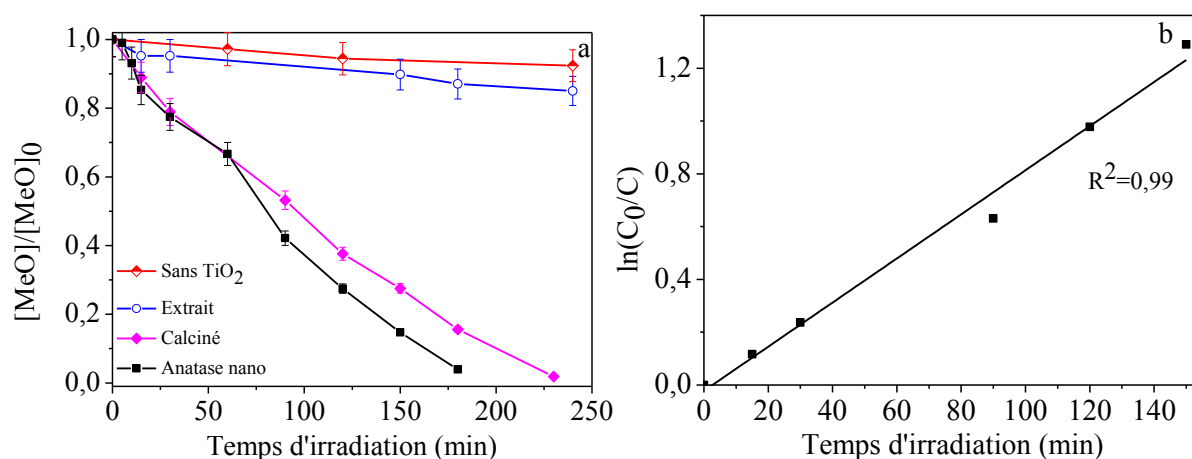


Figure III-12 – Cinétique de photodégradation du méthylorange (a) sans et en présence de différents matériaux TiO_2 et représentation $\ln(C_0/C)=f(t)$ pour le TiO_2 mésoporeux calciné (b).

1.2. Calcination par induction flash

La calcination par induction flash (IF) est une méthode thermique qui a été développée par Lebeau *et al.*¹⁰. Cette méthode a été utilisée pour éliminer les tensioactifs ioniques et non ioniques de différentes mésophases hybrides SiO_2 de plusieurs types. En étant plus rapide et efficace, cette méthode est plus avantageuse que la méthode de calcination classique. Pour cela, la calcination par IF a été testée pour éliminer le P123 des mésophases hybrides TiO_2 . Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire Matériaux à Porosité Contrôlée

(MPC), de l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) à l'Université de Haute Alsace, Mulhouse.

Les expériences de calcination par IF des échantillons sont effectuées à différentes températures 300, 460 et 600°C et différentes durées 5, 15 et 30 minutes. Les essais sont notés comme suit [température (°C)-durée (min)]. Par exemple, l'échantillon calciné à 300°C pendant 5 minutes est noté [300-5]. Les calcinations répétées deux fois à 300°C sont notées [300-x+y], où x est la durée du premier cycle de calcination et y la durée de la deuxième calcination à la même température.

1.2.1. Influence de l'induction flash (IF) sur l'organisation et la cristallisation des matériaux TiO₂ mésoporeux

Afin d'étudier l'influence de la température et de la durée de la calcination par IF sur l'organisation du matériau, les échantillons ont été systématiquement examinés au SAXS (Figure III-13). Le diffractogramme du matériau [300-15] présente 3 réflexions, dont les positions relatives sont à 1, $\sqrt{3}$, et 2, caractéristiques d'une structure hexagonale des matériaux et le paramètre de maille a_0 vaut 11 nm. La contraction du réseau poreux, en comparaison avec celui de la mésophase hybride (Figure III-1a), est estimée à 29% et est plus grande que celle obtenue avec une calcination classique après extraction à l'éthanol (23%), c'est probablement en raison de la rapidité de la vitesse de chauffe des échantillons. Les diffractogrammes SAXS des matériaux [300-15+15] et [300-30+30] présentent deux réflexions, dont les positions relatives sont 1 et $\sqrt{3}$. Ainsi, ces matériaux présentent une moins bonne organisation que celle du matériau [300-15]. Le paramètre de maille des matériaux calcinés par IF deux fois à 300°C, pendant des durées différentes ([300-15+15], [300-15+30] et [300-30+30]), est de 12 nm. La contraction du réseau poreux est de même ordre de grandeur que celle du matériau calciné par la méthode classique (23%). La calcination de la mésophase hybride TiO₂ à une température de 460°C pendant 5 minutes conduit à un matériau qui n'est pas organisé, puisque le diffractogramme SAXS présente une seule réflexion. Toutefois cette raie à 8,4 nm montre qu'il existe une corrélation et que les pores ont la même taille. En revanche, si le matériau est calciné à 600°C pendant 5 minutes cette corrélation est perdue. Ces résultats montrent qu'à partir de 460°C les oxydes de titane poreux perdent leur organisation.

Des analyses par microscopie électronique de transmission (MET) ont été réalisées sur les matériaux calcinés par IF (Figure III-14). Les clichés des matériaux calcinés à 300°C, mettent en évidence l'arrangement régulier des canaux et l'organisation du réseau poreux en « nid d'abeilles ». Toutefois, le matériau [300-15+30] (Figure III-14) présente une moins bonne organisation que les matériaux [300-15]. Des irrégularités sont observées sur le cliché du matériau [460-5] et ce résultat est en accord avec le diffractogramme SAXS. Une calcination par IF à une température supérieure à 460°C détruit la mésostructure de l'oxyde de titane.

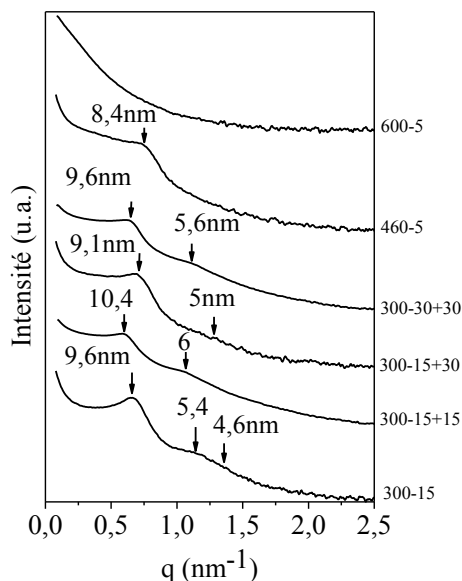


Figure III-13 – Evolution des diffractogrammes SAXS des matériaux calcinés par IF en fonction de la température et du temps de calcination.

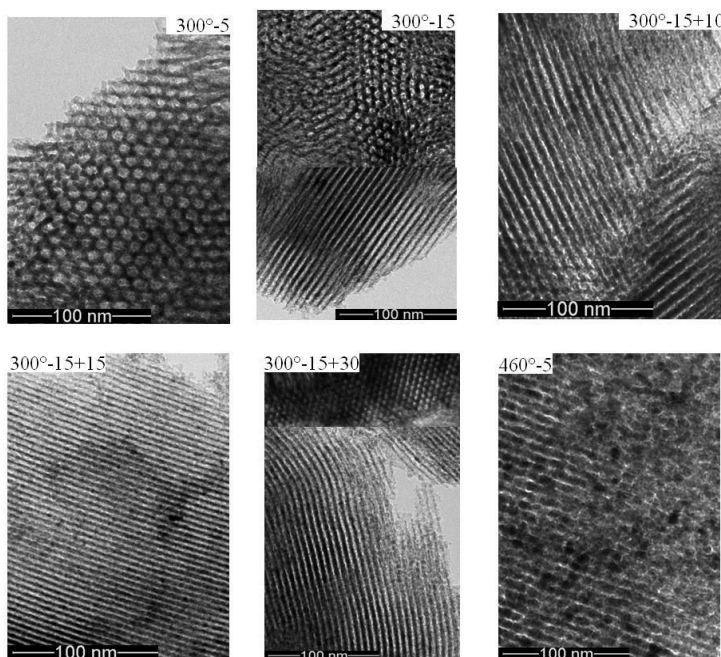


Figure III-14 – Clichés MET du TiO₂ mésoporeux après calcination par IF à 300 et 460°C pendant des durées différentes.

Les caractéristiques cristallographiques des matériaux calcinés par IF ont été examinées par DRX, spectroscopie Raman et par microscopie électronique à transmission en champ sombre. La Figure III-15 présente les diffractogrammes DRX enregistrés pour des valeurs de 2θ entre 20 et 50° pour les matériaux TiO_2 calcinés à 300, 460 et 600°C .

Tous les diffractogrammes présentent une série de raies à des valeurs de 2θ égales à $25,4^\circ$; $36,8^\circ$; $37,8^\circ$; $37,8^\circ$ et 48° qui correspondent aux réflexions 101, 103, 004, 112 et 200 caractéristiques de la phase cristallographique anatase du TiO_2 . Les raies des matériaux calcinés à 300°C sont relativement larges et peu intenses, indiquant que les particules d'anatase sont petites et sont en cours de cristallisation. En fonction de la température, on constate que l'intensité des raies de la phase anatase augmente. Ces résultats montrent que le taux d'anatase formé dans le matériau augmente avec la température de calcination. On doit noter qu'aucune raie appartenant à la phase rutile n'apparaît sur les DRX.

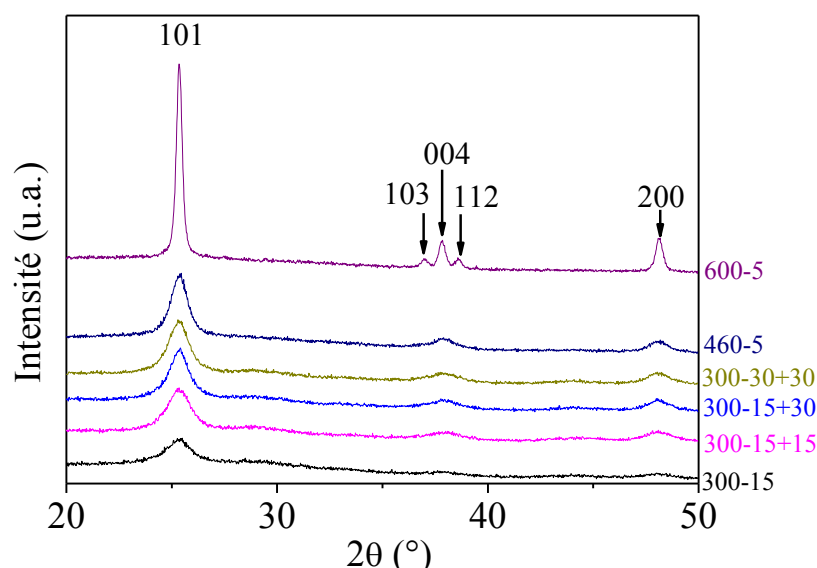


Figure III-15 – Diffractogrammes Rayons X des TiO_2 mésoporeux calcinés par IF en fonction de la température et de la durée de calcination.

Les spectres Raman des matériaux TiO_2 calcinés par IF sont présentés sur la Figure III-16A. Tous les spectres présentent des déplacements Raman à 147 , 198 , 398 , 511 , 637 cm^{-1} , attribués respectivement aux modes $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ et $E_{g(3)}$ de la phase anatase du TiO_2 . La première bande caractéristique de la phase anatase est située à 146 cm^{-1} pour les échantillons calcinés par IF à 300 et 460°C et se déplace vers les plus petites valeurs (142 cm^{-1}) lorsque la température atteint 600°C . La taille des cristallites d'anatase obtenues à des températures inférieures à 600°C est estimée à 10 nm, tandis qu'à 600°C des cristallites d'une plus grande taille sont produites. Les raies larges indiquent que le TiO_2 mésoporeux obtenu

après calcination à 300 et 460°C est semi-cristallin. L'agrandissement des spectres Raman entre 200 et 750 cm^{-1} (Figure III-16B) montre les raies appartenant à la phase rutile à 240, 360 et 440 cm^{-1} dans les échantillons calcinés par IF à 300 et 460°C. La présence de la phase rutile n'a pas été détectée par DRX, ce qui signifie que de petites particules de cette phase sont dispersées au sein des matériaux calcinés par IF.

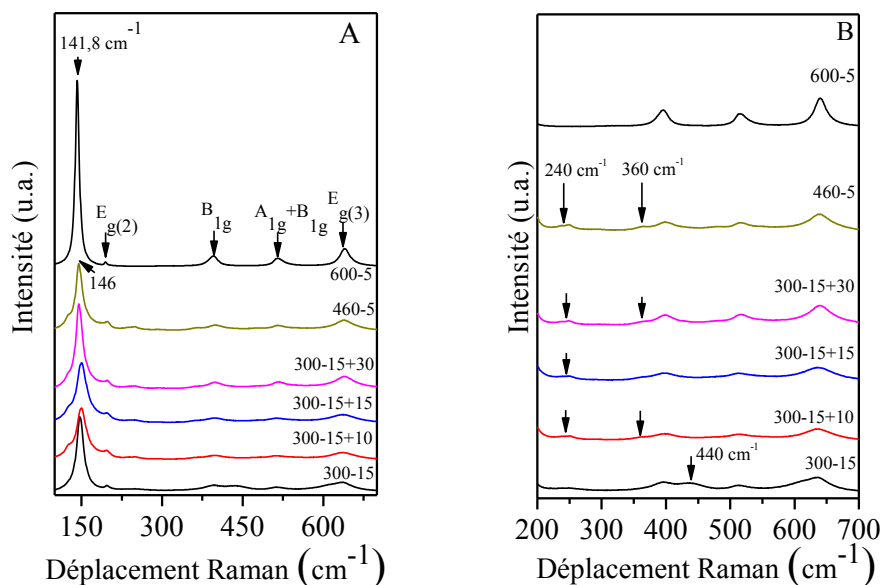


Figure III-16 – Spectres Raman des matériaux TiO_2 calcinés par IF.

La formation des particules nanocristallines d'anatase après calcination par IF a été confirmée avec des images MET en champ sombre (Figure III-17). Comme les images et clichés de diffraction de la Figure III-17 le montrent, le réseau nanocristallin d'anatase est observé avec les échantillons calcinés à 300 et 460°C pendant 15 et 30 minutes. Lorsque la calcination est effectuée successivement deux fois à 300°C pendant 15 et 30 minutes, on voit la formation de particules d'anatase de plus grandes tailles. A 460°C, les cristallites d'anatase sont également de grandes tailles et dispersées, mais le réseau est mal organisé.

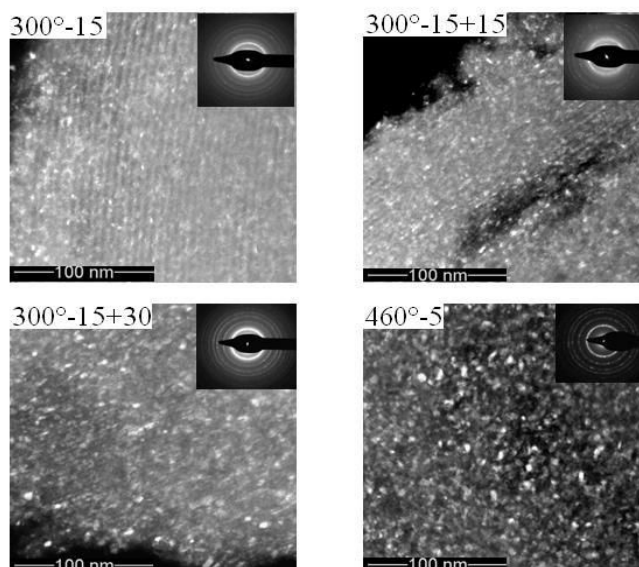


Figure III-17 – Clichés MET au champ sombre et clichés de diffraction (insertion) des matériaux TiO_2 calcinés par IF à 300 et 460°C et pour différentes durées.

L'influence de la calcination par IF sur les caractéristiques texturales de ces matériaux a été examinée par des analyses de sorption d'azote. Les isothermes ainsi que les distributions des pores sont regroupées sur la Figure III-18. Les échantillons calcinés jusqu'à 460°C présentent des isothermes de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux (Figure III-18a). Toutefois, on note qu'une augmentation de la température de calcination induit une diminution du volume adsorbé, traduisant un effondrement progressif des mésopores. Cependant, le matériau [300-15] présente une isotherme avec un volume adsorbé plus faible et une hystérèse plus large en comparaison avec celle des matériaux [300-15+15] et [300-15+30]. Cela peut être dû à la présence d'une plus grande quantité résiduelle de P123 restant dans les pores du [300-15], comme le suggère la couleur marron de l'échantillon. Il est probable que la présence d'une quantité résiduelle de matière organique bouche partiellement les pores et par conséquent une désorption retardée d'azote (Figure III-18a). Les distributions de diamètres des pores des échantillons calcinés deux fois à 300°C ([300-15+15] et [300-15+30]), sont plus larges que celles des matériaux calcinés une seule fois (Figure III-18b). Lorsque la température de calcination passe à 460°C la distribution de tailles de pores s'élargie et le dV/dD devient faible. A 600°C aucune distribution de diamètre des pores n'existe, ce qui pourrait venir du fait que l'isotherme obtenue pour cet échantillon est due à une porosité interparticulaire.

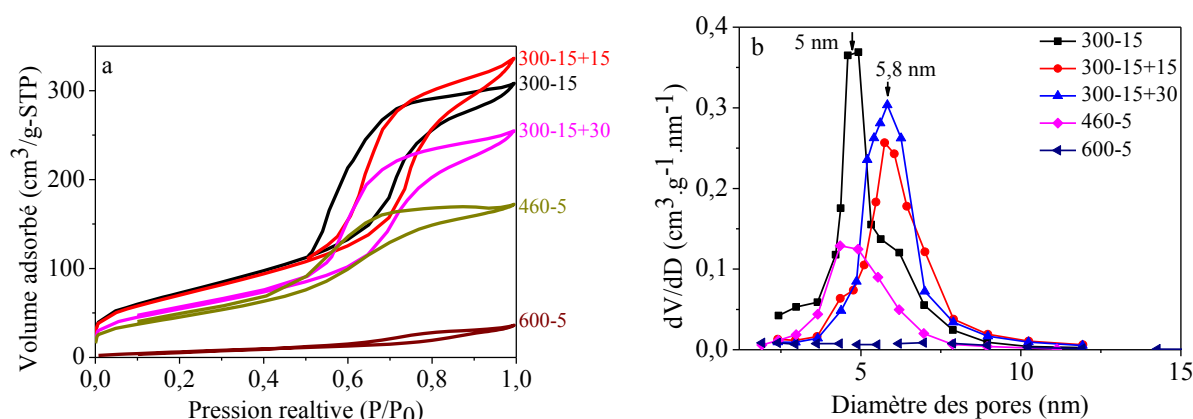


Figure III-18 – Isothermes d’adsorption-désorption d’azote (a) et distributions de diamètre des pores (b) des matériaux calcinés par IF en fonction de la température et de la durée de la calcination.

Les valeurs de surface spécifique, de volume et du diamètre des pores des échantillons calcinés par IF sont rassemblées dans le Tableau III-1. Tous les matériaux calcinés à 300°C présentent des valeurs de surface spécifique et de volume poreux autour de $\sim 260 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $0,47 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivement. Si la calcination est répétée à 300°C pendant 30 minutes, la surface spécifique et le volume poreux diminuent et les valeurs sont respectivement $198 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $0,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour les échantillons calcinés au four tubulaire classique à 400°C. En plus, les TiO_2 mésoporeux obtenus suite à une calcination par IF à 300°C ont des diamètres des pores de 5-5,8 nm, plus petits que ceux obtenus après calcination classique de 7,7 nm. Lorsque la température de calcination est augmentée (460 et 600°C), les valeurs de surface spécifique et de diamètres de pores diminuent significativement (Tableau III-1). A partir de 460°C l’organisation hexagonale des mésopores est perturbée. Comme déjà montré par DRX et Raman, lorsque la température et la durée de calcination par IF augmentent la cristallisation des matériaux sous forme anatase augmente, ce qui induit un effondrement de la structure. Expliquant ainsi la diminution significative des propriétés texturales des TiO_2 lorsque la température et la durée de la calcination par IF augmentent.

Tableau III-1 – Propriétés texturales des matériaux TiO_2 calcinés par IF en fonction de la température et de la durée de la calcination.

Echantillon	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$	$V_p (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
300-15	264	5	0,46
300-15+15	256	5,8	0,47
300-15+30	259	5,8	0,48
300-30+30	198	5,3	0,37
460-5	165	4,8	0,32
600-5	27	--	0,05

1.2.2. Photoactivité des matériaux TiO₂ calcinés par IF

Des mesures de réflectance diffuse en UV-Vis ont été réalisées afin de calculer l'énergie bandgap des échantillons calcinés par IF (Figure III-19A). Les spectres d'absorbance ($A = -\log(R)$) montrent que les oxydes de titane absorbent dans le domaine UV entre 230 et 320 nm. La courbe représentant la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie est donnée sur la Figure III-19B. Les énergies bandgap des matériaux TiO₂ [300-15+15] et [300-15+30] sont estimées à 3,04 et 3,2 eV, respectivement. La valeur obtenue avec le TiO₂ [300-15] est proche de celle obtenue (3 eV) avec le matériau TiO₂ calciné à 400°C par la méthode classique (Figure II-7). Par contre les valeurs que présentent les matériaux [300-15+30] et [460-5] sont plus élevées et ne sont pas en accord avec les résultats DRX et Raman, qui ont mis en évidence une croissance des cristallites d'anatase, une diminution de l'énergie bandgap aurait due être normalement observée. Toutefois, ce phénomène peut être à l'origine des effets de taille quantique des particules d'un semi-conducteur¹¹⁻¹⁴, qui sont observés lorsque la taille des nanoparticules est de l'ordre de quelques nanomètres. Les particules sont considérées comme des « points quantiques » et les effets de taille dominant sur les propriétés physiques du semi-conducteur. Les électrons/trous (e^-/h^+) produits à la surface des particules sont confinés dans un puits de potentiel de petite dimension. Ce confinement se traduit par un déplacement des transitions électroniques vers les hautes énergies, et la valeur de l'énergie bandgap augmente. Ces effets peuvent changer la couleur de la matière (en raison de la modification du maximum d'absorption) et les propriétés photocatalytiques. La photoactivité de ces matériaux a été évaluée en examinant la photodégradation du méthylorange (MeO) solubilisé dans l'eau (Figure III-20). Les TiO₂ calcinés par IF à 300 et 460°C présente des cinétiques identiques en photocatalyse. Une dégradation de 85% de la concentration du MeO en 180 minutes d'irradiation sous UV est obtenue.

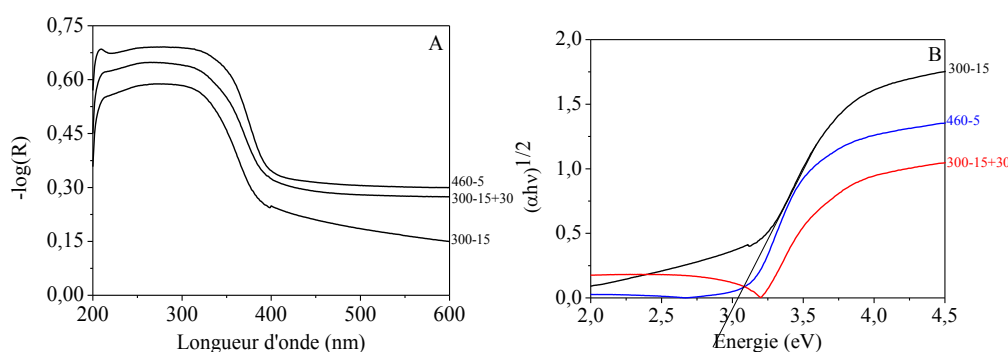


Figure III-19 – Evolution des spectres d'absorbance (A) et des bandgaps (B) des TiO₂ calcinés par IF à 300 et 460°C.

La comparaison des cinétiques de dégradation du MeO (Figure III-20) montre que la cinétique obtenue avec le TiO_2 calciné par voie classique à 400°C est plus rapide que celles obtenues avec les autres TiO_2 calcinés par IF. Cela peut être dû aux défauts de structure favorisés par la vitesse rapide de calcination dans le cas de la calcination par IF.

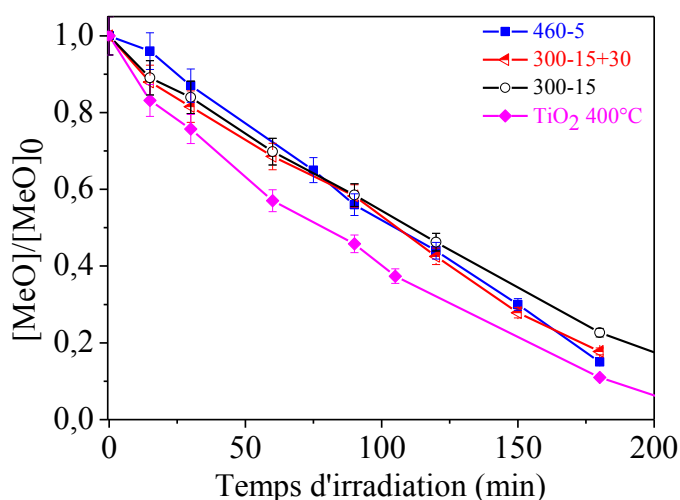


Figure III-20 – Cinétique de photodégradation du méthylorange en utilisant les TiO_2 calcinés par IF à 300 et 460°C comme catalyseurs et le TiO_2 obtenu par calcination classique à 400°C .

1.3. Elimination du P123 des mésophases de TiO_2 avec l'eau

Afin d'utiliser des solvants non polluants pour éliminer le tensioactif, nous avons pensé que l'eau pourrait être efficace, puisque le P123 est soluble dans l'eau jusqu'à 25% à la température ambiante. L'effet du traitement des mésophases dans l'eau, en fonction du temps et à différentes températures, sur l'organisation et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux a ainsi été étudié. Pour réaliser les expériences d'extraction du P123 nous avons adopté un protocole qui consiste à immerger 3 g de la mésophase hybride dans 60 mL d'eau distillée sous agitation continue à température contrôlée (ambiante, 80°C et 100°C). Les expériences conduites à 80°C et 100°C sont réalisées dans des ballons mis sous reflux et des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers entre 15 minutes et 32 heures. Après filtration, le matériau est rincé à l'eau distillée, 3 fois à l'acétone puis laissé sécher à l'air.

1.3.1. Effet du traitement dans l'eau sur la structure et l'organisation du TiO_2

Les diffractogrammes SAXS des matériaux TiO_2 récupérés après 15 minutes de traitement dans l'eau à différentes températures (25, 80 et 100°C) présentent les trois raies caractéristiques de la structure hexagonale (Figure III-21). Pour le matériau traité à

température ambiante pendant 15 minutes le premier pic de Bragg est situé à 12,2 nm et donne un paramètre de maille de 14,1 nm. Comparée à la mésophase hybride ($a_0=15,2$ nm) une diminution de 7,2% du paramètre de maille est observée, laquelle s'opère jusqu'à 32 heures de traitement et est du même ordre de grandeur que celle observée lors d'une extraction à l'éthanol.

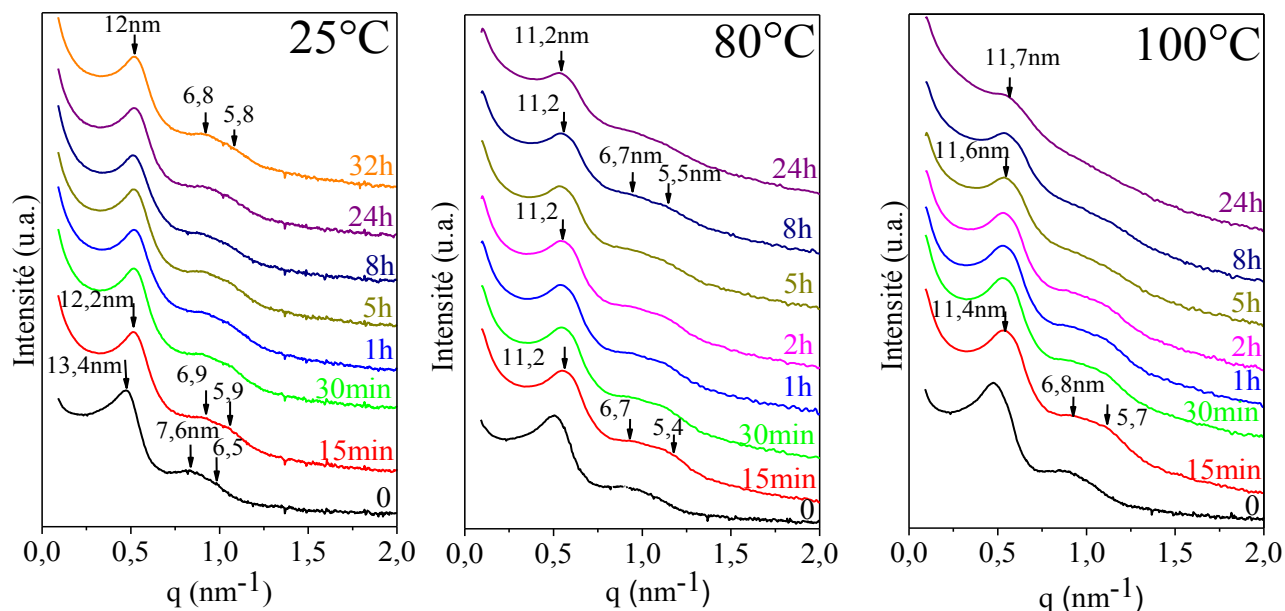


Figure III-21 – Diffractogrammes SAXS des matériaux traités dans l'eau à température ambiante, 80°C et 100°C en fonction du temps.

Lorsqu'on augmente la température à 80°C, la première raie est déplacée à 11,2 nm après 15 minutes de traitement dans l'eau. Ce qui correspond à une contraction du réseau de 15%. L'intensité de la première raie diminue après 24 heures de traitement à cette température, alors que les deux autres raies deviennent moins détectables. Un traitement à 100°C pendant 15 minutes ne déplace pas la raie d_{10} (11,4 nm), par rapport à sa position obtenue suite au traitement à 80°C. En revanche, après 24 heures de traitement le paramètre de maille passe de 12,9 nm à 13,5 nm et les réflexions secondaires disparaissent. Ainsi une désorganisation du réseau mésoporeux est observée. La présence de la raie de diffraction principale à 11,7 nm signifie que les mésopores gardent à peu près la même taille.

L'arrangement hexagonal des canaux des composés obtenus après traitement dans l'eau a été confirmé par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure III-22). Les clichés mettent en évidence l'arrangement régulier des canaux et l'organisation du réseau poreux en « nid d'abeilles ». Après 24 heures de traitement dans l'eau à 100°C, l'arrangement régulier des canaux poreux est toujours observé.

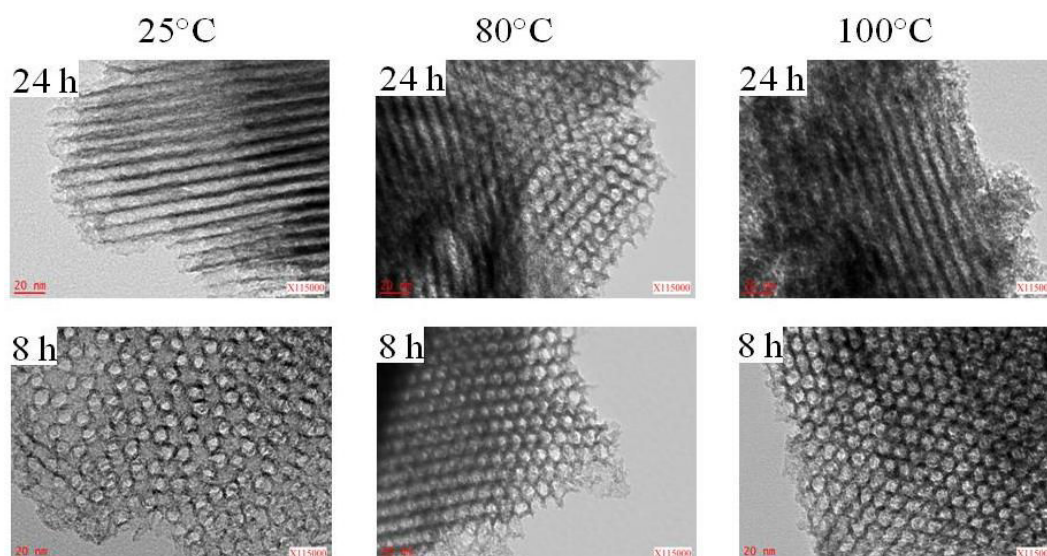


Figure III-22 – Micrographies MET des TiO_2 mésoporeux après traitement dans l'eau pendant 8 heures et 24 heures à différentes températures.

Les isothermes obtenues par analyse d'adsorption-désorption d'azote démontrent que des matériaux mésoporeux sont obtenus après traitement (Figure III-23A). La distribution de la taille des pores dans tous les cas est relativement étroite (Figure III-23B). En augmentant la durée de traitement de 15 minutes à 8 heures, le diamètre des pores augmente légèrement de 8,4 à 9 nm. Les surfaces spécifiques augmentent de 170 à 260 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ lorsque la durée de traitement est prolongée de 15 à 30 minutes (

Tableau III-2). Après 15 heures d'immersion à température ambiante, la valeur de la surface spécifique atteint un plateau, à environ 340 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. La mésoporosité continue à être libérée lorsque l'extraction à l'eau est prolongée. Après 15 heures de traitement on peut constater que l'essentiel de tensioactif est éliminé. Les valeurs du volume poreux suivent la même tendance et au-delà de 15 heures d'immersion dans l'eau, le volume poreux reste constant à 0,45 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Tableau III-2 – Propriétés texturales des matériaux TiO_2 obtenus après traitement dans l'eau pour différentes températures.

Température	25°C			80°C			100°C		
Temps (h)	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$Dp(\text{nm})$	$Vp(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$Dp(\text{nm})$	$Vp(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$Dp(\text{nm})$	$Vp(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
0,25	170	8,4	0,24	278	8,4	0,44	275	8,3	0,40
0,5	258	8,6	0,37	261	8,4	0,40	300	9,3	0,51
1	267	8,9	0,35	259	8,6	0,38	296	8,9	0,47
2	270	8,9	0,37	280	8,8	0,43	319	9,3	0,48
5	288	8,8	0,41	301	8,3	0,45	307	8,2	0,43
8	305	9	0,33	307	8,2	0,46	318	8,3	0,36
15	330	9	0,45	430	8,9	0,56	396	8,8	0,48
24	345	9	0,45	356	8,4	0,51	356	8,4	0,51

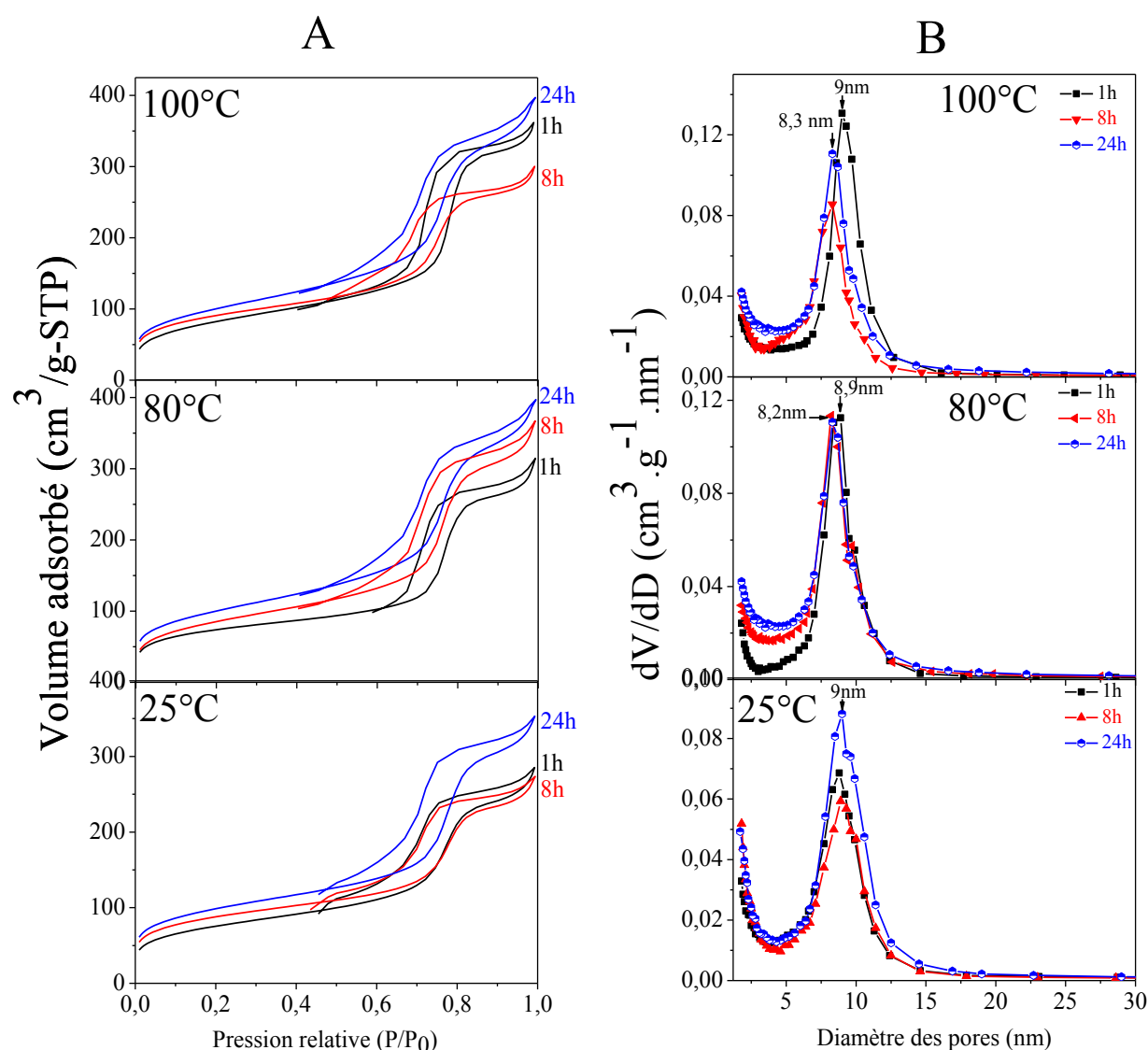


Figure III-23 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux obtenus après traitement dans l'eau pour différentes durées et températures.

Le comportement est similaire si le traitement est effectué à 80 et 100°C. De plus, aucune variation significative de la surface spécifique n'est constatée avec l'augmentation de la température.

1.3.2. Efficacité de l'élimination du P123 dans l'eau

L'efficacité de l'élimination du P123 dans l'eau à différentes températures et à plusieurs durées d'immersion a été évaluée par spectroscopies Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Raman, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et analyses thermogravimétriques.

Les analyses thermogravimétriques en fonction du temps de traitement des TiO_2 à température ambiante ont tout d'abord été réalisées. Les thermogrammes ont été enregistrés entre 20 et 1100°C et sont présentés sur la Figure III-24A. Dans la gamme 20-130°C, la perte de masse peut être attribuée à la désorption des molécules d'eau physisorbée à la surface des matériaux. Entre 130 et 250°C, la perte de masse correspond au tensioactif résiduel ainsi qu'à la présence de composés chlorés et ammoniacés. Dans la gamme de 250 à 450°C, les pertes de masse peuvent être attribuées à la décomposition et à l'oxydation de la matrice inorganique. Les courbes ATG (Figure III-24) montrent que les molécules de P123 peuvent être éliminées par extraction à l'eau à température ambiante. En effet, en définissant l'efficacité de l'extraction par le rapport entre les pertes de masse dans la gamme de 130 à 250°C de TiO_2 du matériau traité et de la mésophase hybride, nous estimons que seulement 20,5 et 13,7 % du P123 reste dans les mésopores respectivement après 30 minutes et 5 heures de traitement. Cette valeur atteint 11,5 % après 32 heures d'extraction. Au-delà de 15 heures de traitement dans l'eau 10% environ des molécules de P123 reste dans la mésostructure de l'oxyde de titane, ce qui peut être dû à une forte interaction entre le tensioactif et la matrice inorganique.

L'évolution de la quantité de P123 restant dans les TiO_2 traités dans l'eau à température ambiante a été établie par analyse élémentaire du carbone (Figure III-24B). Cette quantité de P123 est définie par le rapport entre la quantité de carbone dans la mésophase hybride et celle restante dans TiO_2 traité dans l'eau en fonction du temps. On constate une forte diminution de la quantité de P123 dès 30 minutes de traitement, puisque 70% de P123 est éliminé (Tableau III-3) et après une dizaine d'heures, un plateau est atteint et 90% sont éliminés. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par ATG (Tableau III-3).

Tableau III-3 – Evolution du pourcentage de P123 restant dans les échantillons estimée par ATG et analyse élémentaire du carbone.

Temps d'immersion (h)	Estimation du pourcentage de P123 non éliminé	
	Par ATG	Par analyse élémentaire du C
0	100	100
0,5	20,5	30
5	13,7	25
15	13	10
32	11,5	14

Influence du rinçage à l'acétone sur l'efficacité de l'élimination du P123.

Afin d'examiner l'effet du rinçage à l'acétone sur la quantité du P123 éliminé. Des expériences ont été réalisées sans rinçage à l'acétone. On constate que la quantité de P123 restante dans les matériaux, obtenue par analyse élémentaire du carbone (Figure III-24B-b) est similaire à celle obtenue lorsque les matériaux sont rincés à l'eau puis à l'acétone. Au-delà de 5 heures d'immersion une petite différence, qui ne dépasse pas 5%, est enregistrée. Dans les deux cas, après 24 heures d'immersion dans l'eau ~80% du P123 est éliminé de la mésophase hybride.

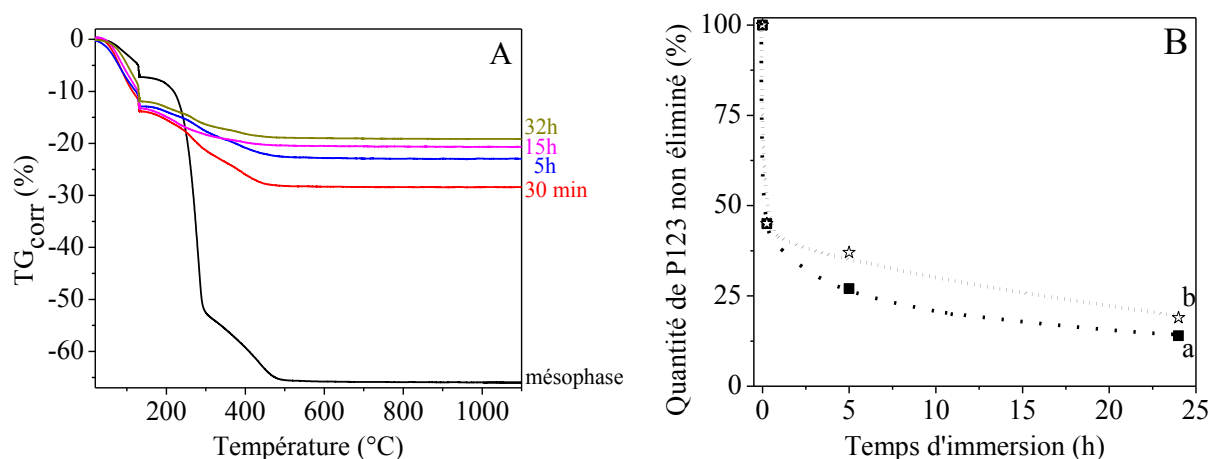


Figure III-24 – Thermogrammes des matériaux obtenus après immersion de la mésophase hybride du TiO₂ dans l'eau à température ambiante pour différentes durées (A) et évolution de la quantité de P123 restante dans les échantillons après lavage à l'eau puis rinçage à l'acétone (a) et celle obtenue après lavage à l'eau sans rinçage à l'acétone (b), obtenu par analyse élémentaire du carbone (B).

Dans le but d'étudier l'interaction entre le copolymère tribloc P123 et la surface de l'oxyde de titane, des analyses par spectroscopie RMN du solide ont été effectuées. Cette étude a été faite avec la mésophase hybride et avec les échantillons traités dans l'eau pendant 30 minutes et 5 heures. Les spectres RMN du solide MAS ¹³C et ¹H ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance II-400 qui fonctionne à une fréquence de Larmor de 100,63 et 400,18 MHz, respectivement et appartient à l'IS2M de l'Université Haute Alsace à Mulhouse. Les spectres RMN ¹H découplé ¹³C MAS ont été enregistrés avec une durée d'impulsion ¹³C de 1,7 µs correspondant à un angle de basculement de $\pi/6$ et un retard de recyclage de 60 s. La Figure III-25a montre les spectres RMN ¹H découplé ¹³C MAS des échantillons analysés. Quatre résonances sont observées à 18,2 ; 71 ; 73,6 et 75,6 ppm pour la mésophase hybride. Elles correspondent respectivement aux CH₃ des groupes PO, aux CH₂ des groupes EO et aux CH et CH₂ des groupes PO du copolymère tribloc P123. Les raies sont fines (25 Hz pour CH₃ des PO, 74 Hz pour CH₂ des EO, 30 et 47 Hz pour CH₂ et CH des groupes PO), indiquant un environnement homogène des espèces et une certaine mobilité des molécules de tensioactif qui sont dans les canaux. De façon générale, les raies qui correspondent aux groupes PO sont

plus fines que celles attribuées aux groupes EO. Un comportement similaire a été observé avec les mêmes copolymères triblocs (P123) auto-assemblées dans des films de silice mésostrutturés¹⁵. Ce phénomène est attribué à l'existence d'interactions plus fortes entre les groupes hydrophiles EO et la matrice silicatée qu'avec les groupes hydrophobes PO. Cette même raison peut ainsi être évoquée avec les oxydes de titane. Après 30 min de traitement dans l'eau l'intensité des raies caractéristiques du P123 devient faible (Figure III-25a). Ce résultat est en accord avec les données ATG. Après 5 h de traitement dans l'eau, l'intensité des raies de résonance caractéristiques du P123 deviennent très faibles, indiquant que l'augmentation de la durée du traitement améliore l'efficacité de l'extraction. Etant donné que le rapport signal/bruit des spectres RMN ^{13}C MAS est faible, des spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS ont été enregistrés (Figure III-25b). Les expériences CPMAS sont basées sur le transfert de magnétisation des noyaux ^1H vers le ^{13}C grâce au couplage dipolaire. Elles ont été effectuées à un angle de $\pi/2$, une durée d'impulsion de 4,5 ms, un temps de contact de 1,5 ms, un retard de recyclage de 8 s et une fréquence de rotation de 12 kHz. Les analyses ne sont pas quantitatives, mais les noyaux ^{13}C qui sont spatialement proches des protons, comme ceux des groupes CH_2 , CH ou CH_3 peuvent être observés facilement. Les spectres montrent la présence des résonances caractéristiques du copolymère P123, même après 5 h d'immersion dans l'eau. Il est également intéressant de noter que l'élargissement des raies, 230 et 140 Hz, correspondant aux CH et CH_2 du groupe PO respectivement, augmente de manière significative après extraction tandis que les raies qui correspondent aux EO ne sont pas modifiées (Figure III-25b).

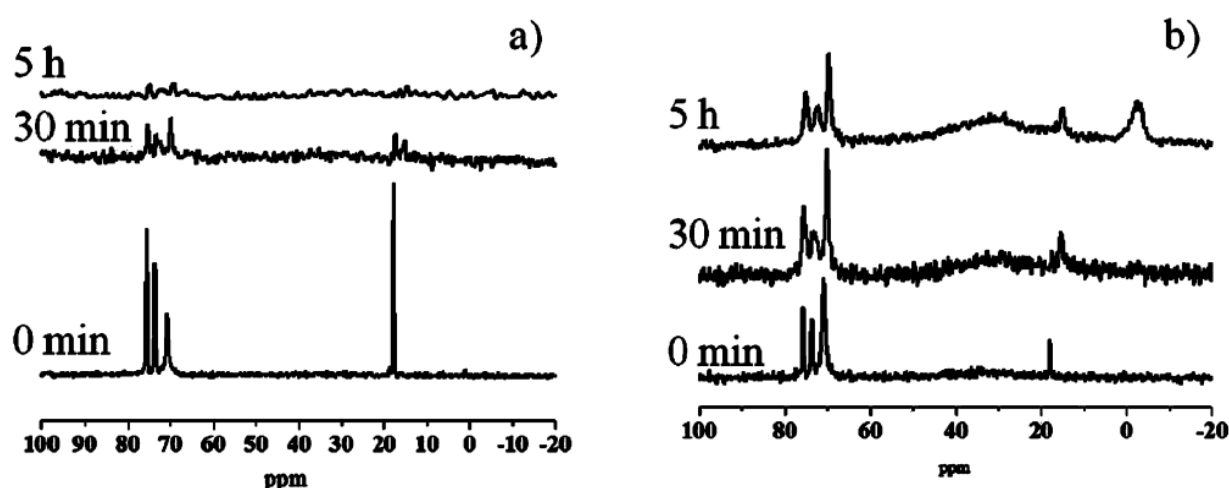


Figure III-25 – Spectres RMN ^1H découplé ^{13}C MAS (a) et ^1H couplé ^{13}C CPMAS (b) de la mésophase hybride du TiO_2 (0 min) et des échantillons traités dans l'eau pendant 30 min et 5h.

Cet élargissement sélectif peut provenir d'une diminution de la dynamique moléculaire et/ou d'une modification de l'environnement du P123. L'élargissement des raies ^{13}C du P123 des mésophases hybrides de silice de type SBA-15 lavées à l'eau a déjà été mentionné par Han *et al.*¹⁶. Ces auteurs attribuent l'élargissement des raies à une « perturbation de l'arrangement des molécules de P123 » et expliquent que le lavage à l'eau détruit d'une part, les interactions faibles entre les oxyéthylènes et la charpente mésoporeuse et d'autre part, accentue les interactions des groupes EO qui sont plus fortement liés avec la charpente. Jaroniec *et al.*¹⁷ montrent que les groupes EO du P123 sont fortement hydratés lorsque le lavage des mésophases hybrides SBA-15 à l'eau se fait à faibles températures et cette hydratation diminue avec l'augmentation de la température de lavage. En effet, des molécules d'eau peuvent pénétrer dans le cœur hydrophobe des groupes (PO) et augmenter la polarité de l'environnement en favorisant les conformations de type *gauche*¹⁸. De plus, un léger décalage systématique des raies du spectre ^{13}C (entre 0,3 et 1 ppm) est observé (Figure III-25b). Le déplacement chimique du ^{13}C dépend à la fois de la conformation des chaînes et de leur environnement. Une conformation *trans* conduit à un déplacement chimique à champs plus fort des méthylènes (CH_2) que dans le cas où la chaîne est en conformation *gauche*. Ainsi, la diminution observée du déplacement chimique ^{13}C suggère que le traitement dans l'eau modifie l'environnement local du P123 et peut induire un réarrangement partiel des chaînes en conformation *gauche*.

En raison de la grande sensibilité des noyaux ^1H , des informations supplémentaires peuvent être tirées des spectres RMN ^1H MAS (Figure III-26). Les spectres RMN ^1H découplé ^{13}C MAS ont été enregistrés avec un angle $\pi/2$, une durée d'impulsion de 4,7 ms, un retard de recyclage de 8 s et une fréquence de rotation de 30 kHz. Ces spectres confirment la présence de molécules du tensioactif dans les échantillons, même après 5 h d'immersion dans l'eau. Cinq raies de résonance intenses sont détectées à 1,1 ; 3,4 ; 3,6 ; 3,7 et 7 ppm, qui correspondent aux CH_3 , CH , et CH_2 des groupements PO, aux CH_2 des groupes EO et au $\text{TiOH}/\text{H}_2\text{O}$, respectivement.

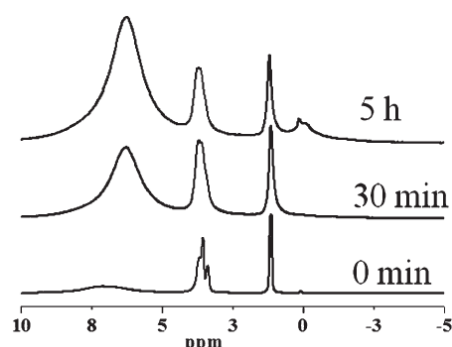


Figure III-26 – Spectres RMN ^1H MAS de la mésophase hybride du TiO_2 et les échantillons obtenus après immersion dans l’eau pendant 30 min et 5h. Comme déjà observé pour le ^{13}C correspondant, un élargissement significatif des raies a lieu dès 30 min de traitement, lequel s’accroît après 5 h de traitement, indiquant une mobilité réduite des molécules qui sont emprisonnées dans la matrice inorganique.

Le spectre IRTF du matériau obtenu après immersion dans l’eau à température ambiante durant 24 heures présente des bandes peu intenses entre 2800 et 3000 cm^{-1} qui sont attribuées à la présence de molécules de P123. Les spectres des matériaux TiO_2 traités dans l’eau à 80 et 100°C montrent des bandes dans la même zone, l’intensité de ces bandes est approximativement la même que pour le matériau traité à température ambiante. Cela signifie que la température d’immersion n’a pas une grande influence sur la quantité de tensioactif éliminée et que l’extraction du P123 peut être réalisée à température ambiante. La bande large et intense située vers 3215 cm^{-1} est caractéristique des fonctions OH liées, tandis que les bandes à 3668 et à 3731 cm^{-1} sont caractéristiques des OH libres de surface. La Figure III-27b montre l’évolution des spectres en fonction du temps d’immersion dans l’eau à température ambiante. Par comparaison avec la mésophase hybride (Figure III-3a), l’intensité des bandes correspondants à l’élongation C-H et attribuées au P123 diminue après 30 minutes d’immersion dans l’eau. En fonction du temps d’immersion l’intensité de ces bandes continue à diminuer, toutefois au-delà de 15 heures d’immersion ces bandes sont toujours visibles.

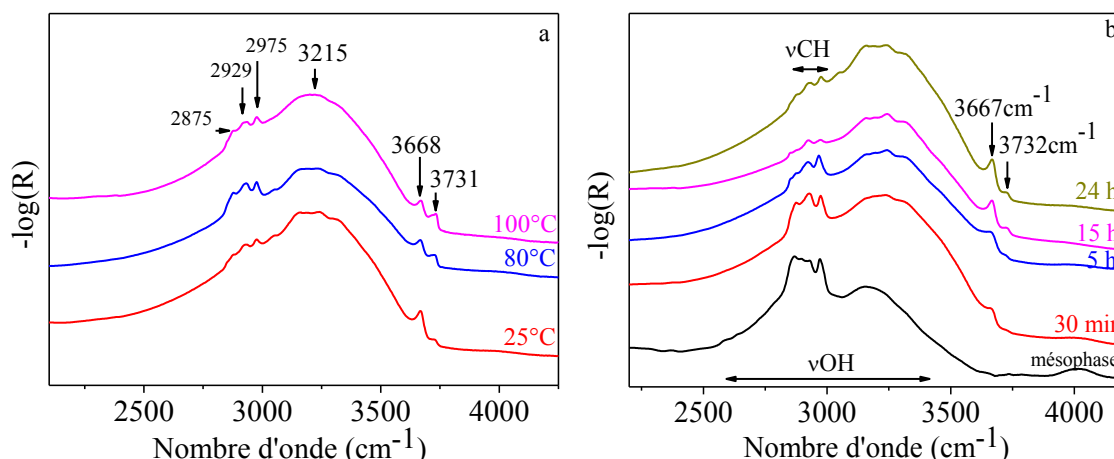


Figure III-27 – Spectres IRTF des matériaux TiO_2 traités dans l'eau pendant 24 heures à différentes températures (a) et du TiO_2 traité dans l'eau à température ambiante pour différentes durées (b).

Les spectres Raman présentés sur la Figure III-28 confirment les résultats obtenus par spectroscopie IRTF. Les molécules de P123 peuvent être efficacement éliminées dans l'eau à température ambiante. Nous observons une forte diminution des bandes attribuées aux chaînes alkyle de P123 entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ à partir de 15 minutes d'immersion dans l'eau. Au-delà de 8 heures de traitement du TiO_2 , l'intensité de ces bandes diminue fortement.

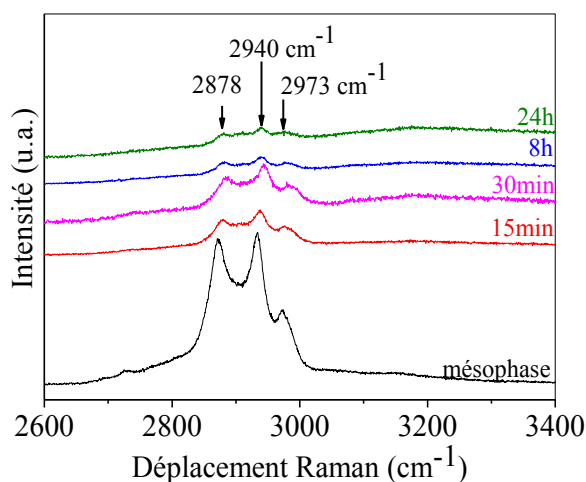


Figure III-28 – Spectres Raman des matériaux TiO_2 mésoporeux extraits à l'eau à température ambiante pour différentes durées de traitement.

Après immersion pendant 8 heures à température ambiante les spectres Raman entre $100\text{ et }700\text{ cm}^{-1}$ montrent des bandes peu intenses attribuées à la phase anatase (Figure III-29a). Sur le spectre de l'échantillon traité à 80°C pendant 8 heures, la bande à $150,7\text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode $E_{g(1)}$ se déplace vers $148,6\text{ cm}^{-1}$ quand la température de traitement passe à 100°C . De façon générale, les bandes sont larges et leur intensité est faible, indiquant que l'oxyde de titane n'est pas bien cristallisé. Après immersion pendant 24 heures à 100°C la bande $E_{g(1)}$ passe de $148,6$ à $147,7\text{ cm}^{-1}$. Ce phénomène est relié à la présence de cristallites de taille

nanométrique dont le domaine cohérent grossit. L'augmentation de la température et de la durée du traitement de TiO_2 dans l'eau induit une augmentation de l'intensité des bandes de vibration sur les spectres Raman.

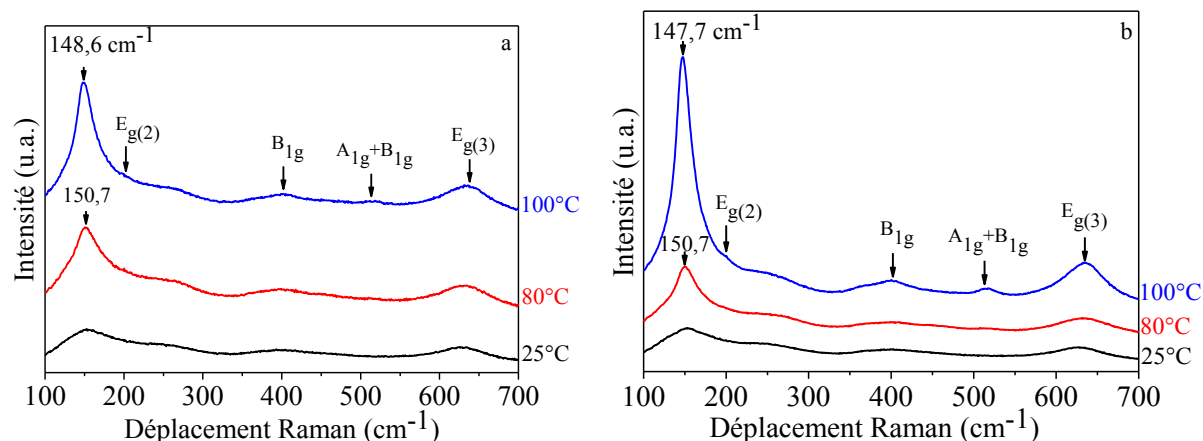


Figure III-29 – Spectres Raman des TiO_2 après immersion dans l'eau durant 8 (a) et 24 (b) heures à différentes températures.

Les diffractogrammes DRX des échantillons immergés dans l'eau à différentes températures et pendant différentes durées sont présentés sur la Figure III-30. Après traitement du TiO_2 dans l'eau, les raies correspondant aux plans (101) et (004) de l'anatase peuvent être observées. Lorsque la température augmente, l'intensité des raies, qui deviennent plus fines, augmente.

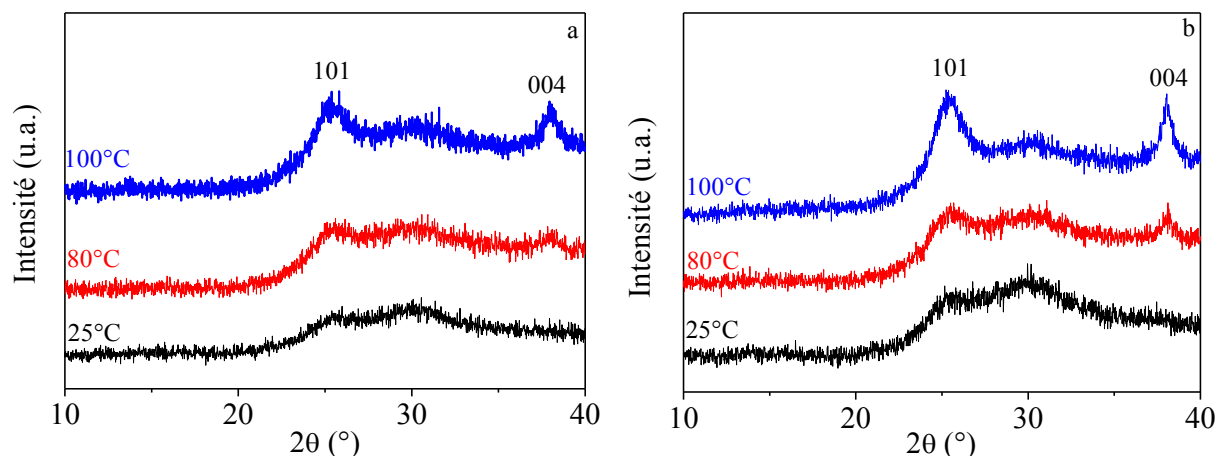


Figure III-30 – Diffractogrammes des Rayons X des TiO_2 après immersion dans l'eau durant 8 (a) et 24 (b) heures à différentes températures.

L'équation de Scherrer ($D = \frac{0,9\lambda}{L \cos \theta}$) a permis d'évaluer la taille moyenne des domaines cristallins (D), où L est la largeur à mi-hauteur de la raie (101), λ est la longueur d'onde

incidente et θ est la demi-angle de diffraction. Les valeurs de D sont rassemblées dans le Tableau III-4.

Les résultats montrent que les tailles des cristallites augmentent avec la température et le temps d'immersion dans l'eau. Après 24 heures d'immersion la taille des cristallites est de 4,2 nm et lorsque la température passe à 100°C une légère augmentation est observée ($D= 4,4$ nm). La taille des particules reste donc inférieure à 10 nm dans les conditions expérimentales choisies.

Tableau III-4 – Variation de la taille des domaines cohérents d'anatase avec la température.

Temps d'immersion (h)	25°C	80°C	100°C
8	-	3,5 nm	4,2 nm
24	4,2 nm	4,3 nm	4,4 nm

La formation des particules d'anatase nanocristallines pendant le traitement dans l'eau a été confirmée par les images MET en champs sombre (Figure III-31). Sur la Figure III-31 des nanocristallites d'anatase, même après immersion dans l'eau à température ambiante sont mises en évidence.

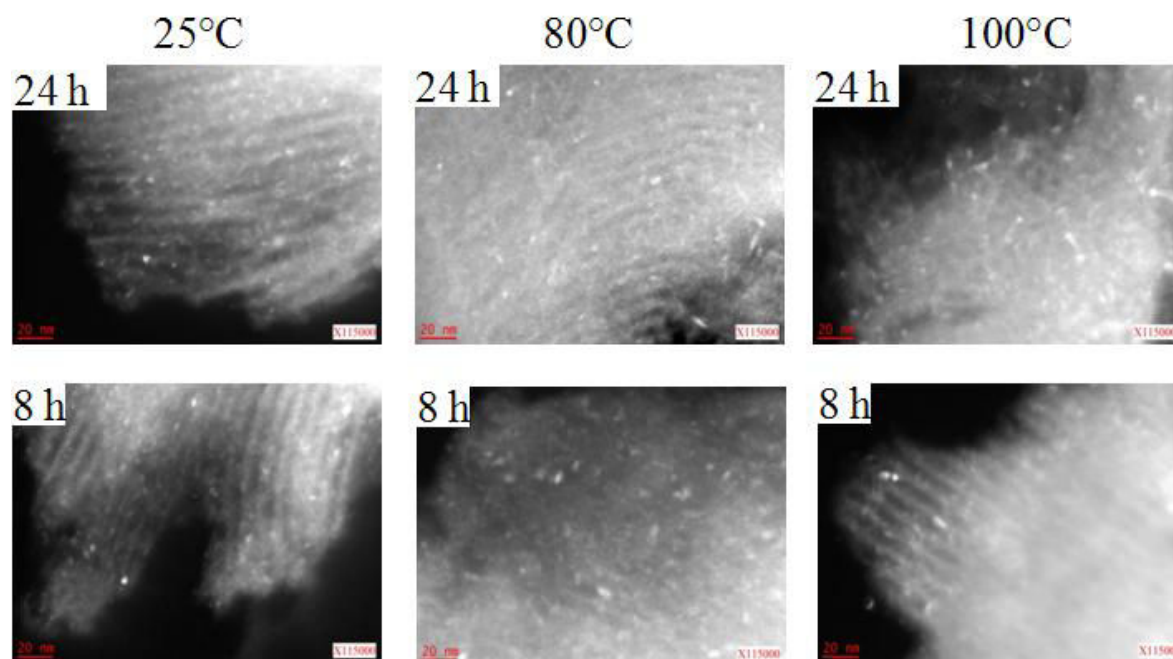


Figure III-31 – Micrographies MET en champ sombre de TiO_2 après traitement dans l'eau pendant 8 heures et 24 heures à différentes températures.

L'ensemble de ces résultats démontre que le traitement des mésophases hybrides à base d'oxyde de titane dans l'eau est efficace à la fois pour extraire le P123, afin d'obtenir des

TiO₂ mésoporeux, mais aussi pour cristalliser le TiO₂ en anatase, qui est favorisée en augmentant la température et la durée de traitement.

1.3.3. Recyclage du P123

Après élimination du P123 à partir des mésophases hybrides de TiO₂ plongées dans l'eau pendant 15 heures à température ambiante, le tensioactif a été récupéré pour préparer un matériau TiO₂ de même type.

La solution aqueuse de P123 est lyophilisée et on récupère environ 42% de la masse de départ. Le lyophilisat obtenu est lavé à l'éthanol, filtré et séché à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette dernière étape est répétée 3 fois. Le P123 récupéré a été caractérisé par spectrométrie de masse MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionization) (Figure III-32). Le spectre du P123 recyclé montre une bande large m/z et correspond à la même bande que le P123 frais, centrée sur 6590 g.mol⁻¹. Cela montre que le P123 n'est pas dégradé après son emploi dans la synthèse et son récupération. 1g du P123 récupéré a été utilisé pour préparer un matériau TiO₂, selon le protocole décrit p. 59 (*cf.* Chapitre II).

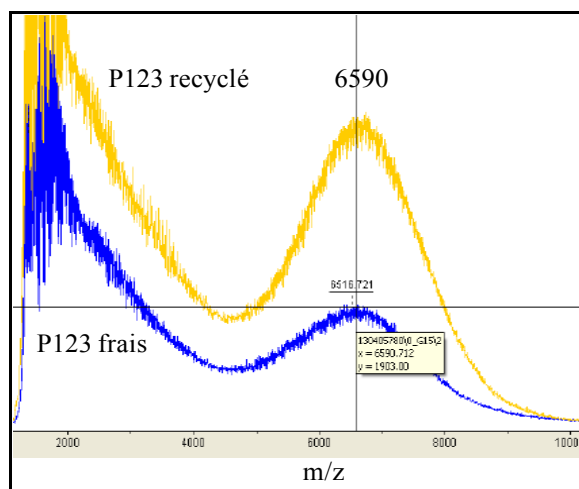


Figure III-32 – Spectrométrie de masse MALDI des P123 frais et recyclé.

Les diffractogrammes SAXS des matériaux TiO₂, à différentes étapes de synthèse, préparés à partir du P123 recyclé sont présentés sur la Figure III-33. Le paramètre a_0 de la mésophase hybride condensée est déterminé à partir de la première raie de diffractogramme, étant à 14 nm et il est de 16,2 nm. Par rapport à la mésophase de départ, de $a_0=14,9$ nm, cette mésophase condensée possède un réseau poreux plus grand. Une diminution de a_0 de 16,2 nm à 14,9 nm est observée lorsque le matériau TiO₂ préparé est extrait à l'eau pendant 8 heures. Cette

diminution correspond à une contraction du réseau de 8%. En comparaison avec le TiO_2 préparé à l'aide de P123 frais, une contraction similaire a lieu (Figure III-1). La présence d'une seule réflexion sur le diffractogramme du TiO_2 mésoporeux préparé avec du P123 recyclé montre que le matériau adopte une structure vermiciforme.

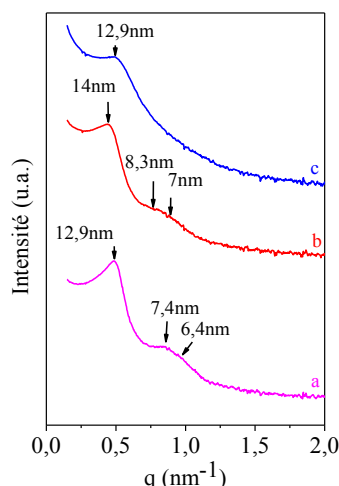


Figure III-33 – Diffractogramme SAXS de la mésophase hybride condensée de départ (a), de la mésophase condensée (b) et du TiO_2 mésoporeux (c) préparés avec du P123 recyclé.

Des analyses d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur le TiO_2 obtenu après extraction à l'eau pendant 8 heures (Figure III-34). Le saut de condensation capillaire est peu marqué, ce qui indique que le réseau poreux n'est pas homogène. De plus on constate que la désorption est retardée, ce qui peut être expliqué par la présence de P123 résiduel dans les pores. Ces résultats sont confirmés en examinant la distribution de diamètre des pores, qui est large et centrée à 7 nm. La surface spécifique est de $179 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et le volume poreux de $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Comparé au matériau préparé avec du P123 frais et extrait à l'eau pendant 8 heures ces valeurs sont plus faibles, une diminution de 41,3 et 58% est enregistrée pour la surface spécifique et le volume poreux, respectivement (§1.1.1 et Figure III-2).

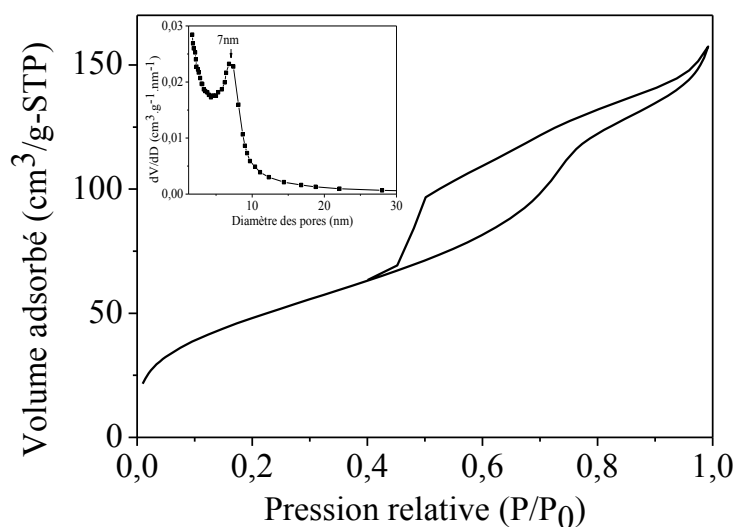


Figure III-34 – Evolution de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution de diamètre de pores (insertion) du TiO_2 , synthétisé avec le P123 recyclé.

1.3.4. Discussion

Le traitement des mésophases hybrides de TiO_2 dans l'eau présente deux avantages : (i) L'élimination du P123 peut être complétée à partir de 30 minutes d'immersion à la température ambiante (ii) et la formation de la phase anatase est très favorable au cours du traitement dans l'eau et elle est accentuée en augmentant la température et la durée du traitement.

L'élimination du P123 des mésophases hybrides n'affecte pas l'organisation hexagonale des mésopores, qui est maintenue pendant 8 heures, quelle que soit la température de traitement (25, 80 ou 100°C). Par contre, lorsque la durée de traitement est supérieure à 8 heures, à 80 ou 100°C, la mésostructure s'effondre.

L'anatase est constituée des octaèdres TiO_6 qui partagent leur arêtes et forment les plans (101) selon une structure tétragonale. Pour obtenir la structure anatase à partir de l'oxyde de titane amorphe, un réarrangement des unités TiO_6^{2-} octaédriques dans le TiO_2 amorphe est nécessaire. Dans ce processus, l'eau participe à ce réarrangement. Yanagisawa *et al.*¹⁹ ont étudié le mécanisme de la cristallisation du TiO_2 amorphe en anatase par traitement hydrothermal. Ils ont montré que la formation de la phase anatase était catalysée par l'eau. Les molécules d'eau adsorbées à la surface des TiO_6^{2-} forment des ponts entre les groupes OH de surface et deux octaèdres. De plus, la mise en jeu de deux molécules d'eau conduit à la formation de deux ponts additionnels entre les deux octaèdres qui sont alors associés par une face triangulaire. A ce point, l'élimination de deux molécules d'eau entraîne la création de liaisons O-Ti-O et un noyau stable d'anatase est obtenu (Figure III-35). Enfin, la cristallisation de l'oxyde de titane passe par un processus de dissolution-précipitation selon lequel les octaèdres TiO_6^{2-} dispersés se dissolvent et s'auto-organisent à nouveau à l'aide de l'eau, puis se précipitent. Ce processus de dissolution-précipitation est favorisé lorsque le milieu est basique, ou en présence de faible concentration d'ions chlorures ou encore à haute température¹⁹.

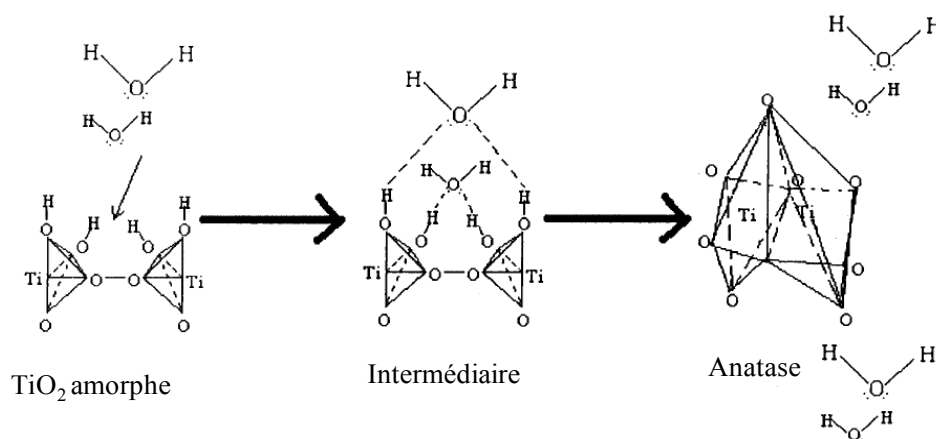


Figure III-35 – Mécanisme de transformation de TiO_2 en phase anatase par procédé hydrothermal, proposé par Yanagisawa *et al.*¹⁹.

Yanagida *et al.*²⁰ ont également étudié la synthèse de l'anatase en plaçant l'oxyde de titane amorphe dans des autoclaves à 200°C et en présence de divers acides qui servent de catalyseurs. Ils ont montré qu'en présence d'HCl ou HF de petites cristallites d'anatase possédant une surface cristalline homogène sont obtenues et que l'utilisation de l'acide citrique ou nitrique favorise la formation de rutil. Pour ce qui nous concerne, aucun traitement en autoclave n'a été effectué et aucun acide n'a été utilisé. Nous supposons que la transformation du TiO_2 mésoporeux amorphe en anatase est similaire au mécanisme proposé par Yanagisawa *et al.*²⁰. La transition de phase est spontanée. Comme observé sur les spectres de DRX, les spectres Raman et les images MET, l'augmentation de la température améliore la cristallinité des murs de TiO_2 et la croissance des nanocristallites d'anatase.

La photoactivité des matériaux extraits à l'eau a été examinée par la photodégradation du MeO en solution aqueuse. La Figure III-36 met en évidence l'amélioration de l'activité photocatalytique des matériaux traités dans l'eau lorsque la température de traitement passe de 80 à 100°C. Le TiO_2 traité dans l'eau à 80°C, pendant 8 ou 24 h, présente une cinétique de dégradation limitée à 27% en 240 min. Lorsque la température de traitement augmente jusqu'à 100°C, la vitesse de dégradation augmente également et la concentration de MeO diminue de 35% en 240 min d'irradiation. Donc, l'activité photocatalytique des matériaux cristallisés au cours du traitement dans l'eau n'est pas importante et la dégradation totale du MeO n'est pas atteinte même après quatre heures d'irradiation. Ce résultat est probablement dû à la petite taille des cristallites d'anatase formé (4-5 nm).

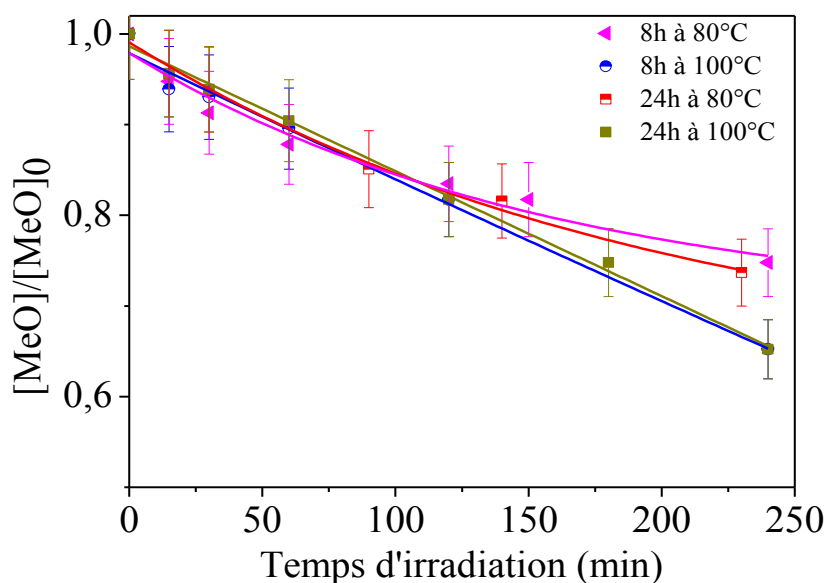


Figure III-36 – Cinétique de dégradation du méthylorange en UV, en utilisant les TiO_2 mésoporeux extraits à l'eau, à 80 et 100°C pendant 8 et 24 heures, comme photocatalyseurs.

1.3.5. Calcination des TiO_2 extraits à l'eau

Les composés TiO_2 traités dans l'eau ont été calcinés afin d'espérer améliorer leur activité photocatalytique. La calcination dite classique dans un four tubulaire à 400°C et la calcination par IF à 460°C pendant 5 minutes ont été testées. La calcination par IF à 460°C a été retenue car cette méthode permet d'obtenir un meilleur taux d'anatase sans effondrement total de la structure mésoporeuse.

Les diffractogrammes SAXS des matériaux TiO_2 calcinés après traitement dans l'eau à température ambiante pendant 8 et 15 heures sont présentés sur la Figure III-37 et montrent que les matériaux adoptent une structure hexagonale. Le paramètre de maille a_0 pour le matériau traité pendant 8 ou 15 heures dans l'eau, diminue de 13,8 nm à 10,9 nm après calcination. La contraction du réseau est donc de 20%, de même ordre de grandeur que celle obtenue (17%) dans le cas d'une extraction à l'éthanol pendant 8 heures suivie d'une calcination. Lorsque le TiO_2 est calciné par IF une plus grande contraction du réseau est obtenue (25%).

Des analyses par adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur les échantillons calcinés après extraction à l'eau. Les isothermes de sorption d'azote montrent que les matériaux sont mésoporeux (Figure III-38a). La Figure III-38b présente les distributions des diamètres des pores des TiO_2 calcinés dans un four classique qui sont centrées sur 6,3 nm et 6,7 nm pour 8 heures et 15 heures de traitement, respectivement, et celle du TiO_2 calciné par IF qui montre un diamètre de pores de 3,5 nm. Les valeurs de surface spécifique, de diamètre des pores et du

volume poreux des TiO_2 calcinés par les deux méthodes sont données dans le Tableau III-5. Les matériaux extraits pendant 8 heures à l'eau puis calcinés par les deux méthodes présentent à peu près les mêmes propriétés texturales, tandis que le TiO_2 extrait pendant 15 heures possède une surface spécifique et un volume poreux plus petits.

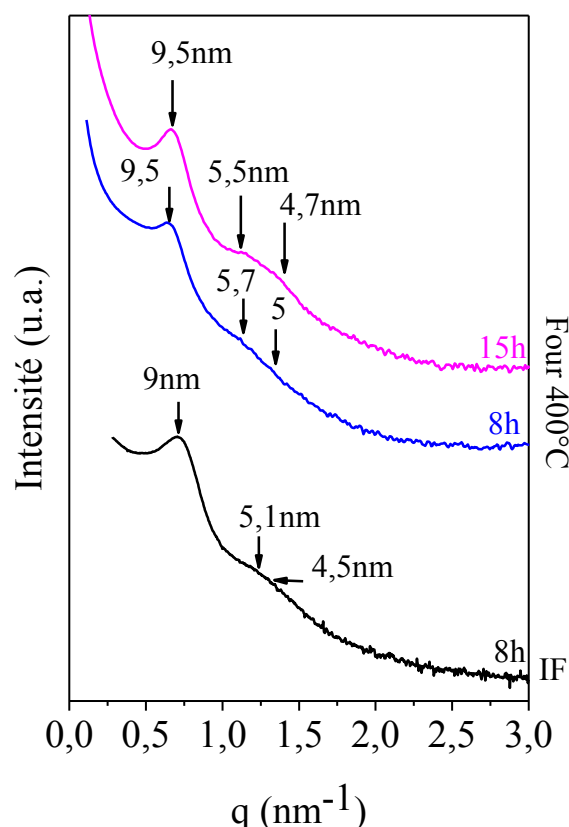


Figure III-37 – Diffractogrammes SAXS des matériaux mésoporeux TiO_2 extraits à l'eau puis calcinés dans un four et par IF.

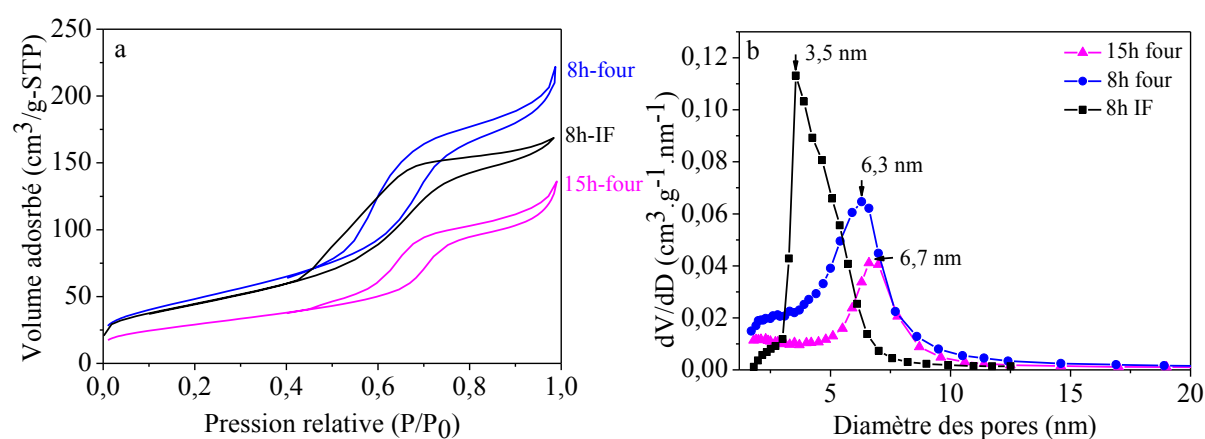
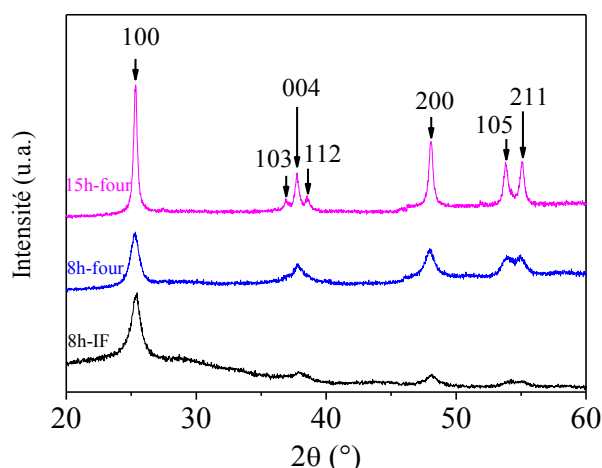


Figure III-38 – Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et de la distribution des diamètres des pores (b) des TiO_2 extraits à l'eau pendant différentes durées puis calcinés au four et par IF.

Tableau III-5 – Surface spécifique (S_{BET}), diamètre des pores (D_p) et volume poreux (V_p) des TiO_2 extraits à l'eau puis calcinés dans un four et par IF.

Temps (h)+calcination	d' immersion	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
8-IF		163	3,5	0,21
8-four		177	6,4	0,29
15-four		105	6,8	0,17

Les diffractogrammes DRX des matériaux calcinés après extraction à l'eau (Figure III-39) montrent la formation de la phase anatase. Les raies de la phase anatase sont les mieux résolues pour l'échantillon extrait pendant 15 heures puis calciné, celui qui présente les moins bonnes propriétés texturales. Ces résultats montrent que la durée du traitement dans l'eau favorise la nucléation de la phase anatase et les matériaux obtenus après calcination sont mieux cristallisés.

Figure III-39 – Diffractogrammes des rayons X des TiO_2 mésoporeux extraits à l'eau puis calcinés au four et par IF.

La Figure III-40 montre que l'irradiation du MeO en solution aqueuse en présence du TiO_2 extrait à l'eau pendant 8 heures à température ambiante entraîne une baisse de la concentration du colorant, qui correspond à peu près à 20% pendant 240 min. Après calcination du TiO_2 extrait à l'eau et à l'éthanol, au four ou par IF, l'activité photocatalytique des matériaux s'améliore. Lorsque les matériaux sont calcinés au four, la cinétique de la dégradation du MeO en utilisant le TiO_2 obtenu par extraction à l'eau est meilleure que celle du TiO_2 extrait à l'éthanol, dont le MeO se dégrade à 87% en 175 min (Figure III-40a). La cinétique du TiO_2 extrait à l'eau puis calciné au four correspond à une loi exponentielle d'ordre 1, puisque $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la réaction est linéaire (Figure III-40b). Pour cette réaction k vaut $0,012 \text{ min}^{-1}$ et le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est égal à 58 min. La réaction de photodégradation catalysée avec le matériau extrait à l'eau puis calciné par IF à

460°C donne $k = 0,014 \text{ min}^{-1}$, et $t_{1/2} = 49 \text{ min}$ (Figure III-40b) et est plus rapide comparée à celle du TiO_2 extrait à l'éthanol puis calciné au four ($k = 0,0087 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 79 \text{ min}$). En comparaison avec l'anatase commercial ($k = 0,01197 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 58 \text{ min}$) (cf. Figure III-12, p. 91), on constate que le TiO_2 extrait à l'eau et calciné par IF présente une cinétique relativement plus rapide. Ce qui signifie qu'une extraction à l'eau au lieu de l'éthanol améliore l'activité photocatalytique du TiO_2 et le rend plus actif vis-à-vis de la lumière UV. Le traitement du TiO_2 à l'eau avant calcination diminue le nombre de défauts de surface et favorise la cristallisation de la charpente en anatase, ce qui conduit à une meilleure performance photocatalytique²¹.

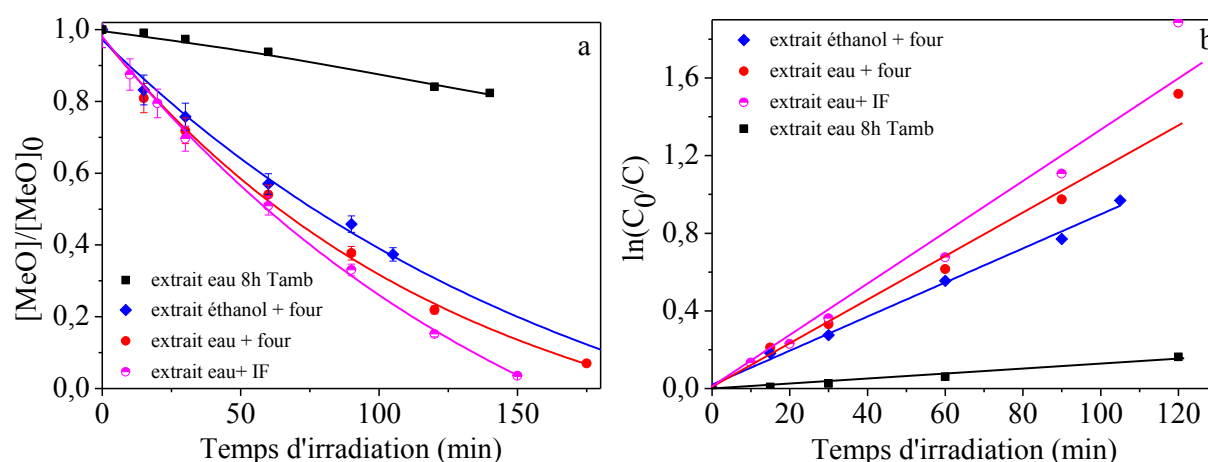


Figure III-40 – Cinétique de photodégradation du méthylorange (a) et tracé de $\ln(C_0/C)=f(t)$ (b) obtenue en utilisant les matériaux TiO_2 extraits 8 h à l'eau et ceux extraits à l'eau ou à l'éthanol puis calcinés au four ou par IF.

1.4. Discussion concernant les différentes méthodes d'élimination du P123 de TiO_2

Le Tableau III-6 résume les avantages et les inconvénients des méthodes d'élimination de

L'extraction de la mésophase hybride TiO_2 à l'éthanol suivie d'une calcination à 400°C est une méthode efficace pour l'élimination du P123, mais longue et coûteuse en énergie. En utilisant cette méthode, le P123 n'est que partiellement recyclable et la contraction du réseau poreux peut atteindre 30%. Le matériau obtenu est semi-cristallin (60% en anatase) et par conséquent son activité photocatalytique pour la dégradation du MeO est moins bonne que l'anatase commercial ayant des cristallites dont la taille est 10 nm.

La calcination par IF est une méthode thermique également efficace et rapide, permettant d'obtenir des TiO_2 mésoporeux dans 30 min. Par contre, cette méthode n'est pas adaptée pour les grandes quantités d'échantillons. De plus, elle ne permet pas le recyclage du P123 éliminé de la mésophase hybride et cause une contraction du réseau poreux de 23%. L'activité photocatalytique des TiO_2 obtenus par IF est moins bonne que celle de l'anatase commercial.

Contrairement aux méthodes thermiques, l'extraction du P123 à l'eau est une méthode douce, simple et rapide, mais elle est inefficace pour éliminer la totalité du tensioactif des mésophases. Les matériaux TiO_2 mésoporeux obtenus suite à l'extraction à l'eau présentent une contraction du réseau ne dépassant pas 17%, par rapport à la mésophase hybride. Le P123 éliminé dans l'eau est partiellement recyclable. De plus, le traitement dans l'eau des TiO_2 induit la nucléation des cristaux d'anatase, qui est un phénomène qui s'améliore en augmentant la température et la durée du traitement. L'activité photocatalytique, que présentent les matériaux extraits à l'eau, n'est pas bonne par rapport à ceux obtenus par calcination. La calcination des TiO_2 , extraits à l'eau pendant 8 h, au four ou par IF, améliore leur activité photocatalytique dans le domaine de l'UV et les rend plus efficaces que l'anatase commercial pour la dégradation du MeO.

P123 des mésophases hybrides TiO_2 .

Tableau III-6 – Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées pour éliminer le P123 des mésophases TiO_2 .

Méthode d'élimination du P123	Avantages	Inconvénients
Extraction à l'EtOH+calcination à 400°C	- Réseau hexagonal conservé - Efficace - Tensioactif partiellement recyclable	- Contraction du réseau (30%) - Méthode coûteuse (EtOH, $T^\circ\text{C}=400^\circ\text{C}$, N_2 et O_2), longue (2 jours) - Photoactivité moins bonne que pour l'anatase commerciale
Calcination par IF	- Rapide - Efficace (si répétée 2 fois à 300°C) - Réseau hexagonal conservé (300°C)	- Contraction du réseau (23%) - Coûteuse ($T^\circ\text{C}=300^\circ\text{C}$) - Tensioactif non recyclable - Quantité à calciner limitée (100mg) - Atmosphère non contrôlable - Photoactivité moins bonne que l'anatase commerciale
Extraction à l'eau	- Simple, douce (T_{amb}) - Rapide (30 min) - Réseau hexagonal conservé - Tensioactif partiellement recyclable - Contraction du réseau (10%) - Induit la nucléation de l'anatase	- Elimination partielle du TA (80%) - Photoactivité moins bonne que le TiO_2 calciné (nécessité de calciner)
Extraction à l'eau + calcination	- Réseau hexagonal conservé - Tensioactif recyclable - Efficace - Photoactivité meilleure que l'anatase commercial (extrait 8 h)	- Méthode coûteuse ($T^\circ\text{C}\geq 400^\circ\text{C}$, N_2 et O_2) et longue (2 jours)

Nous pouvons donc conclure que l'extraction de la mésophase hybride TiO_2 à l'eau avant calcination donne des TiO_2 mésoporeux plus performants en photocatalyse. Parmi toutes les méthodes d'élimination du P123, la calcination par IF est une méthode efficace, est la plus rapide et par conséquent, la moins coûteuse en énergie. La combinaison de l'extraction à l'eau et la calcination par IF donne des TiO_2 mésoporeux, cristallisés en anatase, efficaces en

photocatalyse et plus performants que l'anatase commercial, tout du moins pour la photodégradation du MeO.

Le traitement des mésophases hybrides SiO₂ préparées avec le mécanisme LCT dans l'eau a été aussi testé (Annexe 1). Quelle que soit la température du traitement dans l'eau, cette méthode n'est pas efficace pour l'élimination du P123 des mésophases hybrides SiO₂. Les valeurs maximales de surface spécifique et de volume poreux (en comparaison avec les valeurs obtenues après extraction à l'éthanol) ne sont pas atteintes après 32 h de traitement dans l'eau. Les spectres IRTF des SiO₂ traités dans l'eau montrent que le P123 est présent. Pour mieux comprendre la différence du comportement des mésophases SiO₂ et TiO₂, une comparaison des spectres RMN du solide ¹H découplé ¹³C MAS a été faite (Figure III-41). Les raies de résonance du P123 sont présentes sur les spectres des mésophases hybrides TiO₂ et SiO₂. Dans le cas de la mésophase SiO₂, les raies de résonance correspondant aux groupements PO et EO du P123 sont plus larges que celles présentes sur le spectre des mésophases TiO₂. En particulier, la raie des CH₂ détectée à 71 ppm est très large (~ 300 Hz), traduisant probablement une interaction plus forte entre le P123 et la matrice silicatée. Cela peut expliquer la raison pour laquelle l'élimination du P123 à partir de TiO₂ est plus facile qu'à partir de la mésophase hybride silicatée.

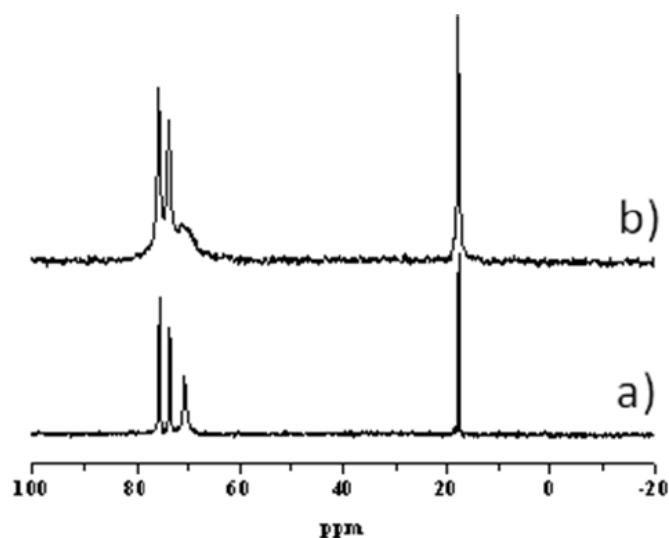


Figure III-41 – Spectres RMN ¹H découplé ¹³C MAS des mésophases hybrides TiO₂ (a) et SiO₂ (b).

2. Stabilité hydrothermale des TiO₂ mésoporeux

Le TiO₂ est un semi-conducteur qui peut être utilisé dans plusieurs domaines d'applications, tels que l'électronique, la photoélectronique, en tant que capteur chimique ou la catalyse. La stabilité des TiO₂ mésoporeux à des températures supérieures à 100°C est un facteur

important pour le développement de ses applications potentielles. Pour cela la stabilité hydrothermale des oxydes de titane mésoporeux a été évaluée en les immergeant dans l'eau à 120°C. Ces expériences ont été effectuées sur les matériaux obtenus après extraction à l'éthanol suivie d'une calcination à 400°C.

Pour réaliser ces expériences, une masse de 2,5g de TiO_2 , extrait ou calciné, a été immergée dans un ballon contenant 50 ml d'eau distillée. Des prélèvements ont été réalisés à intervalles de temps réguliers entre 15 min et 24 h. Après filtration, le matériau a été rincé à l'eau distillée, puis 3 fois à l'acétone et laissé sécher à l'air.

2.1. Organisation et texture des TiO_2 immergés à 120°C.

Les diffractogrammes SAXS du TiO_2 non calciné et immergé dans l'eau à 120°C (Figure III-42A) montrent que le TiO_2 mésoporeux maintient sa structure hexagonale pendant 30 minutes d'immersion dans l'eau. Quand la durée d'immersion passe à 1 heure, les réflexions secondaires disparaissent, révélant une perte de structuration du matériau. Toutefois, la présence de la raie (100) suggère que le réseau est toujours présent, mais l'ordre à grande distance diminue. A 1 heure d'immersion, l'intensité de la raie (100) devient faible. Les échantillons obtenus après une heure d'immersion présentent des diffractogrammes ayant des intensités des raies très faibles. Au-delà de 6 heures d'immersion du matériau à 120°C, la raie (100) disparaît. Ainsi le traitement dans l'eau à 120°C des matériaux TiO_2 non calcinés détériore la structuration. En ce qui concerne le TiO_2 mésoporeux calciné, les diffractogrammes SAXS montrent que ce matériau ne résiste pas longtemps au traitement dans l'eau à 120°C (Figure III-42B). Dès 30 minutes d'immersion les réflexions secondaires disparaissent, montrant la perte de structuration du matériau. Toutefois, la présence de la raie (100) démontre que le réseau est toujours présent, mais l'ordre à grande distance diminue. L'intensité de cette raie (100) devient plus faible lorsque le temps d'immersion est de 4 heures. Les échantillons obtenus au-delà de 4 heures d'immersion présentent des raies de très faibles intensités. Après 7 heures d'immersion du matériau à 120°C les raies disparaissent, ce qui montre que le traitement du matériau TiO_2 calciné dans l'eau à 120°C affecte sa structure et détruit son organisation.

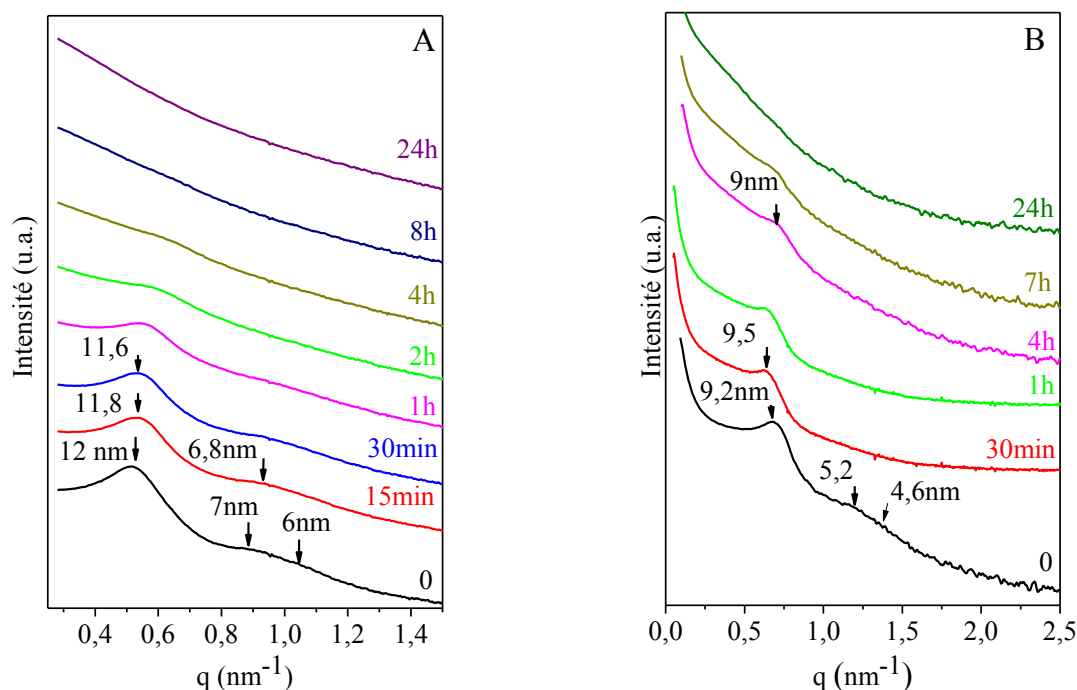


Figure III-42 – Evolution des diffractogrammes SAXS des matériaux TiO_2 extraits à l'éthanol (A) et calcinés (B) en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 120°C .

Le matériau TiO_2 non calciné immergé pendant 15 minutes à 120°C présente une isotherme de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux (Figure III-43A). A partir de 2 heures et jusqu'à 24 heures d'immersion, la condensation capillaire s'étend sur une plus grande gamme de pression relative. Le volume adsorbé d'azote diminue fortement pour des pressions relatives élevées. Les isothermes obtenues tendent vers le type II caractéristique des matériaux macroporeux. La macroporosité dans ces matériaux peut être due à la porosité interparticulaire induite, suite à la déstructuration des matériaux sous effet de la température élevée de l'eau. Ces résultats sont confirmés en examinant la distribution des diamètres des pores, qui s'élargit et les valeurs dV/dD diminuent avec le temps d'immersion de l'échantillon dans l'eau à 120°C traduisant un effondrement du réseau poreux. Ces résultats signifient que l'immersion des matériaux TiO_2 non calcinés dans l'eau bouillante détruit la mésoporosité. Un comportement similaire est observé avec le TiO_2 calciné (Figure III-43B). Cependant, ce matériau présente une stabilité hydrothermale plus élevée que celle du matériau extrait à l'éthanol. En fait, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions des tailles de pores ne sont pas fortement modifiées jusqu'à 7 heures d'immersion. Après 24 heures d'immersion une hystérèse de type H_3 est observée (Figure III-43Ba), signifiant que les échantillons présentent une porosité interparticulaire et une perte de la mésoporosité interne.

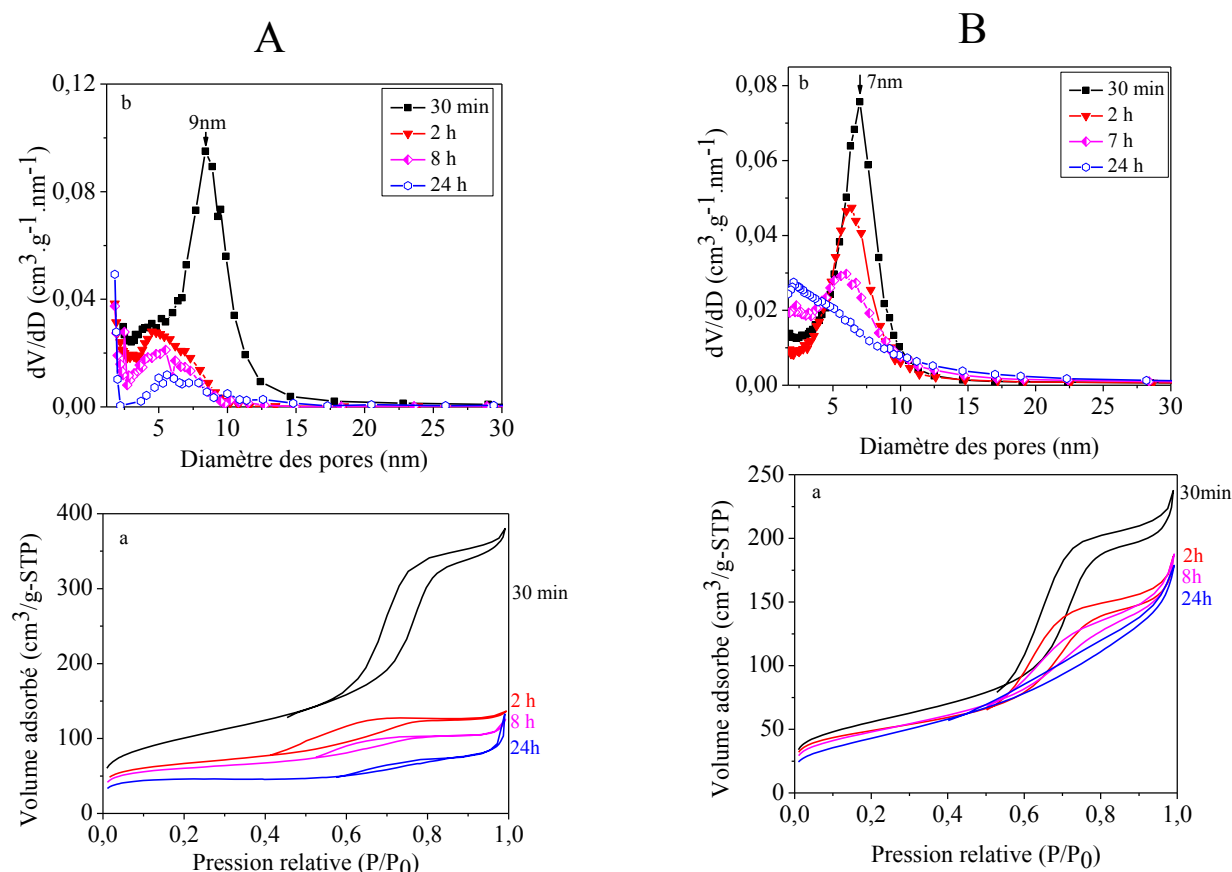


Figure III-43 – Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et des distributions de diamètres de pores (b) des matériaux TiO_2 extraits à l'éthanol (A) et calcinés au four (B) en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 120°C .

L'évolution des valeurs de la surface spécifique, du volume et du diamètre des pores des matériaux TiO_2 immergés dans l'eau à 120°C en fonction du temps, avant et après calcination, est donnée dans le Tableau III-7. On note une augmentation de la surface spécifique du TiO_2 non calciné de 287 à $356 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, dans les 30 premières minutes après immersion dans l'eau, signifiant une élimination du P123 résiduel, laquelle est également mise en évidence sur les spectres IRTF (Figure III-44).

Tableau III-7 – Paramètres physico-chimiques texturaux des matériaux TiO_2 extraits à l'éthanol et calcinés au four immergés dans l'eau à 120°C en fonction du temps.

Temps d'immersion (h)	TiO_2 extraits à l'éthanol			TiO_2 calcinés à 400°C		
	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
0	287	9,1	0,34	162	6,8	0,22
0,5	356	9,1	0,50	197	7,0	0,30
1	354	8,0	0,56	193	6,7	0,27
2	226	-	0,21	170	6,5	0,23
4	280	-	0,16	165	5,9	0,22
8	202	-	0,12	170	5,8	0,23
24	149	-	0,09	157	-	0,19

Au delà de 30 minutes d'immersion du matériau extrait le diamètre des pores s'élargit. La surface spécifique diminue progressivement, pour atteindre après 24 heures d'immersion, une valeur de $149 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur correspond à une diminution de 35,5% par rapport à la valeur obtenue après 30 minutes. La valeur initiale de la surface spécifique du TiO_2 calciné ($162 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) est plus faible que celle du TiO_2 extrait à l'éthanol, dû au processus de calcination. Pour le matériau calciné à 400°C , les molécules de tensioactif ont été complètement éliminées, ainsi aucune augmentation significative de la surface spécifique n'est observée dans la première heure du traitement. Ensuite, on constate une diminution de S_{BET} , mais qui est moins prononcée que pour le matériau extrait. Elle atteint $157 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après 24 heures, correspondant à 80 % de sa valeur initiale.

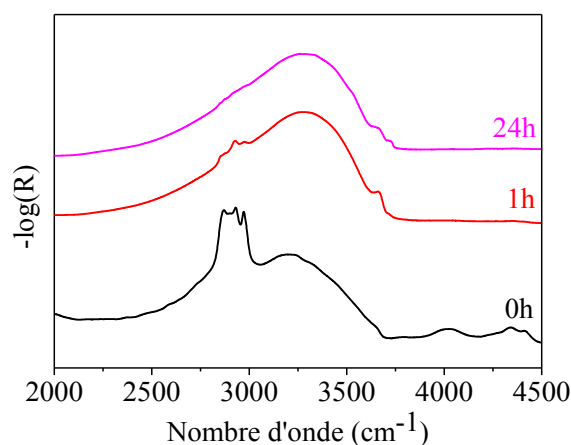


Figure III-44 – Evolution des spectres IRTF des TiO_2 non calcinés en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 120°C .

2.2. Caractéristiques cristallographiques des matériaux.

Les analyses par DRX (Figure III-45a) et par spectroscopie Raman (Figure III-45b) ne montrent pas de changement des caractéristiques de surface des matériaux TiO_2 calcinés lors de leur immersion dans l'eau à 120°C . En fait, les réflexions (101), (004), (200), (105), (211) et (204) correspondantes à la phase anatase sont observées sur les 3 diffractogrammes (2, 8 et 24 heures d'immersion dans l'eau à 120°C) (Figure III-45a). Cependant, il faut noter que le Ti_3O_5 et la phase brookite sont présents sur les DRX. La Figure III-45b montre une augmentation progressive des intensités des raies Raman correspondantes à la phase anatase de TiO_2 . Après 1 heure d'immersion la présence de larges raies, de faible intensité, attribuées à la phase anatase du TiO_2 est observée, indiquant que l'oxyde de titane est encore mal cristallisé. Lorsque le temps d'immersion augmente l'intensité des bandes caractéristiques de l'anatase s'intensifie progressivement. Les phases Ti_3O_5 et brookite n'ont pas été détectées sur les spectres Raman. Toutefois, les spectres Raman et les analyses de DRX montrent que la

phase anatase est la phase cristalline prépondérante présente dans les matériaux immergés dans l'eau bouillante pendant 24 heures. D'après le spectre Raman, la position de la première raie à 146 cm^{-1} , correspondant au mode $E_{g(1)}$, permet d'évaluer la taille des cristallites qui est dans ce cas inférieure à 10 nm. Nous pouvons conclure que le matériau initialement amorphe devient cristallin (phase anatase) à partir de 6 heures d'immersion. Cette modification corrobore la baisse de la surface spécifique du matériau, du volume ainsi que du diamètre des pores.

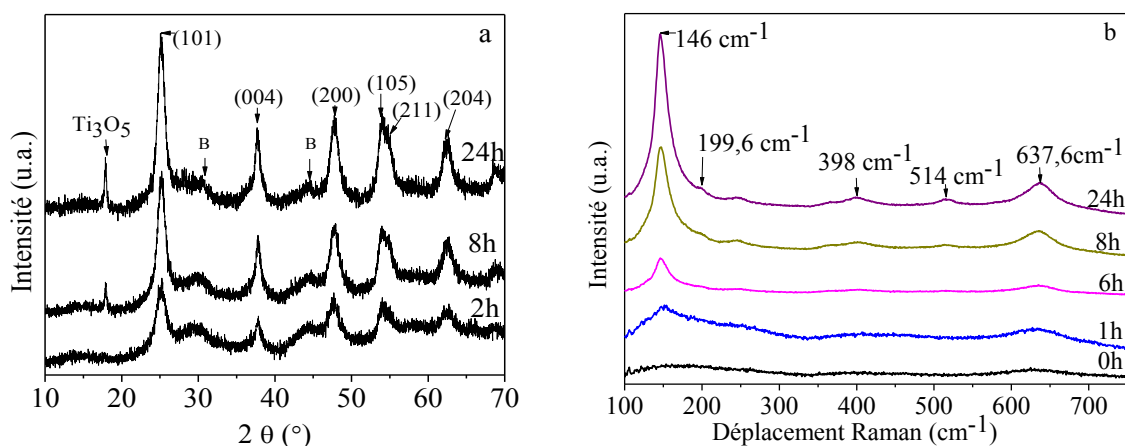


Figure III-45 – Evolution des diffractogrammes rayons X (a) et des spectres Raman (b) des matériaux TiO₂ non calcinés en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 120°C.
(B: Brookite)

2.3. Influence de l'immersion dans l'eau à 120°C sur les OH de surface.

La forte contraction du réseau poreux des TiO₂ après calcination est due à la condensation des OH. Par contre, les TiO₂ extraits possèdent un plus grand nombre des OH de surface et par conséquent présentent une contraction du réseau poreux moins marquée. Dans cette étude, nous avons évalué la variation de la densité des OH de surface en fonction de la durée d'immersion dans l'eau à 120°C du TiO₂ par des analyses thermogravimétriques. La Figure III-46A montre l'évolution des thermogrammes des TiO₂ extraits à l'éthanol, puis immergés dans l'eau à 120°C. Au-dessus de 300°C la perte de masse est due à la déshydroxylation, suite à la condensation du Ti-OH⁴ et est de 1,55 ; 1,7 ; 1,93 et 1,6 % pour le TiO₂ immergé pendant 1 ; 2,5 ; 8 et 24 heures, respectivement.

La densité des OH de surface pour les TiO₂ mésoporeux a été calculée, à partir de la perte de masse après l'élimination complète de l'eau physisorbée et de la quantité restante de P123 dans les pores, selon l'équation suivante :

$$\text{OH (nm}^{-2}\text{)} = \frac{\Delta m_2 N_A}{S_{\text{BET}} m M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

où m est la masse de l'échantillon, Δm est la perte de masse lors de la déshydroxylation, N_A est le nombre d'Avogadro, M_{H_2O} est la masse moléculaire de l'eau et S_{BET} est la surface spécifique du TiO_2 .

Le traitement dans l'eau à 120°C affecte significativement la concentration des OH de surface (Figure III-46B). L'augmentation du temps d'immersion de 1 à 8 heures entraîne une augmentation de la densité des OH de surface de 2,7 à 4,8 $OH.nm^{-2}$. Après 8 heures d'immersion dans l'eau à 120°C la concentration des OH reste presque constante et sa valeur est d'environ 5 $OH.nm^{-2}$. La diminution de la surface spécifique caractérise l'effondrement progressif de la mésostructure. La surface spécifique varie de 420 à 149 $m^2.g^{-1}$, lorsque le temps d'immersion passe de 30 minutes à 24 heures (Tableau III-7). Dans le même temps, les réflexions sur les spectres SAXS des matériaux correspondants disparaissent (Figure III-42). Ces résultats sont bien en accord avec l'augmentation de la densité OH et avec la formation de la phase anatase, lorsque la durée de traitement dans l'eau est prolongée.

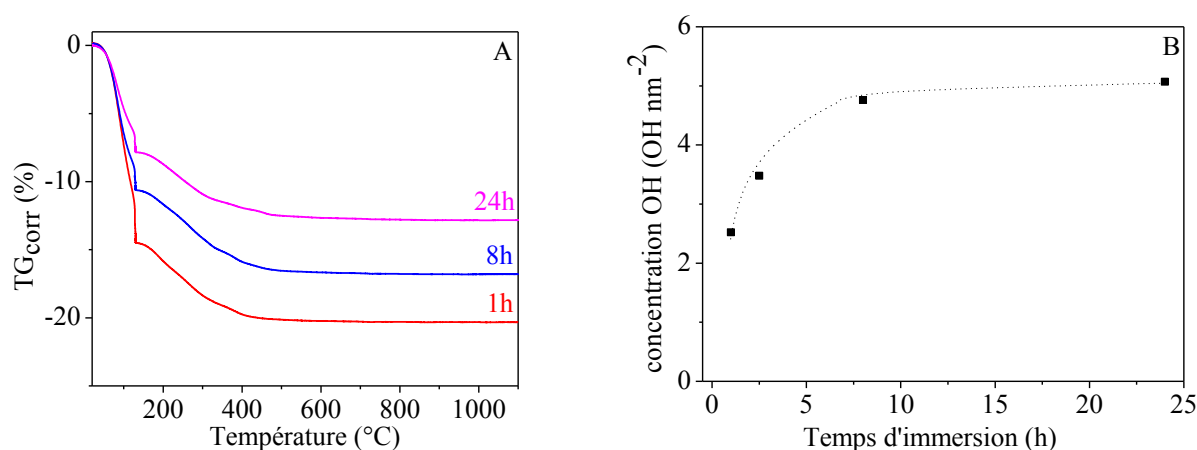


Figure III-46 – Evolution des thermogrammes (A) et de la concentration des OH de surface (B) des TiO_2 extraits à l'éthanol puis immergés dans l'eau à 120°C.

Pratsinis *et al.*²² ont constaté que le TiO_2 (92% en poids) a une concentration en groupes $OH.nm^{-2}$ comprise entre 5,4 et 6,1, selon la valeur de la surface spécifique de l'échantillon et de la méthode de préparation du matériau. Cette concentration est du même ordre de grandeur que celle que nous avons obtenu pour le TiO_2 après 8 heures d'immersion dans l'eau à 120°C (5 $OH.nm^{-2}$). Elle reste toutefois bien inférieure à celle d'un TiO_2 complètement hydroxylé (12 à 14 $OH.nm^{-2}$)⁴.

2.4. Photoactivité des matériaux TiO_2 extraits puis immergés dans l'eau à 120 °C

Des mesures de réflectance diffuse par spectroscopie UV-Visible ont été réalisées afin de calculer les énergies bandgap des matériaux non calcinés, qui cristallisent sous forme anatase par traitement dans l'eau à 120°C. Tous les échantillons présentent une forte absorption entre

230 et 320 nm (Figure III-47A). Les spectres d'énergie bandgap des matériaux sont présentés sur la Figure III-47B. Le matériau initial non calciné donne une énergie bandgap de 2,97 eV et cette valeur reste constante pendant 1 heure d'immersion. Après 8 heures d'immersion l'échantillon TiO_2 possède une valeur d'énergie bandgap plus grande, égale à 3,3 eV, puis elle décroît lorsque le temps d'immersion dans l'eau bouillante augmente jusqu'à 24 heures pour atteindre une valeur égale à 3,0 eV. Ces valeurs ne sont pas en accord avec les résultats obtenus par DRX et par spectroscopie Raman. En effet, une croissance des cristallites d'anatase a été observée et dans ce cas une diminution de l'énergie bandgap aurait dû être enregistrée. Toutefois, la taille des nanocristallites d'anatase dans ces échantillons étant inférieure à 10 nm, l'augmentation des valeurs de l'énergie bandgap observée peut être due à un effet de la taille quantique des semi-conducteurs¹¹⁻¹⁴.

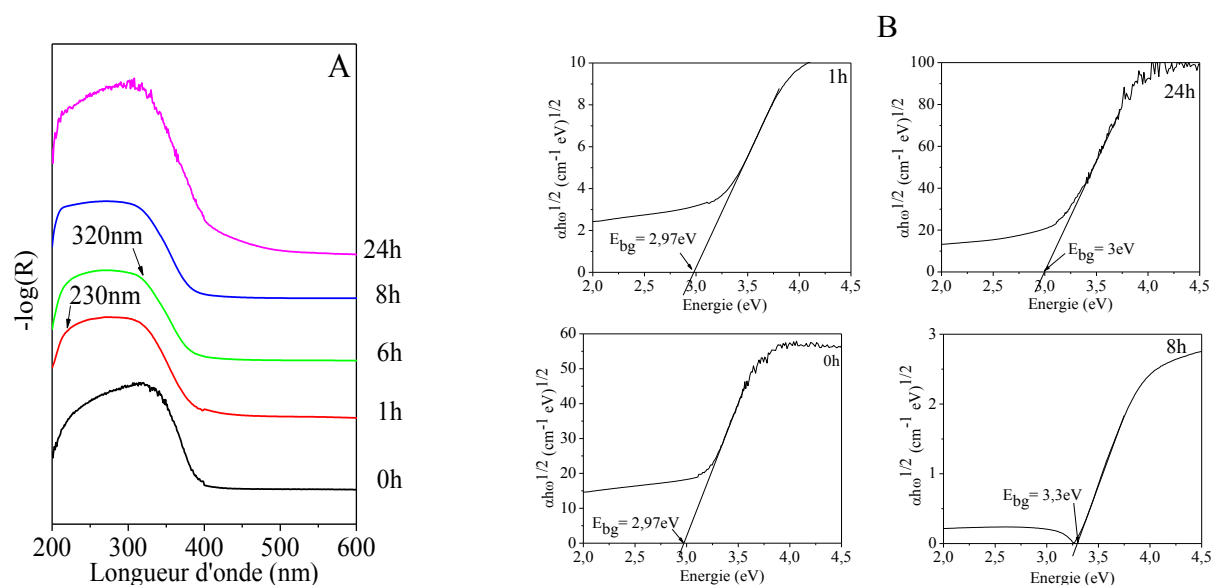


Figure III-47 – Evolution des spectres de réflectance diffuse UV-Visible (A) et des spectres de l'énergie bandgap (B) des matériaux TiO_2 non calcinés pour plusieurs temps d'immersion dans l'eau à 120°C.

La photodégradation du MeO par les matériaux TiO_2 non calcinés et immergés dans l'eau à 120°C a été étudiée (Figure III-48). Cette photodégradation est la plus rapide en utilisant le TiO_2 immergé pendant 1 heure à 120°C (83 % de MeO est dégradée en 240 minutes). L'augmentation du temps d'immersion à 8 heures, diminue l'efficacité de la photodégradation. Aucune différence significative n'est observée avec les échantillons traités pendant 8 à 24 heures. Par comparaison avec le matériau TiO_2 extrait à l'éthanol (Figure III-12), les matériaux non calcinés et traités à l'eau bouillante possèdent une certaine activité photocatalytique, due à la formation d'anatase. La meilleure activité photocatalytique est obtenue en utilisant le TiO_2 qui présente la plus grande surface spécifique (Tableau III-7). On

peut supposer que le nombre de sites actifs pour l'adsorption des molécules MeO augmente avec la surface disponible.

Les cinétiques de photodégradation suivent une loi exponentielle d'ordre 1, puisque $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la réaction est linéaire (coefficient de corrélation de $R^2=0,99$, Figure III-48B). A partir de cette droite, la constante de vitesse de la réaction photocatalytique et le temps de demi-réaction peuvent être déterminés. Le matériau immergé dans l'eau à 120°C pendant une heure a une constante k de 0,005 min⁻¹ et un temps ($t_{1/2}$) de 138 min, tandis que les matériaux immergés pendant 8 et 24 heures donnent une constante k de 0,0035 min⁻¹ et un temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) de 198 min. Ces résultats montrent que lorsque la photodégradation de MeO est réalisée en utilisant le TiO₂ nanocristallin mésoporeux avec une taille de pores uniforme, la cinétique est plus rapide. Comme attendu, le degré de cristallinité de TiO₂ joue un rôle important dans l'activité photocatalytique.

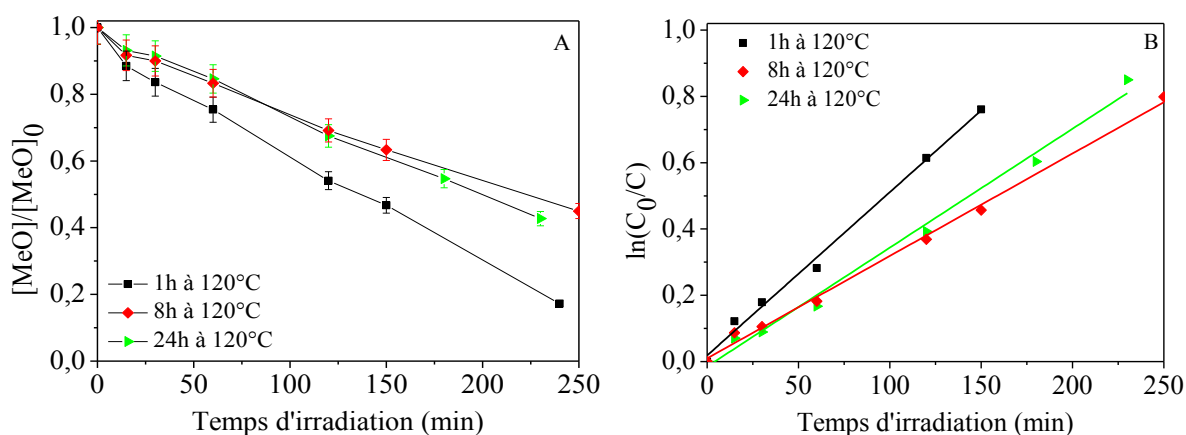


Figure III-48 – Cinétique de photodégradation du méthylorange (A) et représentation de $\ln(C_0/C)=f(t)$ (B) en utilisant les matériaux extraits à l'éthanol puis immergés dans l'eau pendant 1, 8 et 24 heures à 120°C.

Les matériaux TiO₂ traités dans l'eau à 120°C avant et après calcination présentent des résultats quasiment identiques. Dans les deux cas, la valeur de la surface spécifique diminue et la mésostructure s'effondre au-delà d'une heure de traitement à 120°C.

Lors de l'immersion des matériaux TiO₂ amorphes dans l'eau une nucléation de la phase anatase a lieu (Figure III-49, étape 1). Après une heure de traitement, l'apparition et la croissance de la structure cristalline se conjuguent avec une perte d'ordre du réseau de mésopores (Figure III-49, étape 2). L'augmentation du temps d'immersion à 120°C favorise la croissance des cristallites d'anatase, mais dans le même temps la mésostructuration est complètement détruite (Figure III-49, étape 3). Concernant le matériau TiO₂ calciné à 400°C qui est par nature semi-cristallin (anatase) son traitement dans l'eau à 120°C provoque la

croissance des cristallites d'anatase, ce qui induit un effondrement de la structure. Après le traitement dans l'eau bouillante le mode $E_{g(1)}$ est légèrement décalé vers les plus faibles nombres d'ondes, caractérisant une taille de cristallites plus grande (Figure III-50). Ainsi, on peut supposer que la croissance des cristallites au cours du traitement du matériau calciné dans l'eau bouillante provoque sa désorganisation.

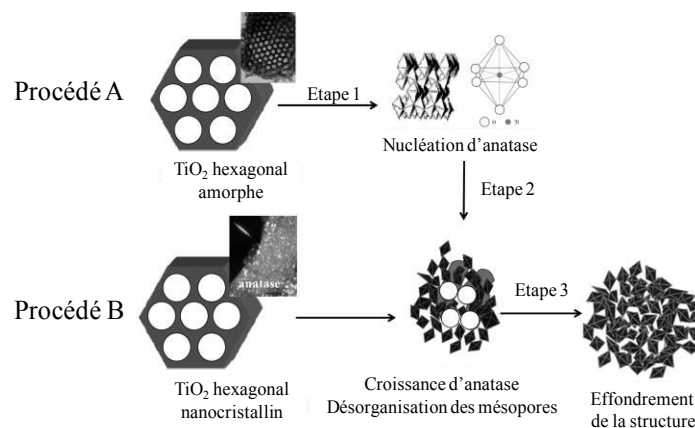


Figure III-49 – Schéma illustrant l'évolution de la structure des mésopores du TiO_2 au cours de l'immersion dans l'eau à $120^\circ C$. Procédé A pour le TiO_2 non calciné, procédé B pour le TiO_2 après calcination²³.

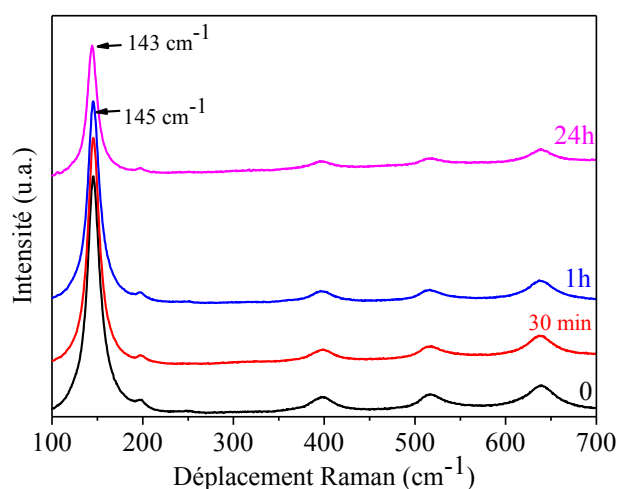


Figure III-50 – Evolution des spectres Raman du TiO_2 calciné pour différents temps d'immersion dans l'eau à $120^\circ C$.

3. Conclusion

Nous avons amélioré la synthèse des TiO_2 mésoporeux cristallins, en optimisant en particulier les conditions d'élimination du copolymère P123. Trois méthodes ont été explorées : (i) extraction avec l'éthanol suivie d'une calcination au four à $400^\circ C$, (ii) calcination par IF et (iii) élimination du P123 avec l'eau. L'influence de ces trois méthodes, sur la structure, la texture et la cristallinité des matériaux TiO_2 , a été étudiée. L'efficacité de l'élimination du P123 par chacune de ces méthodes a été vérifiée. Finalement, la photoactivité, des matériaux

TiO₂ poreux obtenus par chacune des méthodes, a été testée. La comparaison montre que l'élimination du P123 par traitement des mésophases dans l'eau est une méthode douce et simple. La structure du matériau obtenu après traitement dans l'eau à température ambiante est conservée. L'élimination du P123 par l'eau est plus efficace comparée à une extraction avec l'éthanol. De plus, le P123 est recyclable. Enfin, le dernier avantage concerne la formation de la phase anatase qui est induite par le traitement dans l'eau. L'activité photocatalytique des mésophases traitées dans l'eau est médiocre et n'est améliorée qu'après calcination. La combinaison de l'extraction du P123 à l'eau, qui est meilleure que l'extraction à l'éthanol, avec la calcination par IF, qui est une méthode thermique rapide et efficace, permet d'obtenir des TiO₂ mésoporeux possédant une meilleure activité photocatalytique que celle de l'anatase commercial.

L'extraction des molécules de P123 des mésophases hybrides SiO₂ préparés, selon le mécanisme LCT, est inefficace et moins importante que celle obtenue avec les mésophases homologues du TiO₂. Cela est certainement dû à des interactions différentes entre le P123 et la matrice silicatée et celles du P123 avec la matrice d'oxyde de titane.

La stabilité hydrothermale des TiO₂ mésoporeux, qu'ils soient calcinés ou non, a été étudiée dans l'eau à 120°C. Le comportement de ces matériaux est similaire et les résultats montrent qu'en fonction du temps du traitement, la structure hexagonale des matériaux s'effondre conjointement à la cristallisation de l'oxyde de titane et à la croissance de la phase anatase.

4. Références bibliographiques

1. K. Zimny, C. Carteret, M. J. Stébé, and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 6585–6594.
2. K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M.-J. Stébé, and J.-L. Blin, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2113.
3. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603–619.
4. G. M. S. ElShafei, C. A. Philip, and N. A. Moussa, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **79**, 253–260.
5. S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **5647**, 2730–2734.
6. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, **912**, 912–916.
7. T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, and K. Hirao, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4947–4952.
8. S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, **189**, 296–300.
9. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3746–3752.
10. T. Benamor, L. Michelin, B. Lebeau, and C. Marichal, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **147**, 334–342.
11. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 735–758.
12. W. Grünwald, A. Grunwald, and H. Hofmann, *Small Dimensions and Material Properties A Definition of Nanotechnology*, 35th edn., 2003.
13. A. L. Stroyuk, A. I. Kryukov, S. Y. Kuchmii, and V. D. Pokhodenko, *Theor. Exp. Chem.*, 2005, **41**, 207–228.
14. V. S. Gurin, *Int. J. Quantum Chem.*, 1999, **71**, 337–341.
15. H. De Paz-Simon, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, S. Rigolet, L. Michelin, L. Vidal, and B. Lebeau, *Langmuir*, 2013, **29**, 1963–1969.
16. O. H. Han and Y. Kyung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2008, **29**, 911–912.
17. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1961–1968.
18. J. Ma, C. Guo, Y. Tang, J. Wang, L. Zheng, X. Liang, S. Chen, and H. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **299**, 953–961.
19. K. Yanagisawa and J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7781–7787.
20. H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, and S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1694–1703.
21. T. Sreethawong, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, *Catal. Commun.*, 2005, **6**, 119–124.
22. R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, *Langmuir*, 2003, **19**, 160–165.
23. K. Assaker, C. Carteret, P. Durand, L. Aranda, M. J. Stebe, and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16500–16508.

CHAPITRE IV

Incorporation des métaux de transition dans la matrice d'oxyde de titane

Chapitre IV. Incorporation des métaux de transition dans la matrice d'oxyde de titane

Les propriétés du TiO_2 mésoporeux peuvent être modifiées par incorporation d'hétéroatomes dans la matrice inorganique. Il est connu par exemple que le couplage de deux semi-conducteurs améliore l'absorption des matériaux dans le domaine UV/Vis, en raison d'une augmentation de l'efficacité de séparation des porteurs de charge (e^-/h^+). Cette propriété est intéressante à exploiter, ainsi nous avons introduit des ions métalliques dans la matrice TiO_2 , espérant améliorer les propriétés photocatalytiques du TiO_2 mésoporeux. Nous nous sommes concentrés sur la synthèse des oxydes mixtes titane-zinc et titane-tungstène. Les oxydes mésoporeux mixtes $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ ont été préparés à l'aide de deux méthodes : la co-condensation et le broyage mécanique, en ayant recours à deux sources inorganiques de zinc. Pour ce qui concerne l'incorporation de tungstène dans la matrice de TiO_2 mésoporeux, elle a été effectuée seulement par co-condensation et son influence sur les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de titane mésoporeux a été étudiée.

1. Incorporation de zinc dans la matrice de TiO₂ mésoporeux

L'efficacité photocatalytique du TiO₂ dépend de plusieurs facteurs, tels que la structure cristalline, la taille des particules, la surface spécifique, la porosité^{1,2}, mais elle peut être aussi modifiée par la présence d'autres éléments dans la matrice inorganique³⁻⁵. Le but principal de l'incorporation d'hétéroatomes ou d'ions métalliques est de diminuer la largeur du 'bandgap', ou bien d'introduire un niveau énergétique intermédiaire entre les deux niveaux correspondant au bandgap du semiconducteur (bandes de conduction et de valence), afin de permettre l'absorption dans un domaine lumineux plus large. Le couplage de métaux de transition appropriés avec le TiO₂ améliore les performances photocatalytiques⁶ et se traduit par la superposition de la bande de conduction de Ti(3d) avec les niveaux (d) des métaux de transition, provoquant ainsi le déplacement de la bande d'absorption de TiO₂ vers les plus grandes longueurs d'onde. Le domaine d'absorption de lumière peut alors s'élargir pour atteindre la région visible en fonction du type de l'élément introduit et de sa concentration. Divers métaux de transition, tels que Ni²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ et Fe³⁺ peuvent être facilement incorporés dans le réseau cristallin de TiO₂ en raison de leur rayon ionique voisin⁶. Par exemple, le rayon ionique de Zn²⁺ (0,74 Å) est quasiment identique à celui des ions Ti⁴⁺ (0,75 Å) et par conséquent Zn²⁺ peut remplacer facilement Ti⁴⁺ dans le TiO₂, sans causer une distorsion du réseau cristallin et sans déstabiliser la phase anatase⁶. L'incorporation du Zn peut également conduire à la formation de titanates de zinc, lesquels sont attractifs pour divers domaines, tels que la peinture, les capteurs de gaz, la photocatalyse, la sorption⁷⁻⁹ ou encore pour des applications électroniques et pour des dispositifs à microondes.

Différentes méthodes de synthèse des TiO₂-Zn sont reportées dans la littérature. L'ajout d'un sel métallique dans un système colloïdal de TiO₂, la méthode sol-gel, l'imprégnation et le dépôt chimique en phase vapeur sont plus couramment employés. Dans ce travail, l'incorporation du zinc dans le TiO₂ mésoporeux a été effectuée par co-condensation et par broyage mécanique.

1.1. Synthèse des TiO₂-Zn par co-condensation

Les matériaux TiO₂ contenant du zinc ont été préparés en se basant sur le protocole décrit dans le Chapitre II, p. 59. La source inorganique de Zn est introduite après l'ajout de 3g de l'isopropoxide de titane (Ti(OiPr)₄) dans la solution alcoolique acide contenant le P123. La

quantité de zinc ajoutée au mélange est exprimée en pourcentage molaire x , calculé selon la relation :

$$x = \frac{n_{\text{(Zn)}}}{n_{\text{(Zn)}} + n_{\text{(Ti)}}} * 100$$

où $n_{\text{(Zn)}}$ est le nombre de moles de zinc et $n_{\text{(Ti)}}$ le nombre de moles de titane.

Dans cette étude deux sources de zinc sont utilisées, l'acétate de zinc noté $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ et le nitrate de zinc hexahydraté noté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. L'élimination du P123 a été effectuée par extraction avec l'éthanol à l'aide d'un dispositif Soxhlet pendant 8 heures. Finalement une étape de calcination est effectuée dans un four tubulaire, sous flux d'azote, avec une vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour atteindre une température de 400°C et cette température est ensuite maintenue pendant une heure sous flux d'oxygène.

La quantité réelle de zinc incorporée dans les TiO_2 mésoporeux a été déterminée par analyse élémentaire (service d'analyse élémentaire du CNRS de Vernaison). Nous avons représenté sur la Figure IV-1 le % mol réel de zinc incorporé dans le matériau mésoporeux en fonction du % molaire introduit (x). On obtient avec les deux sources une bonne corrélation, cependant, les quantités de zinc incorporées sont systématiquement inférieures à celles introduites. Le zinc n'est donc pas totalement incorporé, une fraction qui ne dépasse pas 4% est perdue au cours de la synthèse, probablement lors de l'extraction.

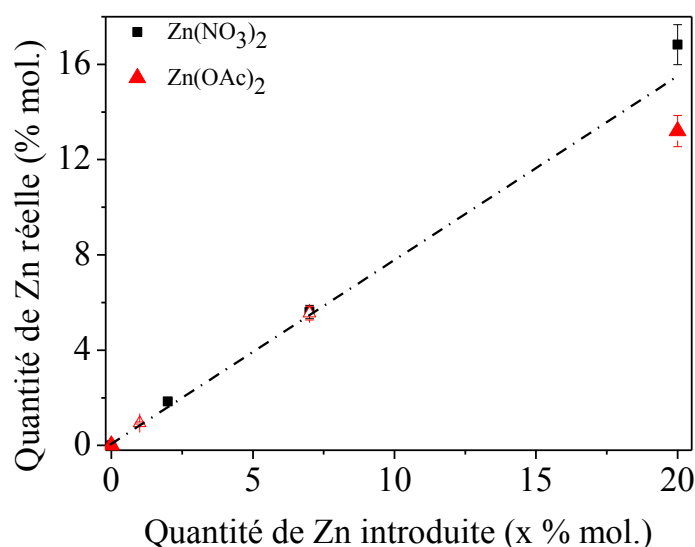


Figure IV-1 – Pourcentage réel du Zn incorporé dans les TiO_2 en utilisant le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ et le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, déterminé par analyse élémentaire en fonction du % de Zn introduit (x).

1.1.1. Influence de l'introduction du Zn sur les propriétés structurales et texturales du TiO_2 mésoporeux

L'évolution des diffractogrammes SAXS en fonction de la quantité de Zn introduite (x), en utilisant les deux sources de zinc, est représentée sur la Figure IV-2. Quelle que soit la source

de zinc utilisée, les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés avec 1% mol de Zn présentent les 3 réflexions caractérisant une structure hexagonale. La distance de Bragg (d_{10}) diminue légèrement lorsque x augmente. Pour x supérieur à 5% mol les réflexions secondaires deviennent très faibles, signifiant que l'arrangement des canaux se détériore (Figure IV-2). Pour des valeurs de x égales à 10 et 20% mol la présence d'une seule réflexion indique que la symétrie hexagonale est perdue et que les matériaux sont de type vermiforme. Le paramètre de maille a_0 est environ 10,6 nm pour les $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, quelles que soit la teneur en zinc et la source de zinc utilisée.

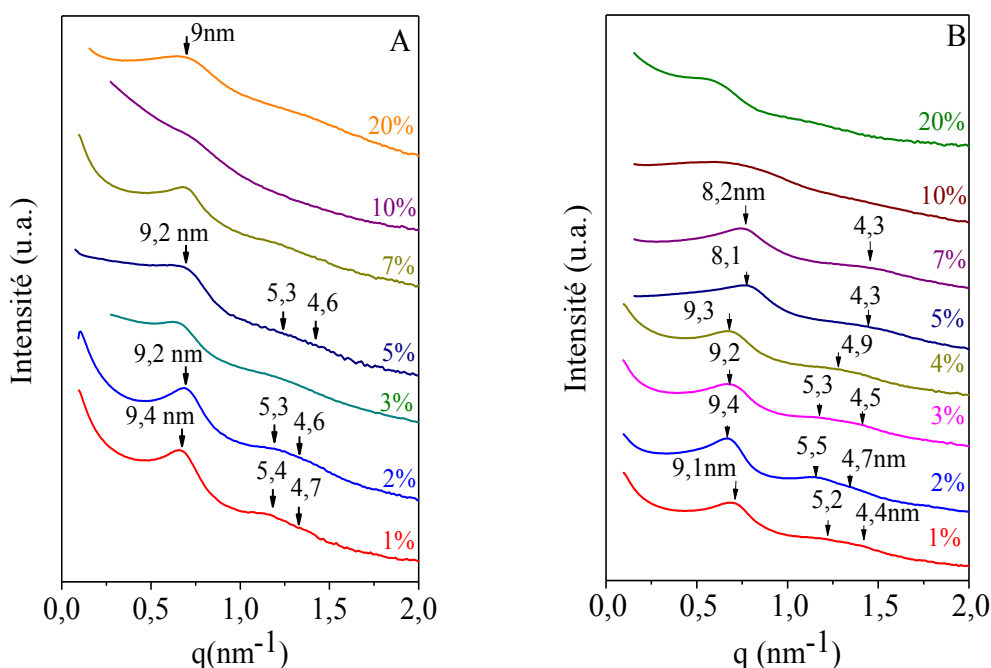


Figure IV-2 – Diffractogrammes SAXS des matériaux $\text{TiO}_2\text{-zinc}$ préparés en utilisant le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) en fonction du pourcentage de zinc introduit (x).

Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) confirment, quelle que soit la source de zinc utilisée, que l'organisation des mésopores est maintenue tant que la teneur en zinc est inférieure à 10 % molaire (Figure IV-3).

Les analyses de sorption d'azote ont été effectuées sur les $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ et les résultats sont représentés sur la Figure IV-4. Toutes les isothermes obtenues sont de type IV. Pour l'échantillon TiO_2 préparé avec 2% mol de Zn la distribution du diamètre des pores est étroite et centrée sur 6,4 nm. Un léger élargissement de la distribution de la taille des pores est observé lorsque le pourcentage de zinc augmente de 0 à 5% mol. Pour des valeurs de x entre 0 et 5% mol, le diamètre des pores des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ varie entre 6,3 et 7,7 nm (Tableau IV-1) et est donc peu influencé par la teneur en zinc. Lorsque le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ est utilisé en tant

que source de zinc, pour $x = 10\%$ mol le volume d'azote adsorbé est faible et la distribution du diamètre des pores devient plus large, indiquant une perte de la mésoporosité.

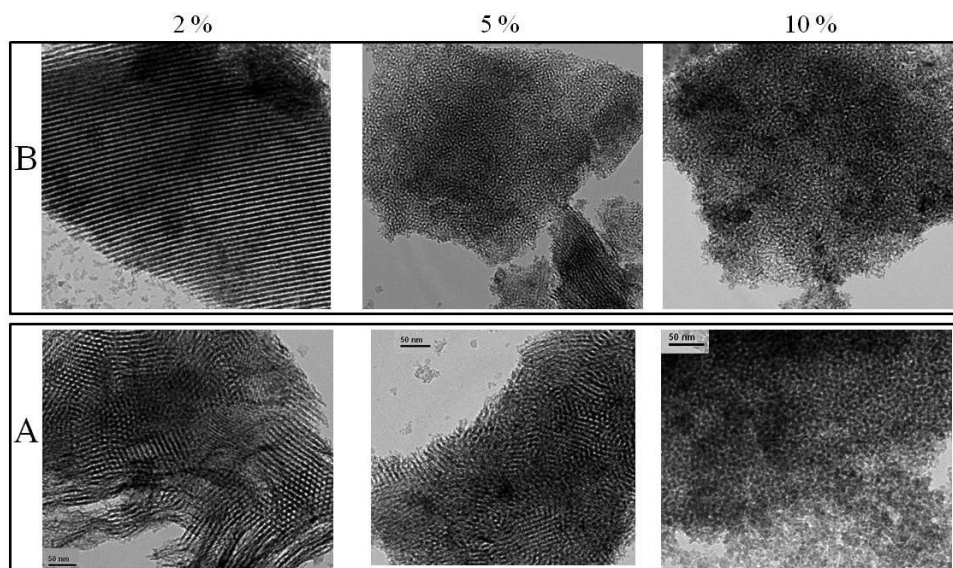


Figure IV-3 – Clichés MET des matériaux TiO_2 -zinc préparés en utilisant le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) pour $x=2, 5$ et 10% mol.

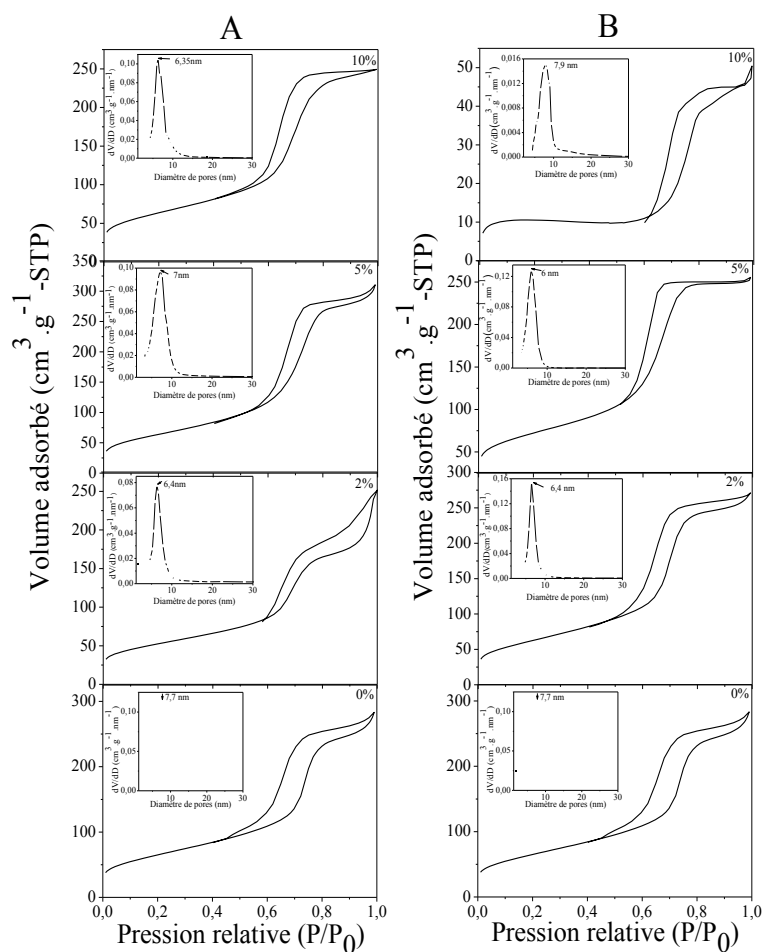


Figure IV-4 – Evolution des isothermes de sorption d'azote et des distributions de diamètre des pores des matériaux TiO_2 -Zn préparés en utilisant le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) pour $x=0, 2, 5$ et 10% mol.

Les valeurs de surface spécifique, de volume et du diamètre des pores sont rassemblées dans le Tableau IV-1. Par rapport au TiO_2 seul, la surface spécifique des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec les deux sources de Zn pour $x = 1$ et 2% mol diminue de $198 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à environ $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Lorsque la teneur en Zn atteint 5% mol, la surface spécifique augmente de ~ 150 à $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et le volume poreux passe de 0,25 à environ $0,40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Une évolution similaire a déjà été notée par Guo *et al.*¹⁰ qui expliquent que l'incorporation du zinc dans une matrice TiO_2 empêche l'aggrégation des nanocristallites, ce qui a pour conséquence d'augmenter la surface spécifique des matériaux. Avec le Zn(OAc)_2 , au-delà de 7% mol en Zn, la surface spécifique diminue fortement ($30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Tableau IV-1 – Valeurs de surface spécifique (S_{BET}), de volume (V_p) de diamètre des pores (D_p) et du paramètre de maille (a_0) des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$.

Source de Zn x (% mol)	$\text{Zn(NO}_3)_2$				Zn(OAc)_2			
	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	a_0 (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	a_0 (nm)
0	198	0,25	7,7	11,9	198	0,25	7,7	11,9
1	145	0,25	6,6	10,8	159	0,26	8,9	10,5
3	157	0,24	7,6	10,6	236	0,40	7,8	10,6
5	230	0,44	6,8	10,6	255	0,37	6	9,4
7	176	0,34	6,5	10,6	231	0,38	6	9,5
10	213	0,34	6,3	-	32	0,25	7,9	-
20	245	0,45	7,7	-	30	0,25	5,7	-

1.1.2. Localisation du zinc dans la matrice inorganique et effet sur la nature des phases cristallographiques du TiO_2

Afin d'examiner la forme cristallographique du Zn qui est dispersé dans la charpente TiO_2 , des analyses par DRX et spectroscopie Raman ont été réalisées.

En utilisant le $\text{Zn(NO}_3)_2$ comme source de zinc, les diffractogrammes DRX des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ montrent des raies à $25,2$; $37,9$; 48 ; $53,7$; 55 et $62,7^\circ$ caractéristiques des plans (101), (004), (200), (105), (211) et (204) de la phase anatase, quelle que soit la teneur en Zn (Figure IV-5A). Lorsque x atteint 10 % mol des raies situées à $27,4$; $36,1$; $41,3$ et $54,4^\circ$ apparaissent et sont caractéristiques des plans (110), (101), (111) et (211) de la phase rutile du TiO_2 . Selon Ghasemi *et al.*¹¹, qui trouvent les mêmes résultats, l'incorporation du zinc dans une matrice du TiO_2 favorise la transition de l'anatase en rutile. Sur le diffractogramme du $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ pour $x = 20\%$ molaire l'apparition de ZnTiO_3 est détectée par la présence de deux raies à $32,8$ et $35,3^\circ$, correspondant aux plans (104) et (110)^{4,12-15}, respectivement. Ce résultat est en accord avec celui reporté par Liu *et al.*¹⁴ qui montrent que le ZnTiO_3 ne peut être formé qu'en

présence de rutile. Sur la Figure IV-5A nous remarquons un élargissement des raies de la phase anatase pour des teneurs en zinc de 3 et 5% mol. Chauhan *et al.*¹⁶ ont noté un comportement similaire lorsqu'ils ont incorporé du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans des nanoparticules de TiO_2 et ont attribué ce phénomène à une perturbation de la croissance des cristallites d'anatase due à la présence de la phase rutile. La phase anatase possède une structure plus encombrante que la phase rutile et occupe donc un plus grand volume, contrariant ainsi la phase rutile à se former¹⁷. Ces auteurs ont remarqué que pour ces teneurs en Zn, en comparaison avec le TiO_2 , la taille des cristallites est plus petite. L'apparition des phases rutile et ZnTiO_3 en coexistence avec la phase anatase peut expliquer la perte d'organisation des mésopores mise en évidence au SAXS.

La Figure IV-5B montre les diffractogrammes DRX du TiO_2 -Zn préparé avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (20% mol) et le TiO_2 seul. La présence des atomes de zinc a pour effet d'augmenter l'intensité des raies de la phase anatase. En revanche, la largeur des raies à mi-hauteur est identique. Ce résultat indique que la taille de cristallites ne change pas. Aucune raie caractéristique de l'oxyde de zinc n'est observée.

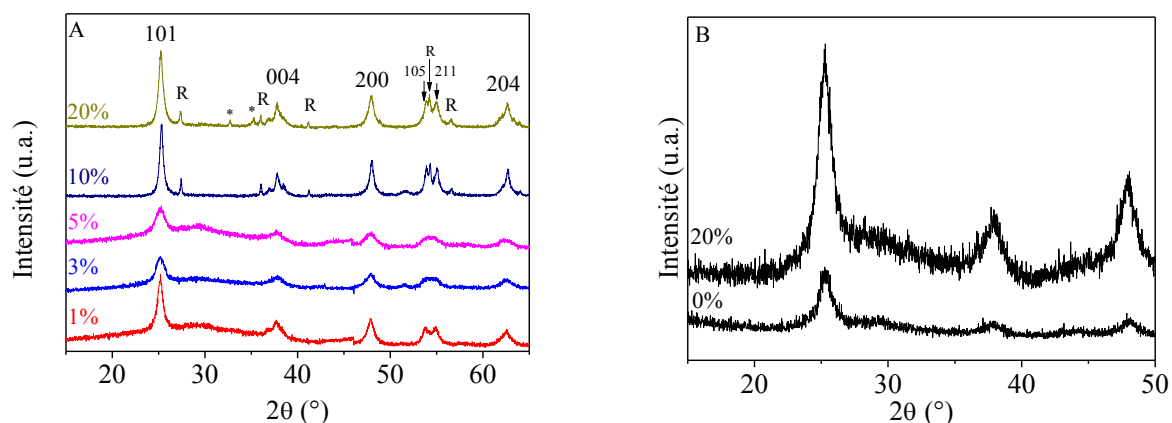


Figure IV-5 – DRX des matériaux TiO_2 -Zn des matériaux TiO_2 -zinc préparés en utilisant le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) en fonction de x. (* : ZnTiO_3 , R : rutile)

Les spectres Raman des TiO_2 -Zn mésoporeux sont donnés sur la Figure IV-6 et présentent les bandes caractéristiques de la phase anatase du TiO_2 , quelle que soit la valeur de x. Avec l'augmentation de x l'intensité des bandes d'anatase diminue. Pour les TiO_2 -Zn préparés à l'aide de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Figure IV-6A), lorsque x passe de 0 à 1% mol, l'intensité des bandes de la phase anatase augmente et la bande $E_{g(1)}$ se déplace de 148 à 145 cm^{-1} , signifiant que le matériau TiO_2 -Zn ($x=1\%$ mol) contient plus d'anatase que le TiO_2 seul et que les cristallites d'anatase sont de plus grandes tailles. Pour des valeurs de x supérieures à 5 % mol la bande $E_{g(1)}$ se décale vers 151 cm^{-1} , traduisant une nouvelle diminution de la taille des cristallites d'anatase ($<10\text{ nm}$)^{18,19}. L'examen des spectres Raman dans la région $200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (Figure

IV-6B), indique qu'à partir de $x=5\%$ mol, en plus des modes propres à la phase anatase, des vibrations à $261, 342$ et 707 cm^{-1} apparaissent et sont caractéristiques du ZnTiO_3 ¹³. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par DRX.

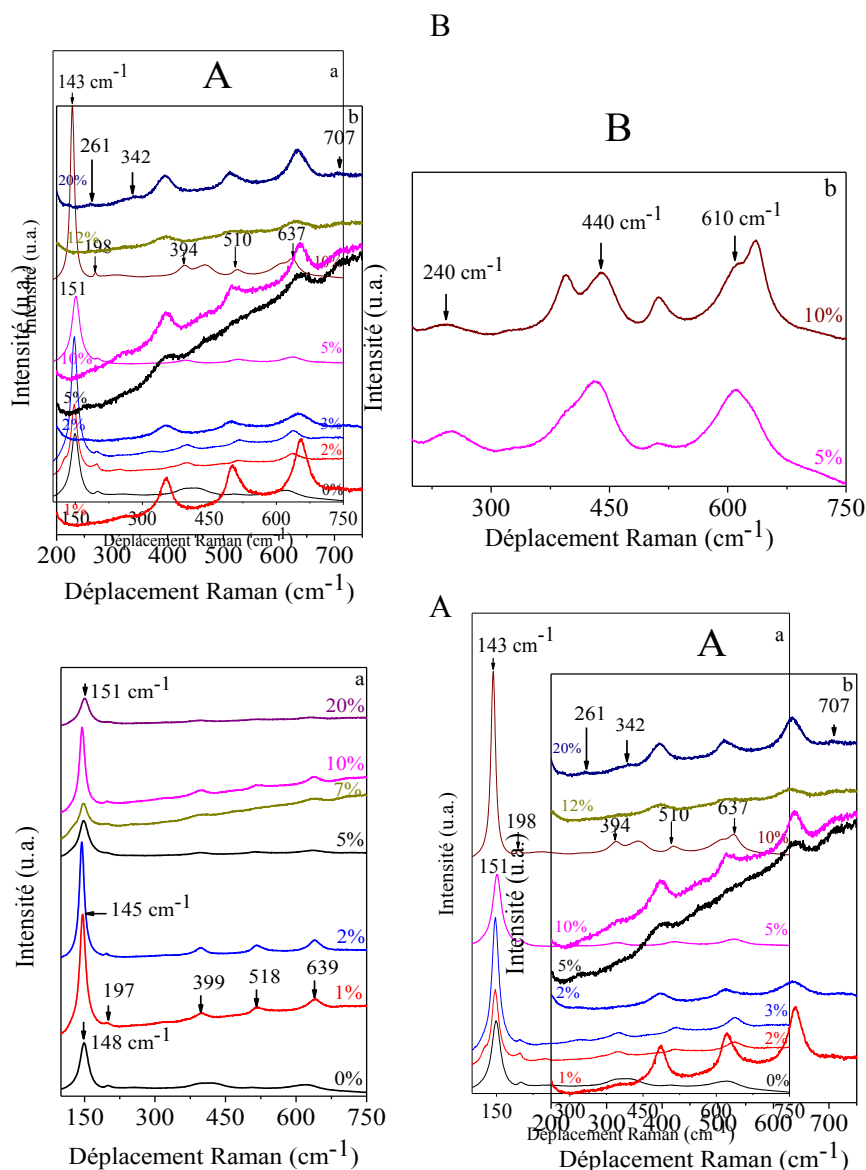
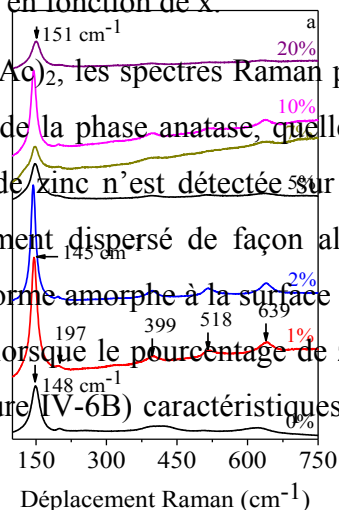


Figure IV-6 – Evolution des spectres Raman des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés en utilisant le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) en fonction de x .

En ce qui concerne les $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ obtenus avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, les spectres Raman présentés sur la Figure IV-6B montrent les bandes caractéristiques de la phase anatase, quelle que soit la teneur en zinc. Aucune vibration relative à l'oxyde de zinc n'est détectée sur les spectres Raman, signifiant que l'oxyde de zinc est probablement dispersé de façon aléatoire sous forme de très petites particules ou bien qu'il est sous forme amorphe à la surface du matériau, comme déjà reporté par Zhang et Zeng²⁰. Cependant lorsque le pourcentage de zinc dépasse les 5% mol, des bandes à $240, 440$ et 610 cm^{-1} , (Figure IV-6B) caractéristiques de la phase



rutile, apparaissent sur les spectres Raman²¹. La présence de cette phase n'a pas été détectée par diffraction des rayons X. La bande caractéristique du mode $E_{g(1)}$ de l'anatase, se déplace de 145 à 151 cm^{-1} lorsque x passe de 2 à 5% mol. Ainsi, la taille des cristallites d'anatase diminue significativement. Pour $x= 10\%$ mol nous observons un déplacement vers les plus petits nombres d'onde, caractérisant cette fois une augmentation de la taille des cristallites (18-20 nm).

Afin de mieux déterminer la répartition du zinc et l'environnement chimique des différents éléments présents dans les matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, des analyses par spectroscopie de photoélectron X (XPS) ont été réalisées. La Figure IV-7 montre les spectres Ti 2p et Zn 2p des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ mésoporeux en utilisant le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, comme source de zinc, pour les différentes valeurs de x . Le TiO_2 seul présente deux raies à des énergies de liaison de 458,5 eV et 464,4 eV, correspondant à Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2}, respectivement (Figure IV-7A). Le titane existe donc sous forme Ti (IV) lié à l'oxygène et il est sous forme anatase, comme déjà reporté dans la littérature²². En présence de Zn, les énergies de liaison (E_L) de Ti 2p_{3/2} et de Ti 2p_{1/2}, caractéristiques de l'anatase, sont observées respectivement à 458,7 et 464,5 eV. En conséquence, il n'y a pas de variation des énergies de liaison et on peut dire que les atomes de zinc ne forment pas de liaison avec le Ti, qui reste sous forme TiO_2 . Les spectres XPS de la région Zn 2p, représentés sur la Figure IV-7B, présentent deux raies situées à 1021,8 et 1045,0 eV. Ces deux raies sont attribuées respectivement à Zn 2p_{3/2} et Zn 2p_{1/2}. Les énergies de liaison de ces deux raies restent identiques, quelle que soit la teneur en zinc incorporé dans les échantillons, ce qui indique que le Zn est dans un état Zn^{2+} lié à un atome d'oxygène et qu'il est donc sous forme ZnO^{23} .

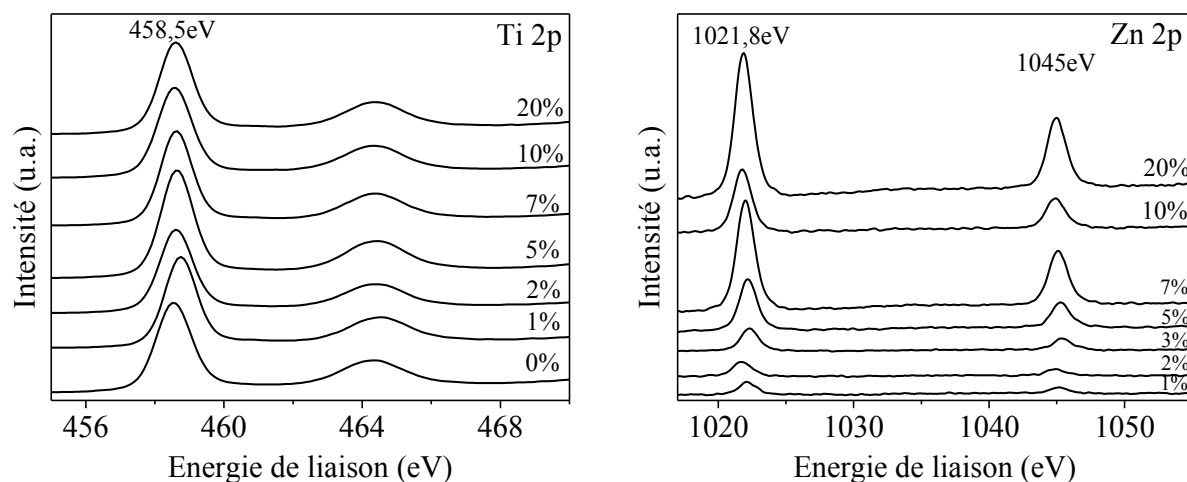


Figure IV-7 – Evolution des spectres XPS des matériaux $\text{TiO}_2\text{-zinc}$ préparés avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, en fonction de pourcentage de zinc introduit.

La Figure IV-8 montre les spectres XPS de Ti 2p, Zn 2p et O 1s des échantillons TiO₂-Zn préparés avec le Zn(OAc)₂ pour x égal à 0, 2, 5 et 10 % mol. Une légère augmentation de l'énergie de liaison de Ti 2p_{3/2} est observée (de 458,5 eV à 458,8 eV) (Tableau IV-2). Dans la région correspondante au Zn 2p les deux bandes détectées à 1022 eV et 1045 eV sont attribuées respectivement à Zn 2p_{3/2} et Zn 2p_{1/2}, indiquant que le zinc est sous forme Zn²⁺ lié aux atomes d'oxygène²³. Lorsque la valeur de x augmente les énergies de liaison qui correspondent à ces raies se déplacent légèrement vers des plus grandes valeurs (Tableau IV-2). Ce résultat peut être expliqué par la présence de liaisons Ti-O-Zn à la surface des matériaux probablement formées au cours de la calcination. Ce phénomène peut également justifier la perte de l'organisation des mésopores lorsque la teneur en Zn augmente.

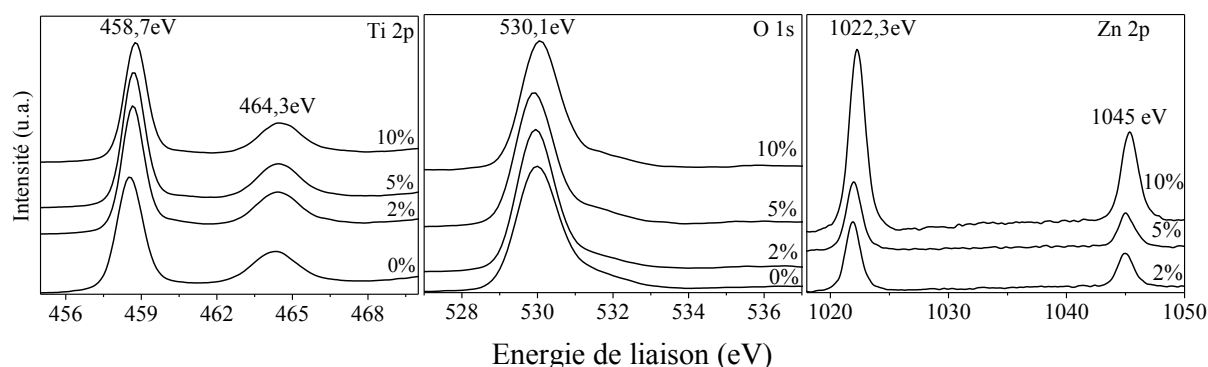


Figure IV-8 – Evolution des spectres XPS des matériaux TiO₂-Zn zinc préparés avec le Zn(OAc)₂ en fonction de x.

Au niveau de la large bande de l'élément O 1s qui par déconvolution donne deux bandes, l'une possédant une énergie de liaison à 529,9 eV et qui doit correspondre aux liaisons O-Ti et/ou O-Zn, et l'autre bande à 531,2 eV est caractéristique, selon Ku *et al.*²⁴, aux groupes hydroxyles (-OH) situés en surface. Lorsque la teneur en zinc passe de 2 à 10% molaire, d'énergie de liaison pointée à 529,9 eV passe à 530,1 eV (Tableau IV-2), pouvant indiquer la formation d'espèces ZnO à la surface du matériau. L'énergie de liaison de -OH ne change pas beaucoup avec l'augmentation de x (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 – Energie de liaison de Ti, O et Zn en fonction de x, (M= Ti ou Zn) pour les TiO₂-Zn préparés avec Zn(OAc)₂.

x (mol%)	Ti 2p _{3/2}	O1s (O-M)	O1s (-OH)	Zn 2p _{3/2}
0	458,5	529,9	531,2	
1	458,6	529,9	531,3	1021,8
2	458,7	529,9	531,3	1021,8
5	458,7	529,9	531,4	1021,9
10	458,9	530,1	531,5	1022,1

La présence des éléments Ti, O et Zn est clairement mise en évidence par EDX (Spectroscopie par dispersion d'énergies des photons X) pour l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ ($x = 4\%$ mol) préparé à l'aide de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Figure IV-9). Les atomes de zinc cohabitent avec les atomes Ti et O.

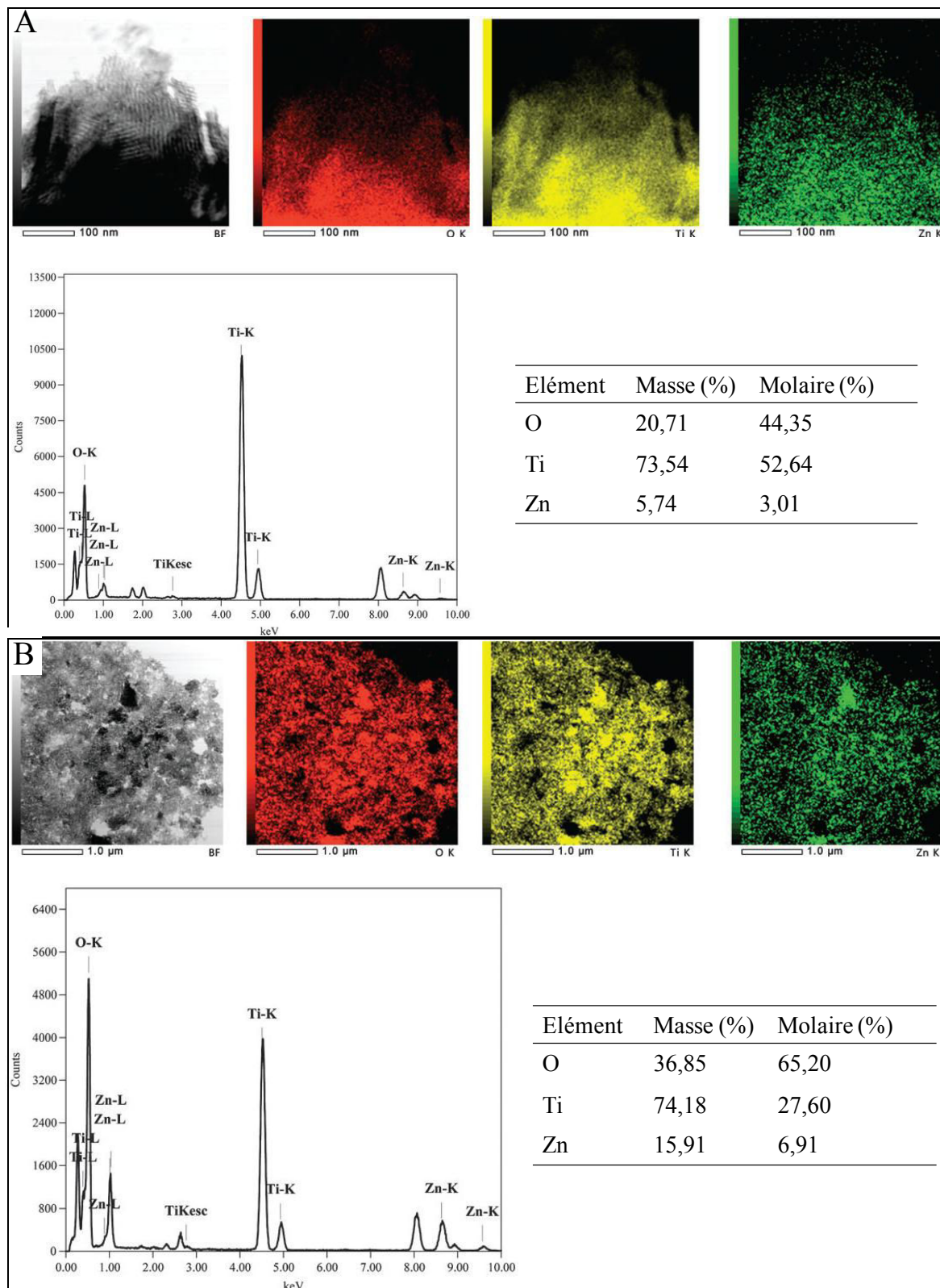


Figure IV-9 – Cartographies et analyses quantitatives EDX de deux régions A et B de l'échantillon TiO₂-Zn préparé avec x=4% mol en utilisant le Zn(NO₃)₂.

Le Tableau IV-3 donne la composition des matériaux TiO₂-Zn pour différentes valeurs de x, déterminée par les analyses quantitatives EDX sur deux zones. Les valeurs montrent que le pourcentage de Zn dans les matériaux mésoporeux augmente avec la quantité de zinc introduit. En plus, on note que la répartition des atomes de Zn est homogène pour l'échantillon avec x= 2 % mol, dont l'analyse quantitative, dans deux différentes régions, donne une valeur proche de 2% mol. Lorsque la valeur de x augmente la répartition du zinc dans la charpente du TiO₂ devient hétérogène. Par exemple, dans la région A l'échantillon TiO₂-Zn préparé avec x=7% mol donne une composition de 5,8% mol en Zn, tandis que dans la région B ~22% mol de zinc ont été détectés. Ces résultats indiquent que la distribution de Zn devient moins homogène lorsque la valeur de x augmente.

Tableau IV-3 – Composition des matériaux TiO₂-Zn en fonction de x, obtenue par analyse EDX dans deux régions de l'échantillon préparé avec le Zn(NO₃)₂.

Quantité de zinc initiale : x (% mol)	Elément	Masse (%)	Molaire (%)
2 région A	O	39,9	66,9
	Ti	55,8	31,2
	Zn	4,3	1,8
2 région B	O	41,6	68,6
	Ti	53,6	29,5
	Zn	4,8	1,9
7 région A	O	31,6	58,6
	Ti	62,6	38,8
	Zn	5,8	2,6
7 région B	O	21,2	46,5
	Ti	57,0	41,8
	Zn	21,9	11,7
10	O	28,3	55,6
	Ti	56,8	37,3
	Zn	14,8	7,1
20 région A	O	30,1	58,1
	Ti	51,5	33,3
	Zn	18,4	8,7
20 région B	O	35,3	63,4
	Ti	50,6	30,3
	Zn	14,1	6,2

La Figure IV-10 représente les analyses EDX, du matériau TiO₂-Zn préparé à l'aide de Zn(OAc)₂ avec x=5% mol, effectuées sur deux zones. La présence de Ti, O, Zn est mise en

évidence. Selon les cartographies, le zinc est réparti de façon homogène et aux mêmes endroits que le titane et l'oxygène. La quantification du zinc à 3% molaire est en bon accord avec les résultats obtenus par analyse élémentaire (Figure IV-10).

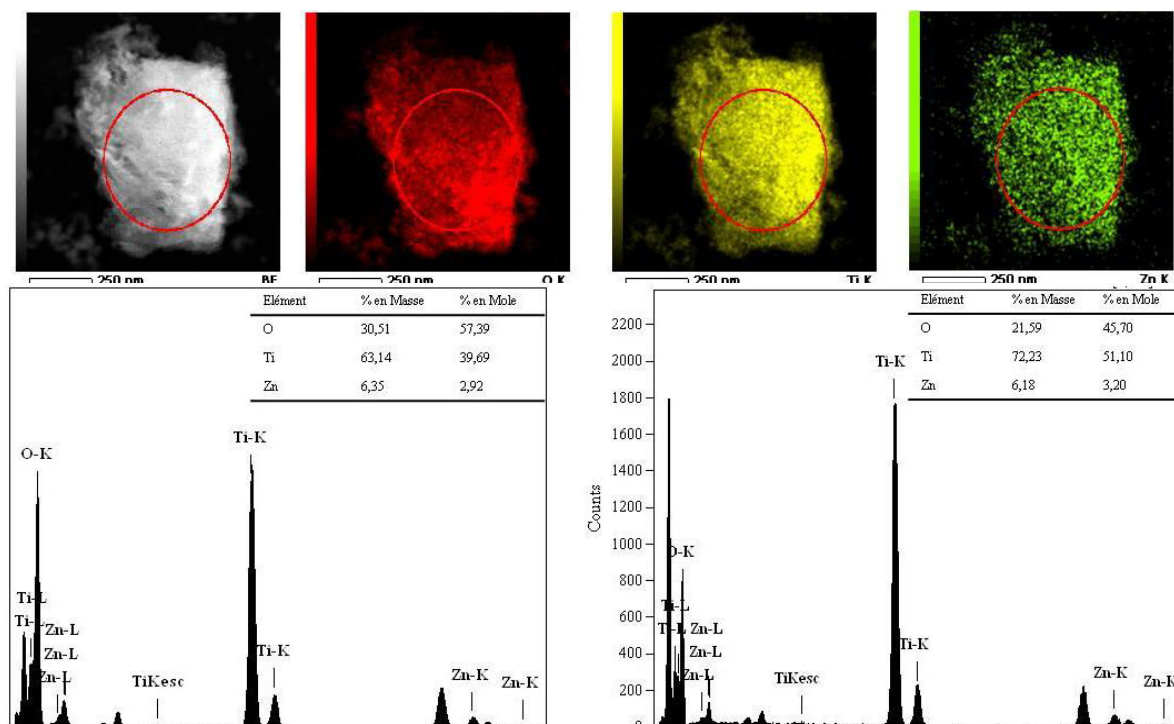


Figure IV-10 – Analyse EDX de matériau mésoporeux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparé avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ avec $x=5\%$ mol.

1.1.3. Photoactivité de $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ mésoporeux préparé par co-condensation

Par rapport au TiO_2 seul, l'absorbance du $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparé à l'aide de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ avec $x=1$ et 2% mol augmente dans le domaine de l'UV (Figure IV-11A-a). Au-delà de 2% mol, ces matériaux mixtes absorbent dans le domaine UV de la même façon que le TiO_2 . La Figure IV-11B-a montre que l'absorbance des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés à l'aide de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ est située entre 220 et 320 nm, lorsque la valeur de x est inférieure ou égale à 3% mol. Au-delà de cette teneur, les matériaux présentent une plus large absorption et elle est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde. On note que l'absorbance diminue en fonction de la teneur en zinc à partir de $x=2\%$ mol (Figure IV-11B). Les valeurs des bandgap des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ sont calculées à partir des Figure IV-11b et sont rassemblées dans le Tableau IV-4. On remarque que, selon la source de zinc utilisée, l'évolution de l'énergie bandgap (E_{bg}) en fonction des valeurs de x est différente. Pour la série des échantillons préparés avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, la valeur de l'énergie bandgap reste à environ 3,1 eV jusqu'à $x=7\%$ mol (Figure IV-12A). Ensuite, l'énergie bandgap diminue progressivement pour atteindre 2,9 eV lorsque

$x = 12\%$ mol et au-delà de cette teneur aucune variation significative n'est notée. L'énergie bandgap des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés en utilisant le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ reste constante jusqu'à $x = 3\%$ mol (Figure IV-12B). Au-delà de cette valeur, à partir de 4% mol et jusqu'à 10% mol, l'énergie bandgap diminue significativement et atteint une valeur moyenne d'environ $2,6\text{ eV}$. Lorsque x passe de 10 à 12% mol l'énergie bandgap augmente à nouveau et atteint 3 eV pour 20% mol.

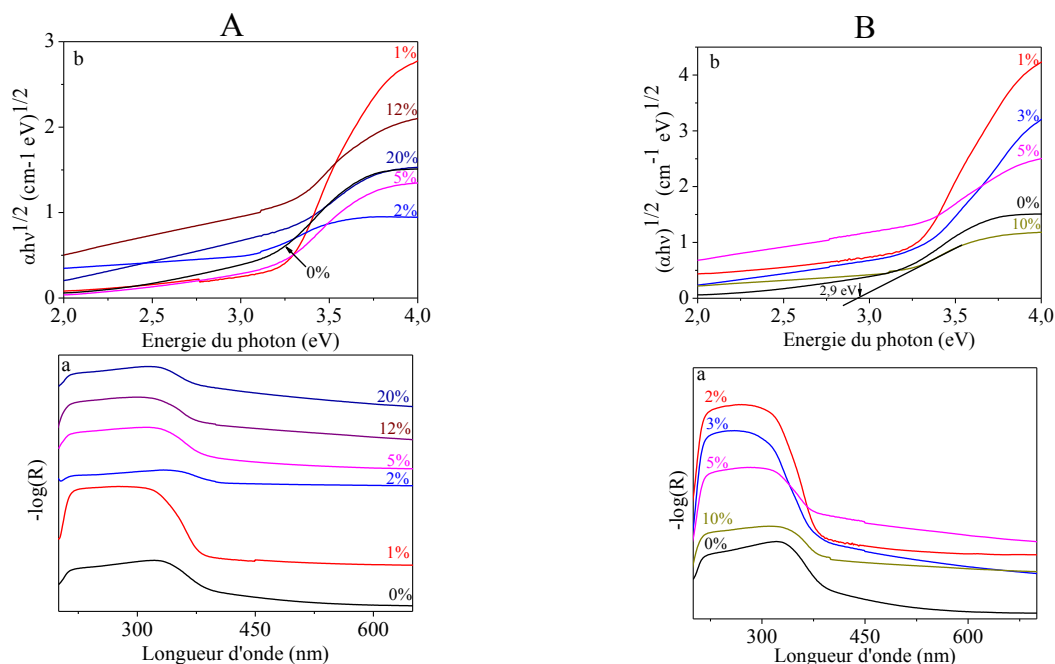


Figure IV-11 – Evolution des spectres d'absorbance UV-Vis (a) et des spectres de l'énergie bandgap (b) des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) pour différentes teneurs en zinc.

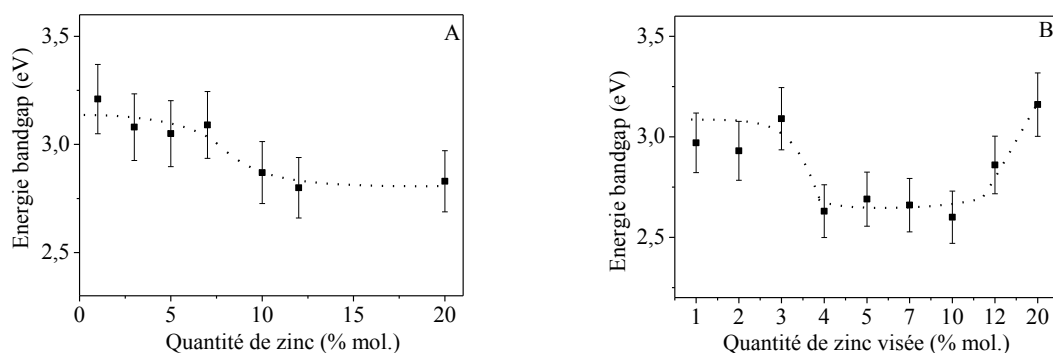


Figure IV-12 – Evolution des valeurs de l'énergie bandgap des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) en fonction de x .

La cinétique de dégradation du MeO en utilisant les $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés à l'aide de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ est illustrée sur la Figure IV-13A. La performance photocatalytique est significativement affectée par la teneur en zinc. Pour $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ avec $x = 10$ ou 20% mol, la vitesse de dégradation de MeO est lente par rapport à celle des matériaux contenant jusqu'à 7% mol de Zn. Pour les matériaux préparés avec $x = 1\text{-}7\%$ mol, les cinétiques de dégradation du MeO sont quasi-

identiques et on obtient une dégradation de 70% de la quantité initiale de MeO en 150 minutes. Dans tous les cas, la variation du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la réaction est linéaire caractérisant des cinétiques d'ordre 1. Les valeurs de la constante de vitesse de la réaction (k) sont de même ordre de grandeur lorsque $x \leq 7\%$ mol (Tableau IV-4), signifiant que l'activité photocatalytique du TiO_2 est peu affectée par la présence de petites quantités de zinc dans la matrice mésoporeuse (1-7% mol).

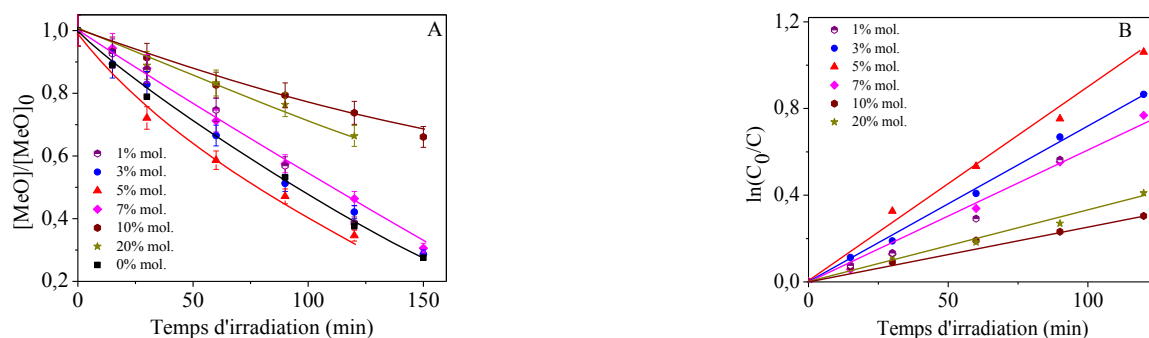


Figure IV-13 – Cinétique de photodégradation du méthylorange (A) et représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la réaction (t) (B) pour les matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à différentes teneurs en Zn.

Dans le cas des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, les cinétiques sont également d'ordre 1 (Figure IV-14B), les valeurs de k avec $x = 1$ et 3% mol sont égales à 0,009 et 0,0083 min^{-1} , respectivement (Tableau IV-4) et sont similaires à celle obtenue avec le TiO_2 seul, où 75% de la quantité initiale du MeO est dégradée en 150 min. Pour des valeurs de x comprises entre 4 et 10 % mol, on note une diminution significative de l'activité photocatalytique, puisque 50% de la quantité initiale est dégradée en 180 min (Figure IV-14). Lorsque x atteint 20% mol, l'activité photocatalytique retrouve quasiment le même niveau que celle du TiO_2 seul et la valeur de k atteint une valeur de 0,007 min^{-1} (Tableau IV-4). La variation de k corrobore celle des énergies bandgap. Pour $x = 1, 2$ et 20% mol, $E_{\text{bg}} = 3$ eV et $k \sim 0,008$ min^{-1} , tandis que pour des teneurs entre 4 et 10% mol $E_{\text{bg}} \sim 2,6$ eV et $k \sim 0,003$ min^{-1} .

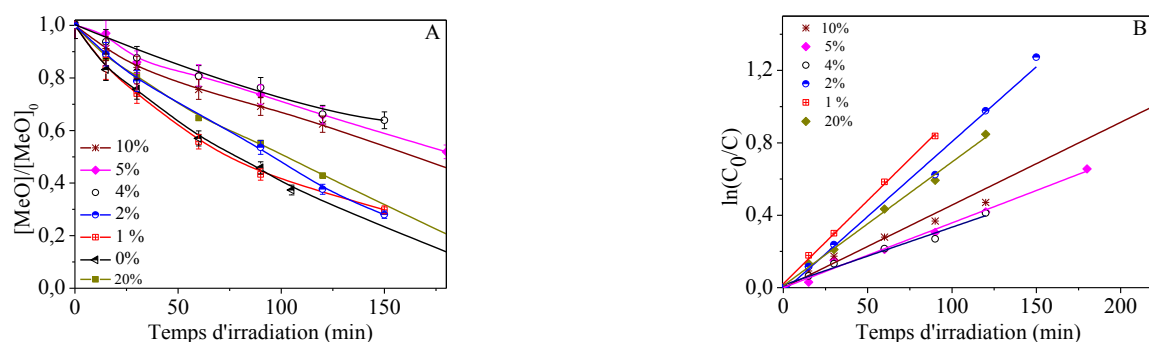


Figure IV-14 – Cinétique de photodégradation du méthylorange (A) et représentation de $\ln(C_0/C)=f(t)$ pour les matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ à différentes teneurs en zinc.

Tableau IV-4 – Evolution des valeurs de l'énergie bandgap et de la constante de vitesse de photodégradation du MeO en fonction de pourcentage de zinc introduit (x).

Source de Zn x (% mol)	Zn(NO ₃) ₂		Zn(OAc) ₂	
	Energie bandgap (eV)	k dégradation *10 ⁻³ (min ⁻¹)	Energie bandgap (eV)	k dégradation *10 ⁻³ (min ⁻¹)
0	3,00	8,7	3,00	8,7
1	3,21	7,7	2,97	9,2
2	2,94	7,6		
3	3,08	7,3	3,09	8,3
5	3,05	8,5	2,69	3,6
7	3,09	6,6	2,66	
10	2,87	2,4	2,60	4,6
20	2,83	3,4	3,16	7,0

L'activité photocatalytique des TiO₂-Zn en fonction de x évolue différemment selon que le matériau est préparé avec Zn(NO₃)₂ et Zn(OAc)₂. De ce point de vue, le matériau le plus performant dans la série préparée avec le Zn(NO₃)₂ est celui synthétisé avec x=5% mol, tandis que dans la série préparée avec le Zn(OAc)₂ ce sont ceux élaborés avec x= 1 et 2% mol qui ont les meilleures activités. Quelle que soit la source de zinc utilisée, l'activité photocatalytique n'apparaît pas dépendre de la surface spécifique des matériaux car dans tous les cas les surfaces spécifiques sont élevées. La diminution de l'activité photocatalytique peut être liée à la fois à la réduction du degré de cristallinité et à la modification de l'énergie bandgap. Nous avons noté précédemment qu'il y avait une corrélation entre l'activité photocatalytique et le bandgap (Tableau IV-4). Dans le cas de la série TiO₂-Zn synthétisé à l'aide de Zn(NO₃)₂ avec x= 5% mol, E_{bg} = 3,05 eV et k= 0,0085 min⁻¹, tandis que pour x=20% mol, E_{bg} et k sont minimales et ont une valeur de 2,83 eV et 0,0034 min⁻¹, respectivement. Un comportement similaire est observé avec les matériaux synthétisés à l'aide de Zn(OAc)₂. Dans cette série les TiO₂-Zn préparés avec x= 1, 2 et 20% mol présentent les meilleures activités en photocatalyse et possèdent les plus petites valeurs de bandgap, 2,97 ; 2,94 et 3,16 eV, respectivement. Devi *et al.*²⁵ ont obtenu des résultats analogues en introduisant du zinc dans le TiO₂, qui a pour effet de diminuer le bandgap et l'activité photocatalytique. Ces auteurs expliquent que lorsque la concentration en Zn est élevée, la taille des cristallites diminue et les porteurs de charge (e⁻/h⁺) qui sont générés à la surface peuvent rapidement être recombinés. En plus, l'ion Zn²⁺ peut également servir de piège aux paires électrons/trous (e⁻/h⁺) et ainsi la possibilité de piéger des porteurs de charge est d'autant plus élevée que la concentration en zinc est grande. Ces résultats montrent que la taille des cristallites et le degré de cristallisation de la phase anatase sont les principaux facteurs qui influencent l'activité photocatalytique. Les DRX et les spectres Raman des matériaux

préparés avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ont mis en évidence pour $x=3$ et 5% mol une perturbation de la cristallisation et une diminution de la taille des cristallites de la phase anatase. Pour $x=10$ et 20% mol les matrices inorganiques $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ sont formées d'un mélange de phases (anatase-rutile- ZnTiO_3), signifiant que le degré de cristallinité de la phase anatase est modifié. En ce qui concerne les $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, les spectres Raman montrent que le degré de cristallinité augmente avec la teneur en zinc et que la taille des cristallites d'anatase est nanométrique (<10 nm). Les résultats reportés par Ohtani *et al.*²⁶ confirment que l'augmentation du degré de cristallinité de la phase anatase améliore l'activité photocatalytique de matériaux TiO_2 . En comparant la constante de vitesse de photodégradation de 2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol et le MeO avec les valeurs de bandgap, Lee *et al.*²⁷ et Valencia *et al.*²⁸ assurent que la diminution de la capacité des titanates de zinc à décomposer le MeO est également due au plus faible degré de cristallinité de l'anatase, lorsque la teneur en zinc augmente.

Des analyses de carbone organique totale (COT) ont été effectuées sur les solutions photo-irradiées, afin de suivre la minéralisation de MeO en fonction du temps d'irradiation (Figure IV-15). Sur la Figure IV-15 est représentée l'évolution des COT de la série des matériaux préparés à l'aide de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Quelle que soit la teneur en zinc incorporée dans les matériaux TiO_2 , le taux de minéralisation de MeO ne dépasse pas 50% en 200 minutes d'irradiation. La Figure IV-15B montre qu'en utilisant les matériaux préparés avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, le taux de minéralisation de MeO diminue lorsque la teneur en Zn augmente. Pour les matériaux préparés avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, un comportement similaire est noté, sauf qu'un ralentissement de la cinétique est constaté en début de réaction (Figure IV-15A). Ce ralentissement est accentué lorsque la valeur de x augmente. Nous remarquons que pour $x=1\%$ mol la minéralisation ne commence qu'après 30 minutes d'irradiation, ensuite le taux de minéralisation augmente progressivement et atteint 45% après 200 minutes. Lorsque la teneur en Zn passe à 2% mol, le taux de minéralisation augmente jusqu'à 5% dans les premières 30 minutes et reste constant jusqu'à 100 minutes d'irradiation, puis une augmentation progressive du taux de minéralisation est observée pour atteindre 35% en 180 minutes. De même, pour $x=5\%$ mol, 10% du MeO sont minéralisés en 30 minutes et ce taux reste constant jusqu'à 120 minutes, puis augmente à 35 % en 200 minutes. En comparaison avec la cinétique de la dégradation de MeO (Figure IV-13), nous constatons que ce ralentissement ne peut pas être dû à la concentration du MeO en solution, puisque la concentration du MeO diminue de façon exponentielle. Le ralentissement est probablement influencé par la formation de sous-

produits de dégradation, qui est favorisée dans les matériaux mixtes $\text{TiO}_2\text{-Zn}$. Baiacchi *et al.*²⁹ ont réussi à identifier par HPLC-UV/Vis les sous-produits de dégradation du MeO, suite à la décomposition, sous irradiation UV avec du TiO_2 .

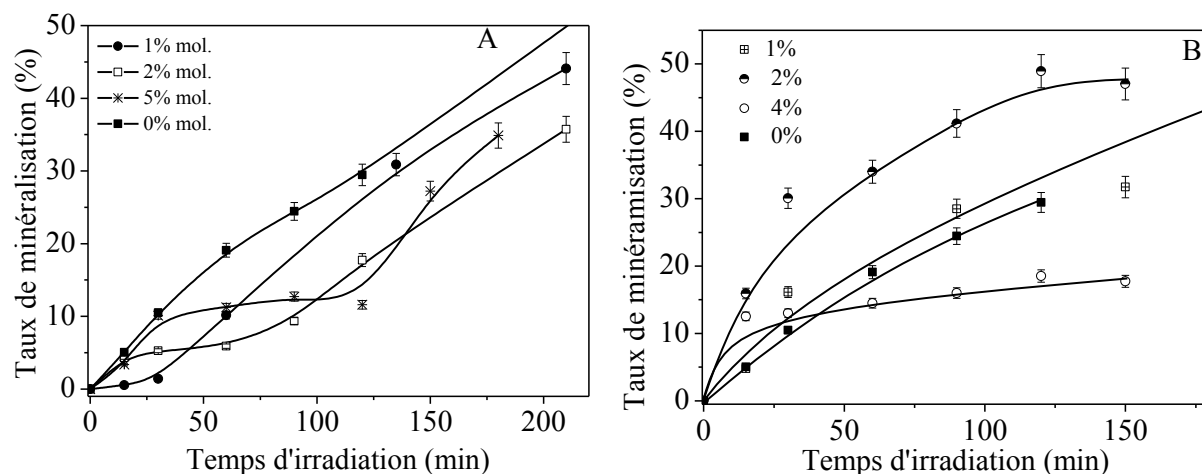


Figure IV-15 – Taux de minéralisation du MeO obtenu par analyse COT en fonction du temps d'irradiation de $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparé avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) et avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B).

La vitesse de génération des radicaux libres formés suite à l'irradiation des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ en solution a été aussi déterminée pour mieux comprendre le ralentissement de la cinétique de photodégradation de MeO (Figure IV-16).

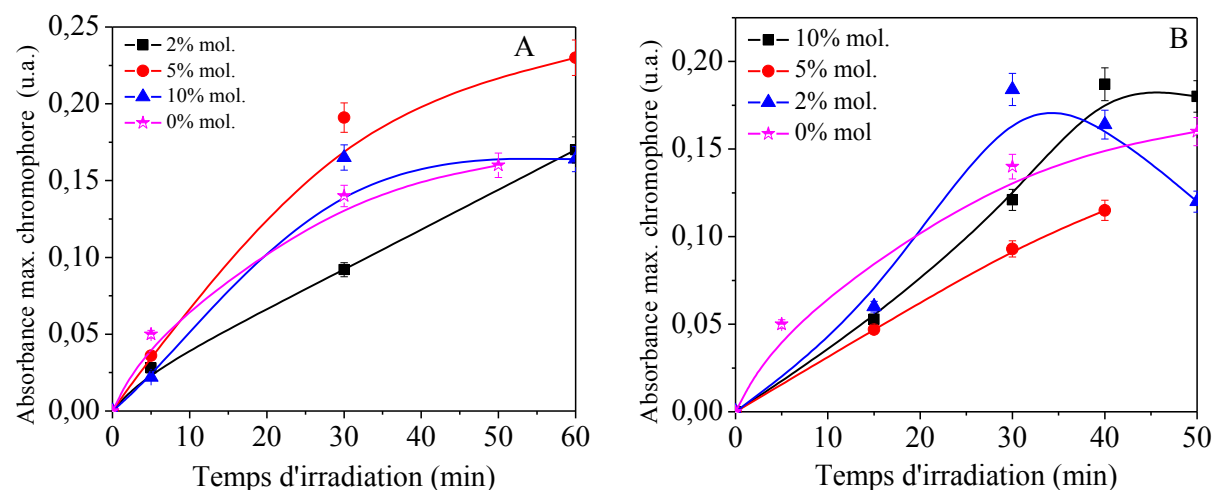


Figure IV-16 – Cinétique de génération des radicaux libres par des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (A) ou $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (B) pour plusieurs teneurs en zinc.

Selon le protocole donné au Chapitre II, p. 62, les radicaux libres formés réagissent avec le désoxyribose pour former un malonaldéhyde, qui à son tour réagit avec l'acide barbiturique et donne naissance à un chromophore, dont la formation est suivie par spectrophotométrie UV-Vis. L'absorbance du chromophore correspond à la quantité de $\cdot\text{OH}$ générés par les $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ suite à leur irradiation. Nous remarquons qu'une teneur en Zn de 5% mol dans le cas de

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de 2 et 10% mol dans le cas de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ produisent des radicaux libres plus rapidement que le TiO_2 seul. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus en photocatalyse. Nous pouvons conclure que pour obtenir des matériaux TiO_2 -Zn efficaces en photocatalyse, il faut chercher les concentrations optimales en additif. Ainsi, les expériences ont montré que les matériaux, ayant une teneur de 5% mol en Zn avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et 1, 2 et 20% mol en Zn avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, sont les plus performants en photocatalyse.

1.2. Mélange par broyage mécanique

L'incorporation de Zn par co-condensation dans les oxydes de titane n'améliore pas les propriétés photocatalytiques de ces derniers et ainsi une autre méthode de préparation a été testée. Par simple broyage mécanique la source de zinc est mélangée au TiO_2 de deux façons, soit avec le TiO_2 mésoporeux obtenu après extraction à l'eau pendant 8 heures à température ambiante suivi d'un rinçage à l'acétone, soit avec la mésophase hybride (TiO_2 -P123). La préparation a consisté à prendre, soit 0,4 g de TiO_2 mésoporeux, soit 1g de mésophase hybride, pour le mélanger avec une quantité donnée de source de zinc, l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) ou l'acétylacétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{AcAc})_2$). La masse de la source de zinc ajoutée au mélange est calculée selon la relation suivante :

$$x = \frac{n_{(\text{ZnO})}}{n_{(\text{ZnO})} + n_{(\text{TiO}_2)}} * 100$$

où x est le pourcentage molaire de ZnO introduit dans le TiO_2 , $n_{(\text{ZnO})}$ est le nombre de moles de ZnO, $n_{(\text{TiO}_2)}$ est le nombre de moles de titane. La mésophase hybride considérée contient 40% massique de TiO_2 par rapport au tensioactif, tandis que dans le TiO_2 mésoporeux il y a 90% de TiO_2 puisqu'il reste 10% de tensioactif après extraction à l'eau pendant 8 heures à température ambiante. Une seule valeur de $x = 20\%$ molaire a été retenue et la comparaison avec les TiO_2 -Zn préparés par co-condensation pour la même valeur de x sera effectuée.

Le mélange est homogénéisé, puis broyé à l'aide d'un broyeur mécanique (Mini Mill de PHILIPS). Le broyeur est constitué de deux mortiers en zircone, dans lesquels est placé l'échantillon, et de deux billes qui tournent en sens opposé à celui de la roue tournante du broyeur (Figure IV-17). La vitesse de rotation est mise en position 7, correspondant à une vitesse de $2600 \text{ trs.min}^{-1}$ et la durée du broyage est fixée à 5 minutes. Après broyage, une calcination dans un four à moufle ou par induction flash (IF) est réalisée pour éliminer le tensioactif et pour cristalliser le titane. Dans le cas de la calcination dans un four à moufle une rampe de 1°C.min^{-1} , sous air, est appliquée pour atteindre une température de 400°C , qui est maintenue pendant deux heures. Dans le cas de la calcination par induction flash (IF), qui est effectuée sous air, l'échantillon (100 mg) est étalé dans un creuset en platine, la puissance du

four sélectionnée (30 Watt) correspond à une température de 460°C, la vitesse de chauffage est de 3°C.s⁻¹ et le temps de calcination est de 5 minutes. La calcination par IF à 460°C pendant 5 minutes a été retenue car elle permet d'obtenir un meilleur taux d'anatase sans effondrement total de la structure mésoporeuse du TiO₂.

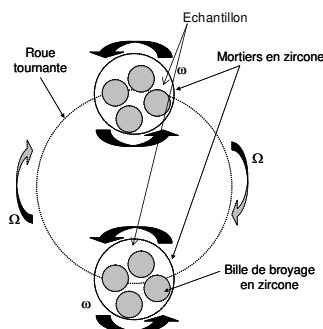


Figure IV-17 – Représentation schématique du broyeur Mini Mill de PHILIPS (vue du dessus).

Pour rendre le texte plus facile à lire, on notera les matériaux TiO₂-Zn préparés par broyage de la source de zinc avec la mésophase hybride $_{MH}[Ti-Zn]$. Quand ce matériau est préparé avec la source de zinc Zn(OAc)₂, il sera noté $_{MH}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]$ et quand il est préparé avec le Zn(AcAc)₂, il sera noté $_{MH}^{Zn(AcAc)_2}[Ti-Zn]$. Enfin si le matériau $_{MH}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]$ est calciné au four il sera noté $_{MH}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]^{four}$ et si il est calciné par IF sera noté $_{MH}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]^{IF}$. De la même façon, pour les matériaux préparés à partir du TiO₂ mésoporeux, ils seront notés $_{poreux}[Ti-Zn]$. Dans chaque cas nous avons comparé les propriétés des matériaux avec les matériaux TiO₂ seuls qui serviront de référence. Ils sont soit calcinés au four ou par IF à partir de la mésophase hybride et seront notés $_{MH}[TiO_2]^{four}$ et $_{MH}[TiO_2]^{IF}$, respectivement, soit calcinés au four ou par IF à partir du TiO₂ mésoporeux et seront notés $_{poreux}[TiO_2]^{four}$ et $_{poreux}[TiO_2]^{IF}$. Les nomenclatures de chaque matériau sont rassemblées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 – Nomenclature des matériaux Ti-Zn préparés par broyage mécanique.

	$Zn(OAc)_2$		$Zn(AcAc)_2$	
	Four	IF	Four	IF
MH	$_{MH}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]^{four}$	$_{MH}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]^{IF}$	$_{MH}^{Zn(AcAc)_2}[Ti-Zn]^{four}$	$_{MH}^{Zn(AcAc)_2}[Ti-Zn]^{IF}$
Poreux	$_{poreux}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]^{four}$	$_{poreux}^{Zn(OAc)_2}[Ti-Zn]^{IF}$	$_{poreux}^{Zn(AcAc)_2}[Ti-Zn]^{four}$	$_{poreux}^{Zn(AcAc)_2}[Ti-Zn]^{IF}$

1.2.1. Préparation des [Ti – Zn] à partir de la mésophase hybride TiO₂

Nous avons estimé la quantité des différents éléments chimiques présents dans les échantillons par spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde. Ces expériences ont été réalisées sur un appareil Philips MagiX équipé d'un passeur d'échantillon PW2540 "VRC sample changer". Les spectres ont été enregistrés sur des pastilles de 200 mg préparées sous une pression de 3 tonnes. Notons que l'organisation des matériaux n'est pas affectée après pastillage sous cette pression (analyse SAXS). Les résultats montrent que les TiO₂-Zn obtenus suite au broyage de la mésophase hybride contiennent 22% molaire en zinc.

1.2.1.1. Influence du broyage de la mésophase hybride TiO₂ en présence d'une source de zinc sur les propriétés structurales et texturales des [Ti – Zn]

Les diffractogrammes SAXS des TiO₂-Zn calcinés, au four et par IF, sont représentés sur la Figure IV-18 et sont comparés avec des mésophases hybrides, sans zinc (avant calcination) et avec $_{MH}[TiO_2]$, sans zinc (après calcination). De façon générale, nous observons que les raies ne sont pas bien résolues, tout comme les matériaux de référence (sans zinc) $_{MH}[TiO_2]$ calcinés au four ou par IF et qu'il n'y a pas d'influence de la nature de la source de zinc sur l'allure des diffractogrammes. Pour les deux méthodes de calcination, les deux réflexions peu intenses détectées correspondent à une structure hexagonale. Le paramètre de maille de la mésophase hybride TiO₂ est de 15,8 nm (Figure IV-18) et passe à 10,4 nm lorsque la mésophase hybride TiO₂ est calcinée, au four ou par IF, indiquant une contraction du réseau de 34%. Pour les matériaux contenant du zinc, $^{Zn(OAc)_2}_{MH}[Ti - Zn]$ et $^{Zn(AcAc)_2}_{MH}[Ti - Zn]$ calcinés au four ou par IF, les paramètres de mailles sont respectivement 12,0 et 12,2 nm ; dans ce cas la contraction du réseau par rapport à la mésophase hybride, sans zinc (avant calcination) est de l'ordre de 23%. Ainsi en comparaison avec les $_{MH}[TiO_2]$ purs, la contraction est atténuée.

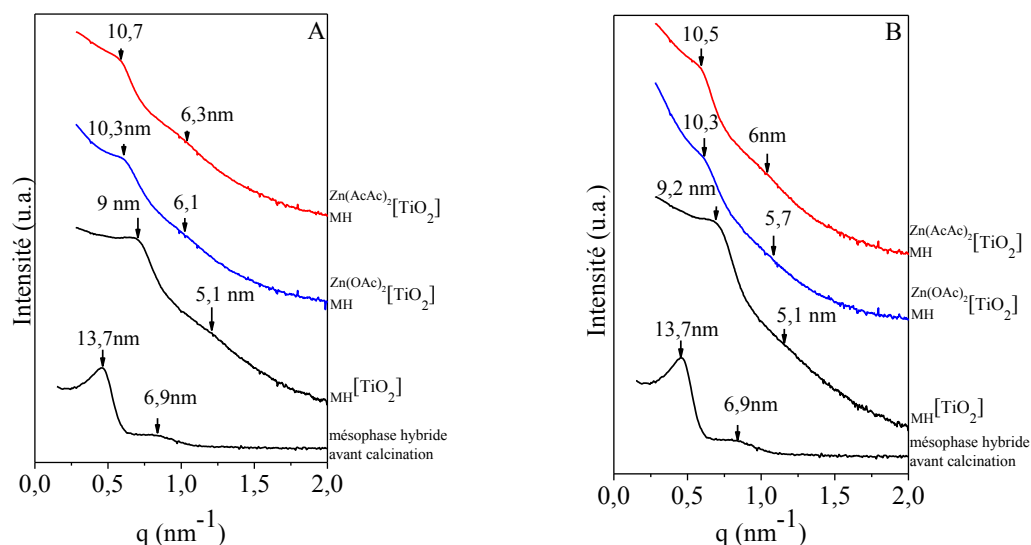


Figure IV-18 – Diffractogrammes SAXS de $\text{MH}[\text{TiO}_2]$ seul, $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]$ et de $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]$ en comparaison avec celui de la mésophase hybride avant calcination.

Calcination au four (A), par IF (B).

Des analyses MET ont été effectuées sur les $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]$ et les clichés montrent que l'organisation des matériaux $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]$ calcinés au four ou par IF (Figure IV-19b et c) est meilleure que celle du TiO_2 de référence calciné par IF ($\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$) (Figure IV-19a), celui calciné au four n'a pas été observé par MET, car il présente le même spectre SAXS. Toutefois le matériau $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$ montre une juxtaposition de zones, où l'arrangement des pores est régulier et d'autres où les pores sont mal organisés (Figure IV-19c).

Les isothermes obtenues sont de type IV (Figure IV-20). Le TiO_2 calciné au four ou par IF présente une distribution de diamètre des pores étroite centrée autour de 4,7 et 3,8 nm, respectivement. Les isothermes des $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$ ou $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$ présentent une désorption retardée. Cela indique que l'équilibre liquide/gaz d'azote n'est atteint que sur la branche de désorption. Dans ce cas, nous avons déterminé les distributions de diamètre des pores et les volumes poreux des matériaux à partir de la branche de désorption avec la méthode BJH.

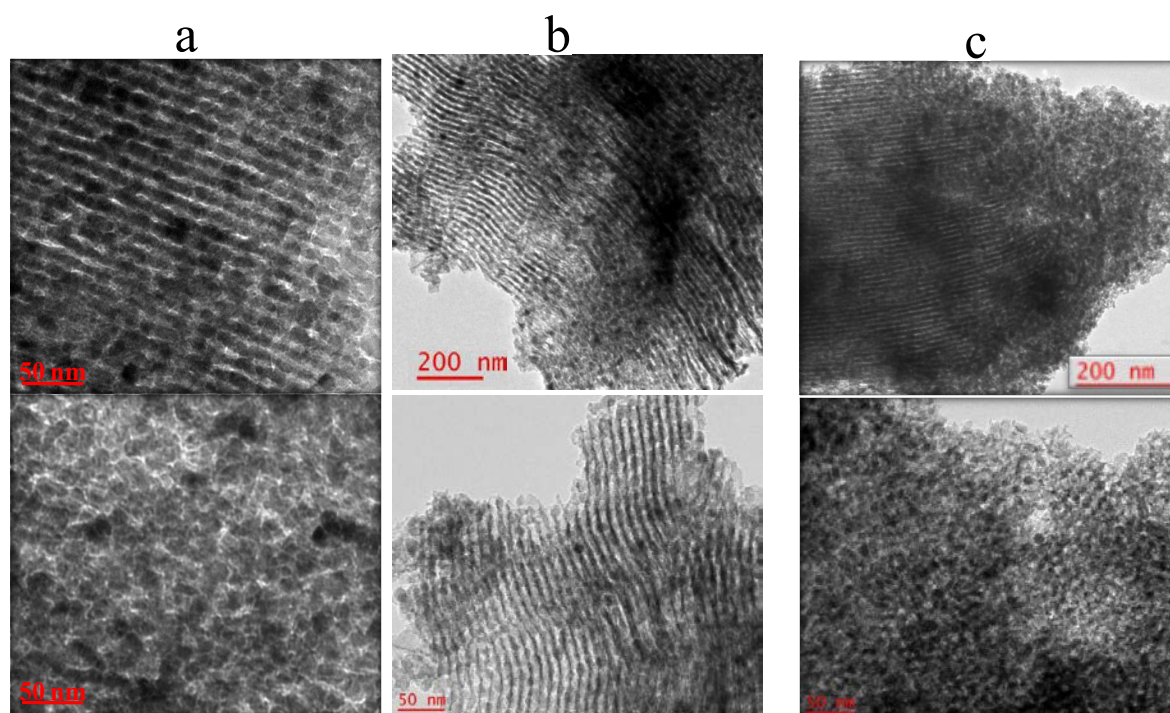


Figure IV-19 – Clichés MET de $\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{IF}}$ (a), de $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$ (b) et du $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$ (c).

Les distributions des diamètres de pores des $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF ou four}}$ sont très élargies et centrées sur 6,5 nm. Dans le cas des $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]$ le retard sur la bande de désorption est moins marqué, mais des distributions fortement élargies sont toutefois remarquées. Cet élargissement des distributions des diamètres de pores n'existe qu'en utilisant la méthode de broyage avec la source de zinc. Nous pouvons supposer que des molécules organiques, provenant du tensioactif résiduel ou bien de la décomposition des parties organiques des sources de zinc, bouchent partiellement les pores.

Effectivement, les analyses ATG montrent qu'au-delà de 400 °C, la perte de masse des matériaux $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ est plus élevée que celle des $\text{MH}[\text{TiO}_2]$ calcinés au four ou par IF (Figure IV-21). Ce résultat confirme l'hypothèse que des molécules organiques sont restées dans les pores des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, même après calcination des mésophases. L'analyse IRTF est bien adaptée pour préciser ce comportement.

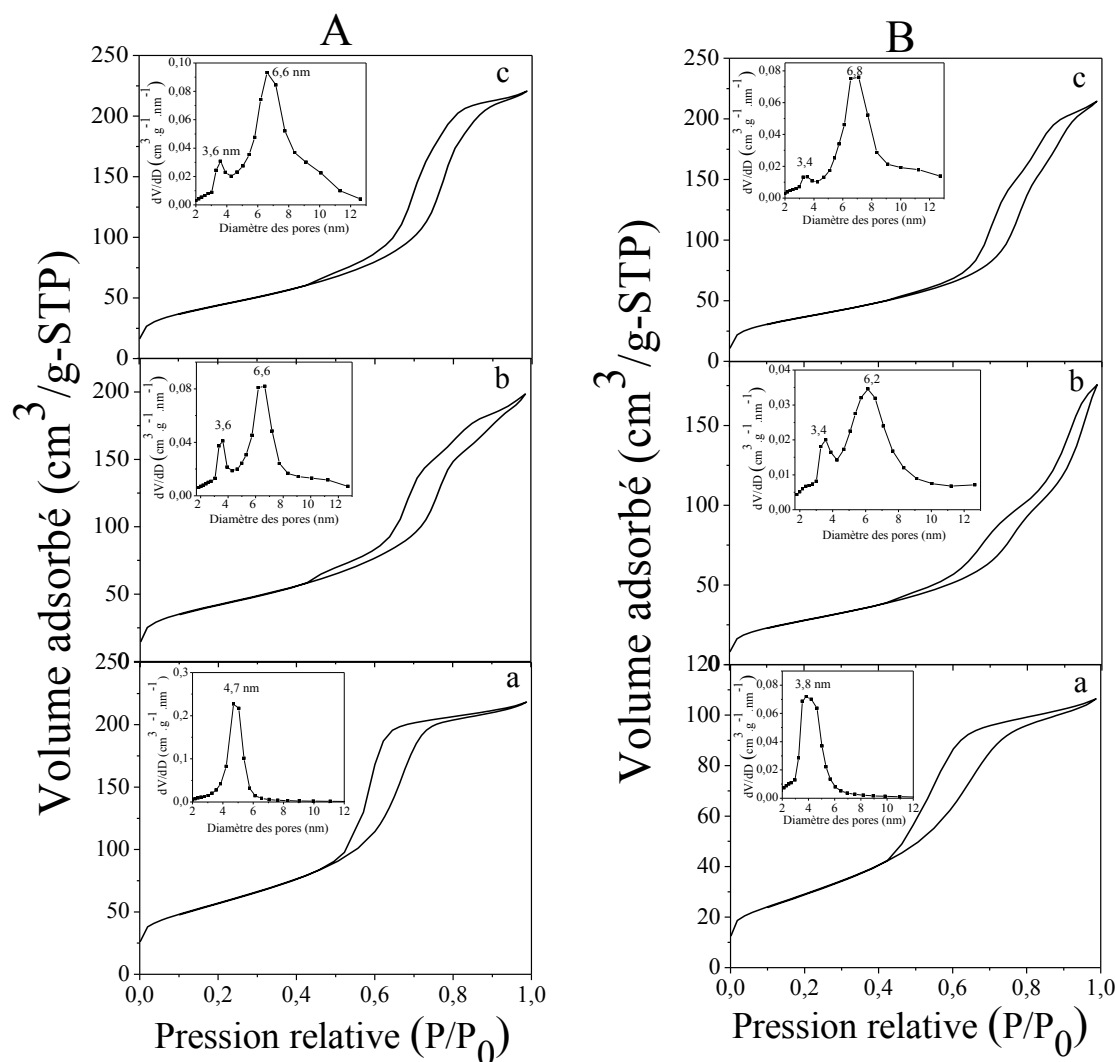


Figure IV-20 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions des diamètres des pores de $\text{MH}[\text{TiO}_2]$ (a), $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti-Zn}]$ (b) et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti-Zn}]$ (c). Calcination au four (A), par IF (B).

Les spectres IRTF des matériaux broyés puis calcinés sont présentés sur la Figure IV-22 et comparés avec celui de la mésophase hybride. Avec les matériaux $\text{MH}[\text{Ti-Zn}]^{\text{IF}}$ nous remarquons que les bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} attribuées aux liaisons CH des molécules de P123, sont toujours présentes, signifiant que des molécules résiduelles de tensioactif restent dans les pores des matériaux. Ces bandes sont moins intenses dans le cas des $\text{MH}[\text{Ti-Zn}]^{\text{four}}$. Par ailleurs nous observons aussi des bandes intenses situées à 1380 et 1411 cm^{-1} , qui sont absentes sur le spectre de la mésophase hybride et qui sont caractéristiques de l'élongation symétrique des fonctions COO^- ($\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$). De plus, une bande large et intense à 1552 cm^{-1} est présente, quelle que soit la méthode de calcination utilisée, elle est attribuée à l'élongation asymétrique des groupements COO^- ($\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}}$). Nous remarquons ainsi la présence d'une bande intense à 1630 cm^{-1} , qui peut être attribuée à l'élongation d'une liaison

C=O d'une amine secondaire, qui est probablement dans ce cas un acétamide (CH_3CONH_2) formée à partir de ($\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$) lors de l'étape de calcination. Ces résultats montrent la présence des composés organiques de type acétate d'ammonium dans les matériaux $\text{MH}[\text{Ti}-\text{Zn}]$ après calcination. Cela suggère que des réactions acido-basiques ont eu lieu à température ambiante entre, les deux parties organiques des deux sources de zinc, l'acétate ou l'acétylacétonate de zinc, et l'ammoniac en excès dans le milieu de synthèse et ont donné des composés de type $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$. Notons que l'acétylacétonate dans un milieu basique peut produire ce même type de composé, selon une condensation dérivée de celle de Claisen (Annexe 2). Il faut signaler que les mésophases hybrides TiO_2 synthétisées ont toutes une forte odeur d'ammoniac. Après broyage avec une source de zinc, l'acétate ou bien l'acétylacétonate de zinc, les échantillons sont d'une couleur jaunâtre et ont un aspect pâteux. L'odeur que possèdent les mésophases hybrides broyées avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ avant calcination n'est plus celle de l'ammoniac, mais plutôt celle de l'acide acétique. Après calcination les échantillons broyés présentent une couleur marron, indiquant qu'ils contiennent des molécules organiques.

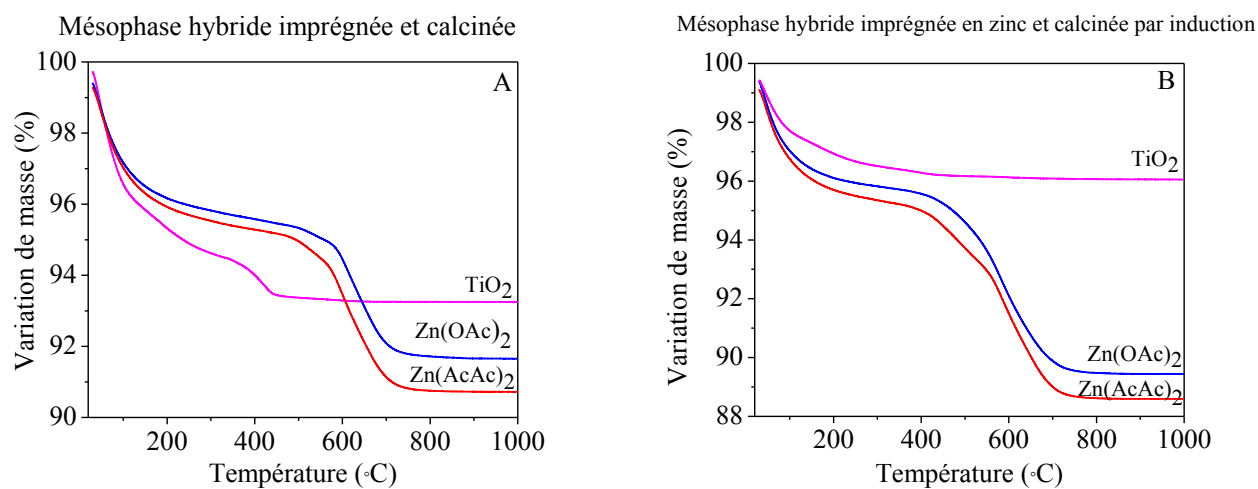


Figure IV-21 – ATG de $\text{MH}[\text{TiO}_2]$ et $\text{MH}[\text{Ti}-\text{Zn}]$. Calcination au four (A), par IF (B).

Ces résultats expliqueraient donc la bimodalité des matériaux $\text{MH}[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four ou IF}}$; la présence des molécules organiques (tensioactif résiduel, composés acétate d'ammonium et acétamide) doit boucher de façon inhomogène les pores et modifierait donc la porosité.

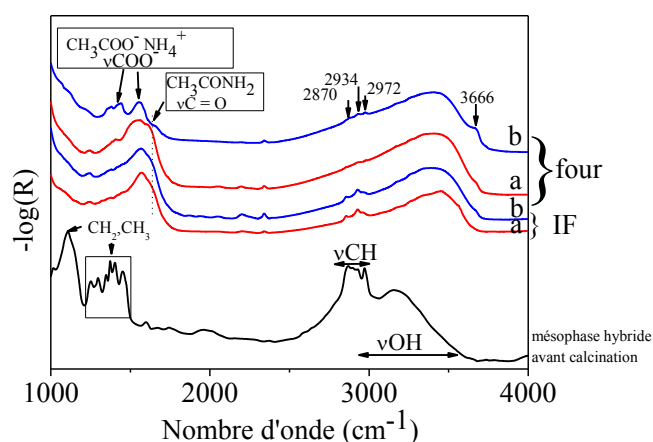


Figure IV-22 – Spectres IRTF des $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ préparés par broyage avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (a) ou le $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ (b) puis calcinés au four ou par IF.

Le Tableau IV-6 rassemble les valeurs de surface spécifique, de volume poreux et de diamètre des pores obtenus des échantillons TiO_2 et $[\text{Ti} - \text{Zn}]$. Nous remarquons que la surface spécifique du $\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{IF}}$ est de $108 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, alors que celle du $\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{four}}$ est de $208 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ calcinés au four et par IF donnent respectivement des surfaces spécifiques de 165 et de $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les matériaux calcinés au four présentent donc des surfaces plus élevées que ceux calcinés par IF.

Tableau IV-6 – Propriétés texturales des $\text{MH}[\text{TiO}_2]$ préparés par broyage en présence d'une source de zinc.

Echantillon	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Dp (nm)	Vp ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{four}}$	208	4,7	0,31
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$ $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$	155	6,6	0,22
$\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$	161	6,6	0,28
$\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{IF}}$	108	3,8	0,31
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$ $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$	103	6,8	0,13
$\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$	135	6,2	0,22

De la même façon, les volumes poreux des matériaux calcinés au four sont plus grands que ceux des matériaux calcinés par IF. Ces résultats corroborent les observations faites par MET puisque les TiO_2 -Zn calcinés au four présentent une meilleure organisation des pores que ceux calcinés par IF (Figure IV-19). Etant donné que la calcination par IF est rapide, il est

possible que l'organisation des mésopores soit affectée par une condensation intempestive des OH de surface. Identification de l'état d'oxydation du zinc et des phases cristallographiques des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$

1.2.1.2. Identification de l'état d'oxydation du zinc et des phases cristallographiques des $\text{TiO}_2\text{-Zn}$

Les matériaux préparés par broyage mécanique ont été analysés par DRX (Figure IV-23). Etant donné que nous ne disposions que des petites quantités des matériaux $[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{IF}}$, la poudre a été étalée sur des plaques de verre et les analyses DRX ont été effectuées par réflexion. Ces analyses ne sont pas quantitatives. Les diffractogrammes DRX des TiO_2 seuls montrent la présence de la phase anatase. Lorsque la calcination est effectuée par IF des traces de phase rutile sont observées (raies à $27,4$; $36,1$ et $41,3^\circ$). L'intensité de ces raies est faible, lesquelles sortent à peine du bruit de fond (Figure IV-23Ba). Les DRX des matériaux $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ montrent aussi des raies caractéristiques de la phase anatase. Pour ce qui concerne les matériaux calcinés au four des raies larges et peu intenses sont détectées (Figure IV-23A). Aucune raie ne peut être attribuée à la présence d'un oxyde de zinc.

Mésophase hybride imprégnée et calcinée

Mésophase hybride imprégnée et calcinée par induction

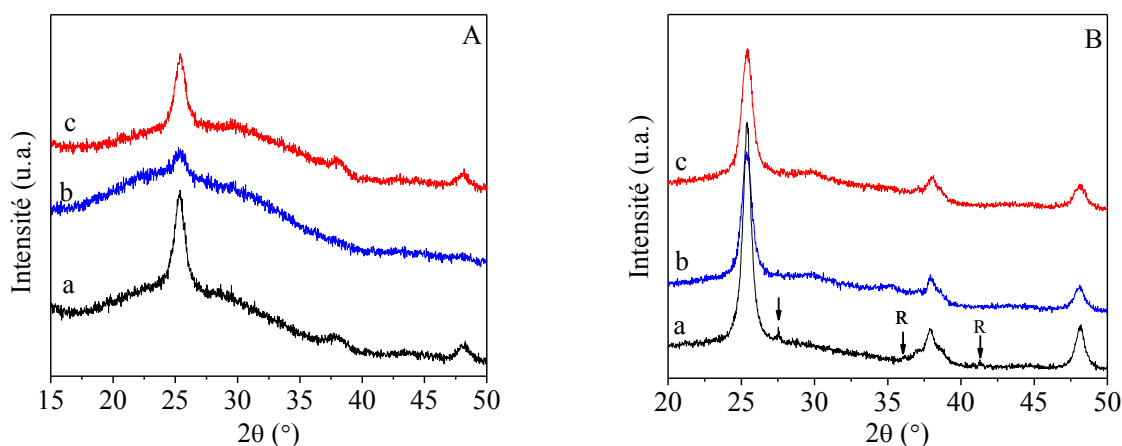


Figure IV-23 – DRX de $_{\text{MH}}\text{TiO}_2$ (a), $_{\text{MH}}\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ (b) et $_{\text{MH}}\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ (c). Calcination au four (A), par IF (B). (R : Rutile)

La présence de la phase anatase a été également mise en évidence par spectroscopie Raman (Figure IV-24). La bande à 146 cm^{-1} sur les spectres de TiO_2 seul et de $_{\text{MH}}\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ est déplacée à 150 cm^{-1} pour $_{\text{MH}}\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ et ceci quelle que soit la méthode de calcination utilisée. On peut donc dire qu'avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ des cristallites d'anatase de plus petite taille sont obtenues comparé au matériau préparé avec $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$. L'agrandissement de la zone

comprise entre 200 et 750 cm^{-1} des spectres du TiO_2 seul ainsi que du $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]_{\text{four}}$ révèle la présence des bandes caractéristiques de la phase rutile (249 et 362 cm^{-1})³⁰. Lorsque ce matériau, $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]_{\text{MH}}$ est calciné par IF, seules les bandes de la phase rutile sont visibles, indiquant que les particules de rutile dispersées dans l'échantillon sont de grandes tailles (Figure III-24c). Ces résultats suggèrent que la calcination par IF conduit à un mélange de phases anatase et rutile. Pour ce qui concerne le matériau $\text{MH}[\text{TiO}_2]$ la calcination au four ou par IF favorise la formation de la phase rutile, sachant que par IF les particules de rutile sont détectées par DRX. Dans le cas du matériau $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]_{\text{four}}$ la phase rutile n'est pas observée et les particules anatase sont de petite taille (nanométrique).

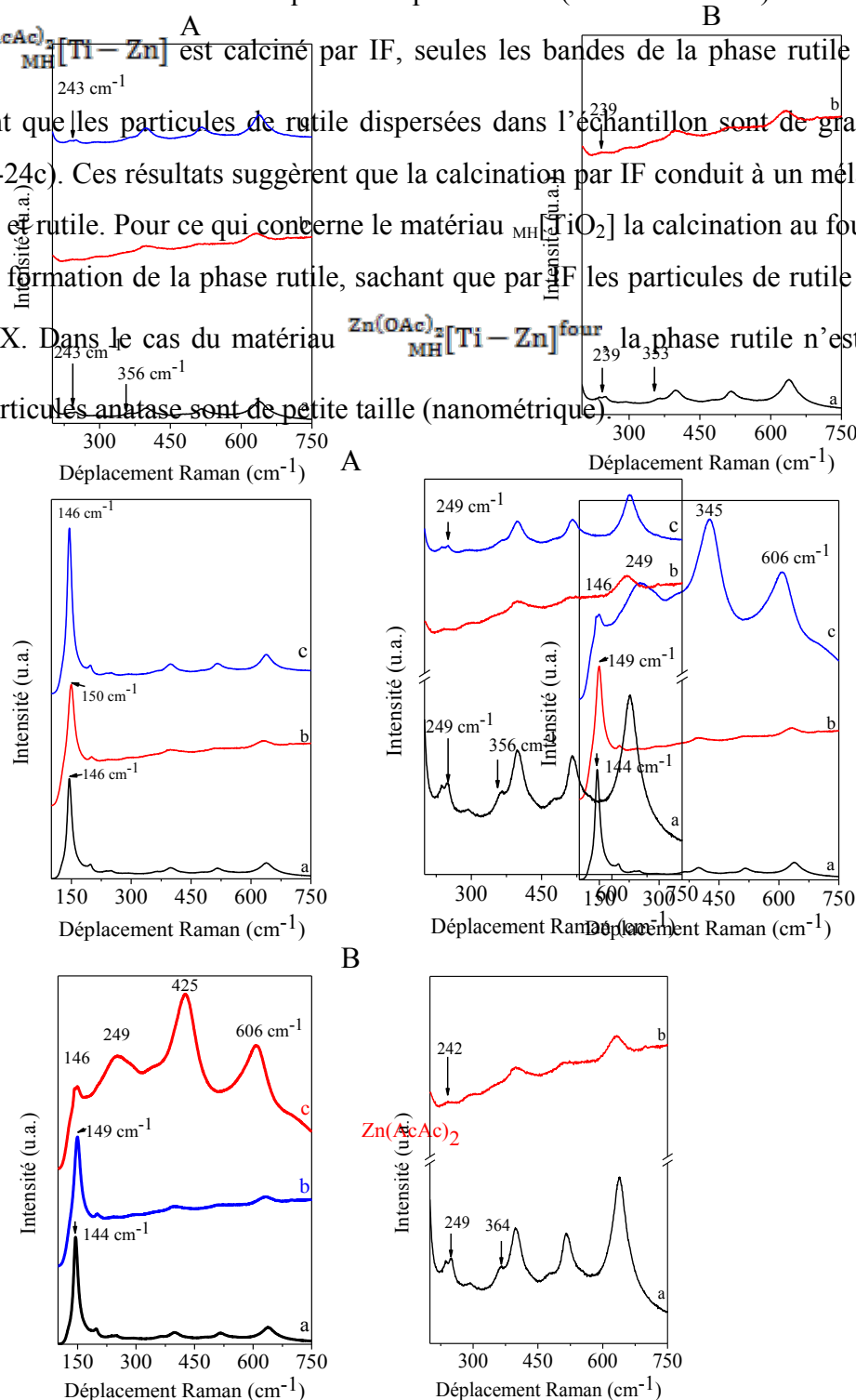


Figure IV-24 – Spectres Raman de $\text{MH}[\text{TiO}_2]$ calcinée (a), $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ (b) et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ (c). Calcination au four (A), par IF (B).

Afin de visualiser la transition des phases cristallographiques dans les échantillons $\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{four}}$ et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]_{\text{MH}}^{\text{four}}$, des analyses DRX entre 400 et 1000°C ont été réalisées (Figure IV-25). Pour le TiO_2 seul, la phase rutile apparaît sur les DRX à une température de 650°C. La coexistence de cette phase avec la phase anatase est claire jusqu'à 850°C. Au-delà de 850°C la phase anatase est perdue au profit de la phase rutile. Pour le $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]_{\text{MH}}^{\text{four}}$, on note la formation de la phase TiZn_2O_4 dès 500°C, puis la phase rutile et le ZnTiO_3 apparaissent à partir de 600°C. La phase anatase disparaît à partir de 850°C et la phase rutile est alors la phase prépondérante dans l'échantillon, en coexistence avec les titanates de zinc, TiZn_2O_4 et ZnTiO_3 . Comme déjà noté et en accord avec la littérature¹⁴, la phase ZnTiO_3 ne se forme qu'en présence de la phase rutile. Aucune forme d'oxyde de zinc n'est détectée sur ces DRX.

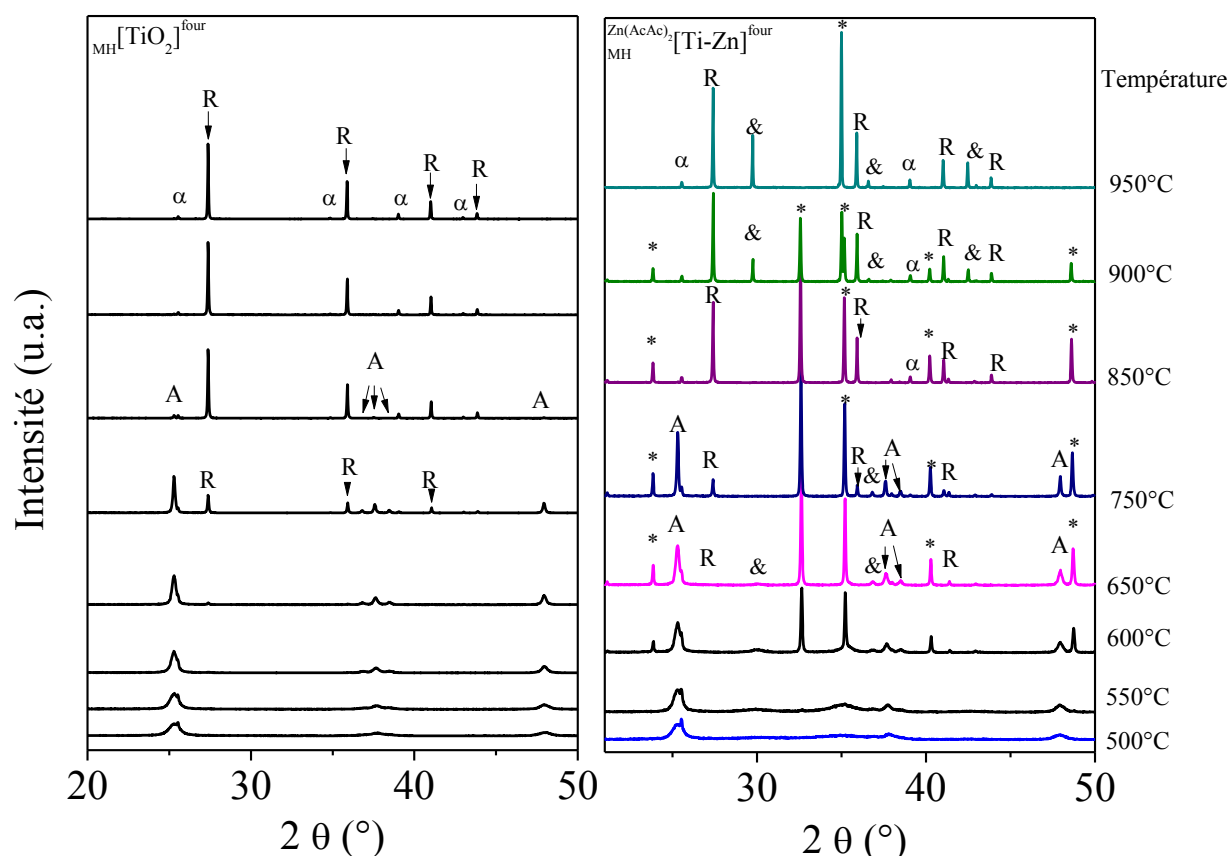


Figure IV-25 – DRX haute température de $\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{four}}$ et du $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]_{\text{MH}}^{\text{four}}$.

A : anatase, R : rutile, * : ZnTiO_3 , & : TiZn_2O_4 . Les raies notées α correspondent au porte-échantillon qui est en aluminium.

Sur la Figure IV-26 sont données les analyses cartographie-EDX des matériaux $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]_{\text{MH}}$ calcinés au four ou par IF. Les images montrent la présence des éléments

Ti, Zn et O. De plus, l'élément Cl est mis en évidence, signifiant que le chlore provenant du milieu de synthèse est resté dans les matériaux. Le chlore n'est pas détecté dans les matériaux $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ préparés par co-condensation, puisqu'il est éliminé probablement lors de l'étape de l'extraction du tensioactif. Les Figure IV-26A et B montrent que les différents éléments sont répartis dans les matériaux sans être agrégés (absence de zone de couleur foncée), suggérant que le tensioactif présent dans les mésophases hybrides participe à une meilleure homogénéisation du mélange, lorsque le Zn est introduit dans la matrice inorganique. Des résultats similaires sont obtenus dans le cas des matériaux préparés avec $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ (Annexe 3).

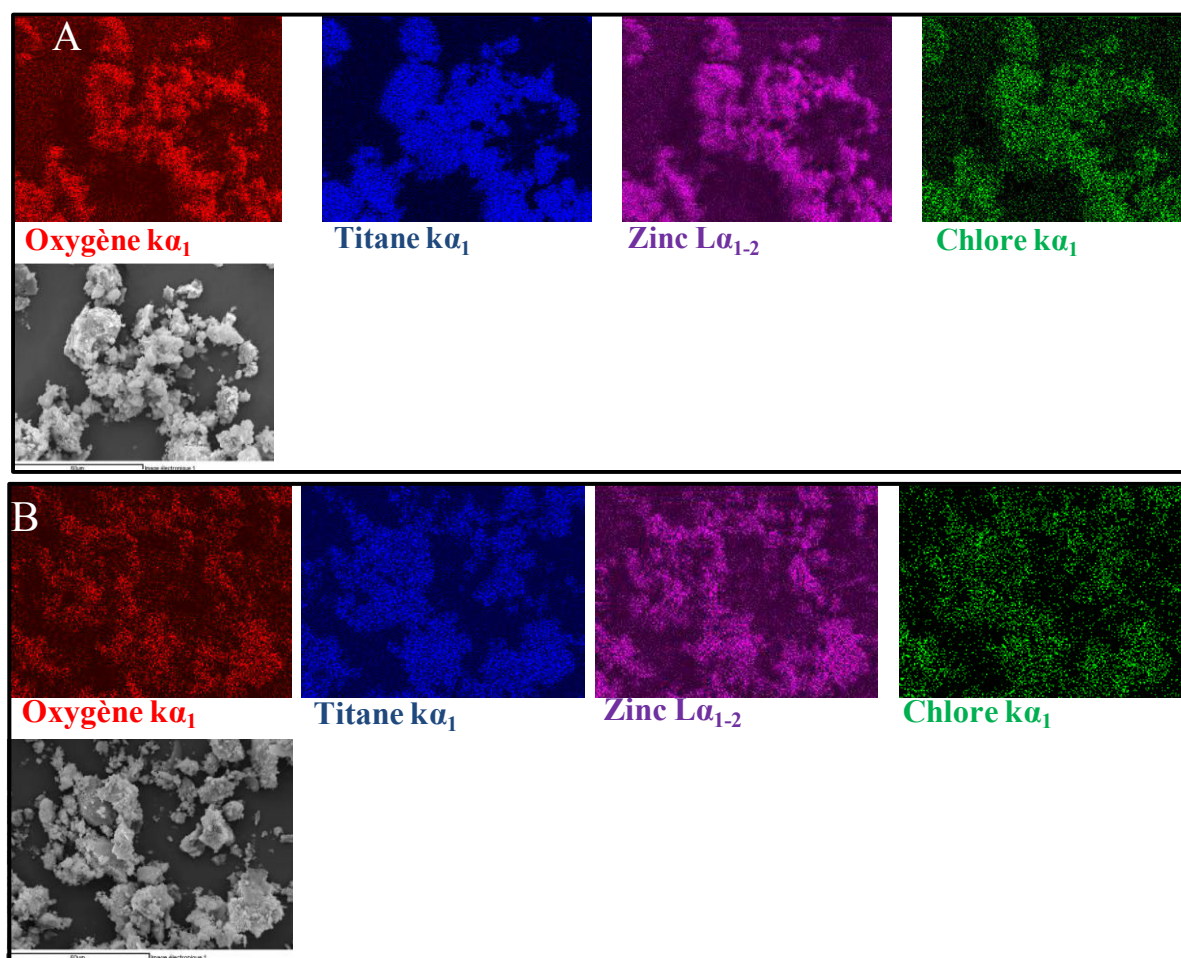


Figure IV-26 – Cartographie EDX du $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$ (A) et du $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{IF}}$ (B).

La Figure IV-27 montre les spectres XPS de Ti 2p, Zn 2p et Cl 2p des $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ qui permettent de caractériser la surface des échantillons. Quelle que soit la méthode de calcination utilisée, la bande caractéristique du Ti 2p_{3/2} est déplacée à 458,6 eV, en comparaison avec le TiO_2 seul (458,5 eV). La bande caractéristique du Zn 2p_{3/2} située à 1022

eV révèle la présence du zinc sous forme Zn^{2+} en étant lié à l'oxygène. Cette bande est légèrement décalée vers les plus grandes valeurs par rapport aux données de la littérature (1201,8 eV)³¹. Le décalage des raies de Ti 2p et Zn 2p suggère que le zinc a tendance à former des espèces dont l'état d'oxydation est plus faible et ainsi des liaisons Ti-O-Zn existent probablement³². Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec les TiO_2 -Zn préparés par co-condensation à l'aide de l'acétate de zinc. En augmentant le pourcentage molaire de zinc la bande présente à 458,5 eV sur le spectre du TiO_2 pur est déplacée vers des plus grandes valeurs d'énergie de liaison, caractérisant la formation de liaisons Ti-O-Zn (Figure IV-8). La position de la bande Cl 2p à 199 eV indique la présence de liaisons -(Cl-Zn)-, qui est différente de celle des bandes ZnCl_2 qui auraient dues apparaître à 198,2 et 201,7 eV³³. La présence d'une bande large entre 200,6 et 200,8 eV révèle l'existence de composés organiques chlorés^{34,35}. L'absence de bandes à 198,5 et 199,2 eV indique qu'aucune liaison de type TiCl_4 et TiCl_3 n'est présente à la surface des matériaux^{36,37}. On note aussi l'absence de liaisons de type NH_4Cl , qui pourraient provenir d'une réaction acide-base entre le HCl et le NH_3 dans la mésophase hybride et devraient être détectées à 197,9 eV.

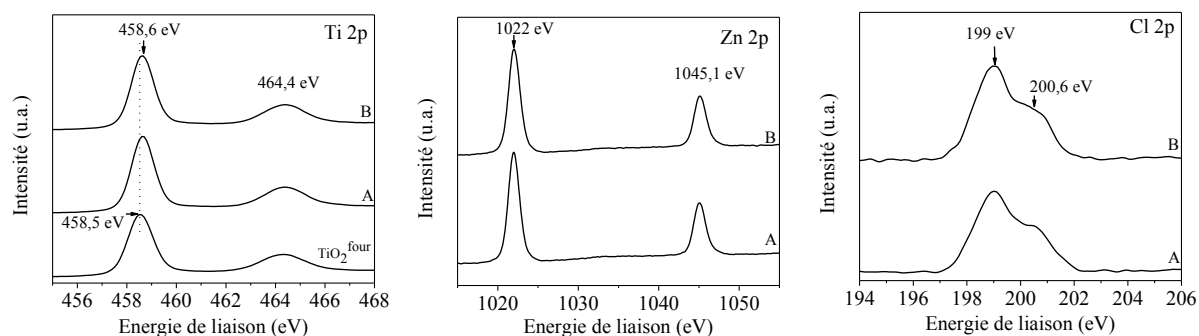


Figure IV-27 – Spectres XPS des $\text{Zn}(\text{AcAc})_2_{\text{MH}}[\text{Ti}-\text{Zn}]$ calcinés au four (A), par IF (B).

L'état d'oxydation des éléments peut être identifié en examinant les déplacements de l'énergie de liaison. Dans le cas de l'élément Zn, le déplacement de la raie Zn 2p_{3/2} est trop faible pour identifier l'état d'oxydation du Zn dans le matériau. Les spectres d'énergie cinétique de l'expulsion de l'électron Auger est une méthode alternative pour identifier les états d'oxydation de cet élément. Ainsi, nous avons enregistré les spectres de l'énergie cinétique de la raie Zn L₃M_{4,5}M_{4,5} (Zn LMM) de l'électron Auger des matériaux $\text{Zn}(\text{AcAc})_2_{\text{MH}}[\text{Ti}-\text{Zn}]$ (Figure IV-28). Les spectres Zn LMM montrent la présence de quatre bandes, dont deux situées à 988 et à 1010,7 eV qui sont caractéristiques de la présence de Zn^{2+} formant des liaisons Zn-O. Les deux autres bandes sont moins intenses et plus larges situées à 991,5 et à 1014,6 eV sont caractéristiques de Zn métallique ($\text{Zn}(0)$)³⁸. L'apparition

de l'élément Zn(0) dans les échantillons indique qu'une réduction du ZnO, formé à la surface des échantillons, a eu lieu lors de l'étape de calcination. Cette réduction a probablement eu lieu à l'aide de l'ammoniac qui se trouve en excès dans les échantillons. Selon la littérature^{39,40}, la réduction du ZnO en Zn(0) à l'aide de NH₃ peut avoir lieu à haute température. Dans notre cas une réduction partielle est notée et c'est probablement parce que la température est limitée à 400-460°C. Les deux états d'oxydation, Zn(II) et Zn(0), à la surface des matériaux ont été probablement créés pendant la calcination, laquelle méthode n'a pas d'influence sur les positions des bandes de l'énergie cinétique de l'électron Auger.

Concernant les matériaux $\text{Zn(OAc)}_2/\text{MH}[\text{Ti}-\text{Zn}]$, des résultats similaires ont été obtenus en examinant les spectres XPS et l'énergie cinétique Auger (Annexe 4), signifiant que la source de zinc n'a pas d'influence sur l'état d'oxydation du zinc dans les matériaux MH[Ti-Zn]. Le Zn(0) ne se forme pas dans le cas des TiO₂-Zn préparés par co-condensation et c'est probablement parce que les échantillons sont calcinés sous flux d'azote jusqu'à 400°C et ensuite soumis pendant une heure sous un flux d'oxygène. Cette étape est sans doute responsable de l'oxydation de l'ensemble des espèces zinc en ZnO.

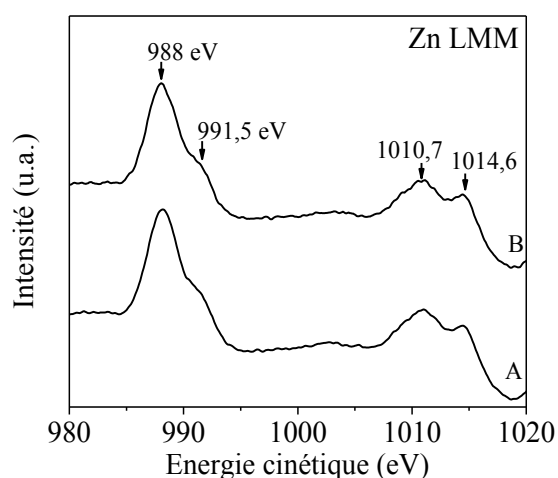


Figure IV-28 – Spectres Auger du Zn LMM des $\text{Zn(OAc)}_2/\text{MH}[\text{Ti}-\text{Zn}]$ calcinés au four (A), par IF (B).

1.2.2. Matériaux mixtes [Ti-Zn] préparés à partir du TiO₂ mésoporeux

Nous avons déterminé la teneur en Zn incorporé dans les matériaux poreux [Ti-Zn] par spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde. Le TiO₂ broyé en présence de Zn(OAc)₂ ou de Zn(AcAc)₂ présente après calcination $18 \pm 1\%$ molaire de zinc.

1.2.2.1. Propriétés structurales et texturales des $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$

Les diffractogrammes SAXS des $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ calcinés (Figure IV-29) montrent la présence de 2 à 3 réflexions caractéristiques d'une structure hexagonale. En comparaison, le $\text{poreux}[\text{TiO}_2]^{\text{four}}$ donne une seule réflexion, indiquant que ce matériau adopte seulement une structure vermiculaire. En revanche, les deux types de matériaux $\text{poreux}[\text{TiO}_2]^{\text{IF}}$ et $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$ sont aussi bien organisés (Figure IV-29B). Le paramètre de maille du TiO_2 mésoporeux, extrait à l'eau pendant 8 h puis rincé à l'acétone, vaut 13,2 nm et passe à 10,4 nm lorsque le poreux TiO_2 est calciné au four ou par IF. Cela correspond à une contraction du réseau de 21%. Cette contraction est moins importante lorsque le TiO_2 extrait est broyé avec une source de zinc, puis calciné. Le paramètre de maille (a_0) passe de 13,2 à 12,2 nm pour $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}$, lorsque la calcination est effectuée au four, tandis que pour une calcination par IF a_0 passe de 13,2 nm à 12 nm. Dans les deux cas la contraction du réseau ne dépasse pas 10%. Ce phénomène est également constaté avec les matériaux obtenus par broyage de la mésophase en présence d'une source de zinc et suggère que la présence de Zn dans le TiO_2 rend la charpente moins fragile et empêche la contraction du réseau poreux durant la calcination.

Des analyses MET ont été effectuées sur les matériaux $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}^{\text{four et IF}}$. Le cliché du $\text{poreux TiO}_2^{\text{four}}$ (Figure IV-30a) montre la coexistence de zones, dont l'arrangement des pores est régulier, avec des zones qui présentent une moins bonne organisation. Pour le $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}^{\text{four}}$ (Figure IV-30b), on observe en plus du réseau poreux organisé, des agrégats de particules. Le $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}^{\text{IF}}$ (Figure IV-30c) présente aussi un arrangement régulier des pores. L'ensemble de ces observations est en accord avec les résultats obtenus en SAXS. On confirme, comme dans le cas des $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ que la présence du zinc inhibe le collapse de la structure lors de la calcination.

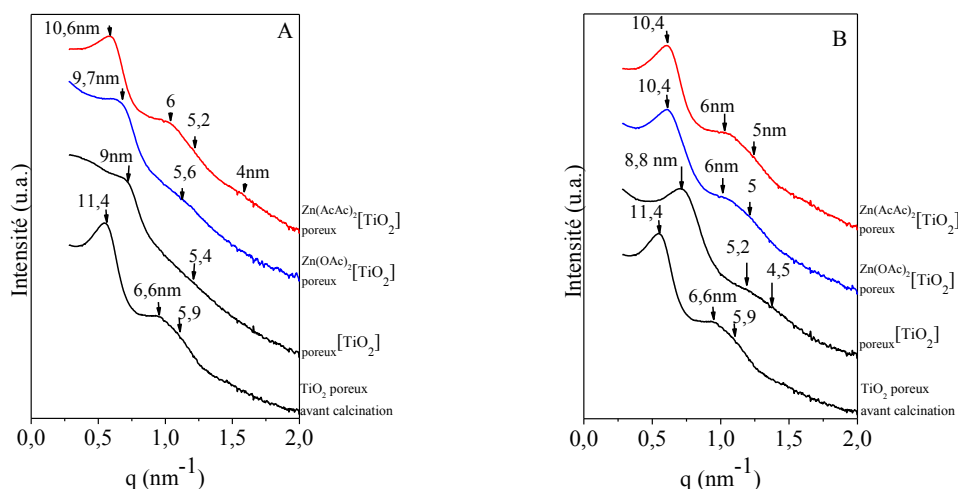


Figure IV-29 – Evolution des diffractogrammes SAXS des TiO_2 poreux, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ en comparaison avec celui de TiO_2 mésoporeux extrait, non calciné. Calcination au four (A), par IF (B).

Les isothermes obtenues avec les échantillons calcinés après broyage du TiO_2 mésoporeux en présence d'une source de zinc sont caractéristiques de matériaux mésoporeux (Figure IV-31). Le $\text{TiO}_2^{\text{four}}$ présente une distribution de diamètre des pores étroite centrée sur 4,6 nm et celle du TiO_2^{IF} est plus large et centrée sur 3,5 nm.

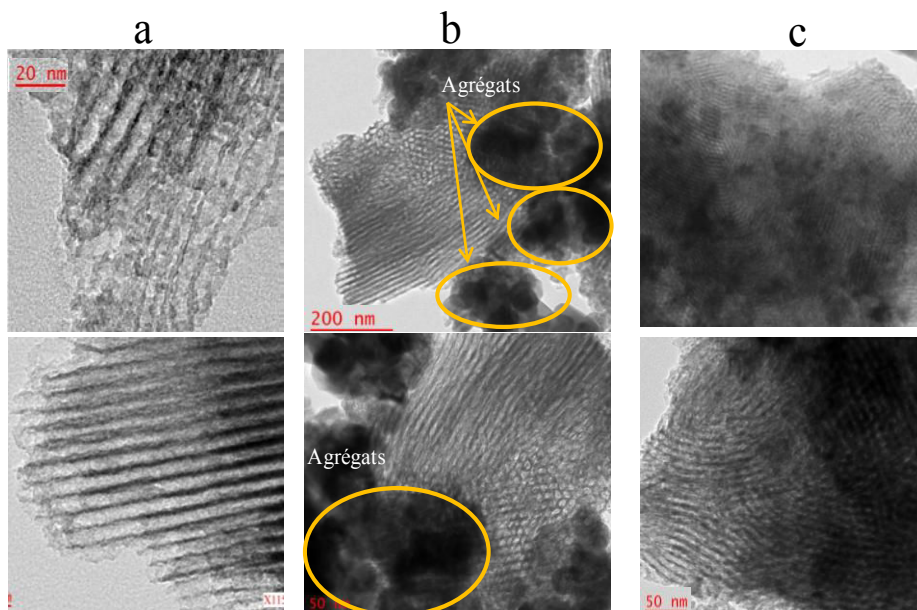


Figure IV-30 – Clichés MET de $\text{TiO}_2^{\text{four}}$ (a), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$ (b) et $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{IF}}$ (c).

Quelle que soit la source de zinc utilisée, l'hystérèse des $\text{poreux}[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{IF}}$ est plus large, ce qui est traduit par un retard de la désorption de l'azote, pour cela la distribution de diamètre des pores et le volume poreux sont déterminés sur la branche de désorption. Un élargissement des distributions de diamètre des pores et des tailles de pores de 6,5 nm sont observés (Figure

IV-31B-b et c). Cela pourrait être dû à la présence des espèces Zn, introduites par broyage mécanique, ou bien de molécules organiques restantes dans les pores des matériaux qui seraient bouchés partiellement, étant donné qu'avec ces matériaux, les molécules de tensioactif ont été éliminées par extraction mais que partiellement. Pour les poreux $[\text{Ti} - \text{Zn}]$ calcinés au four, les hystérésis ne sont pas élargis et les distributions de taille des pores sont centrées sur une valeur égale à 4,7 et 6 nm pour $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$ et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$, respectivement. Comme le montre l'ATG (Figure IV-32), après calcination la perte de masse des poreux $[\text{Ti} - \text{Zn}]$ est du même ordre de grandeur que celle des poreux TiO_2 , quelles que soient la source de zinc et la méthode de calcination utilisées, signifiant que les molécules organiques ont été majoritairement éliminées pendant calcination des TiO_2 mésoporeux imprégnée en zinc par broyage

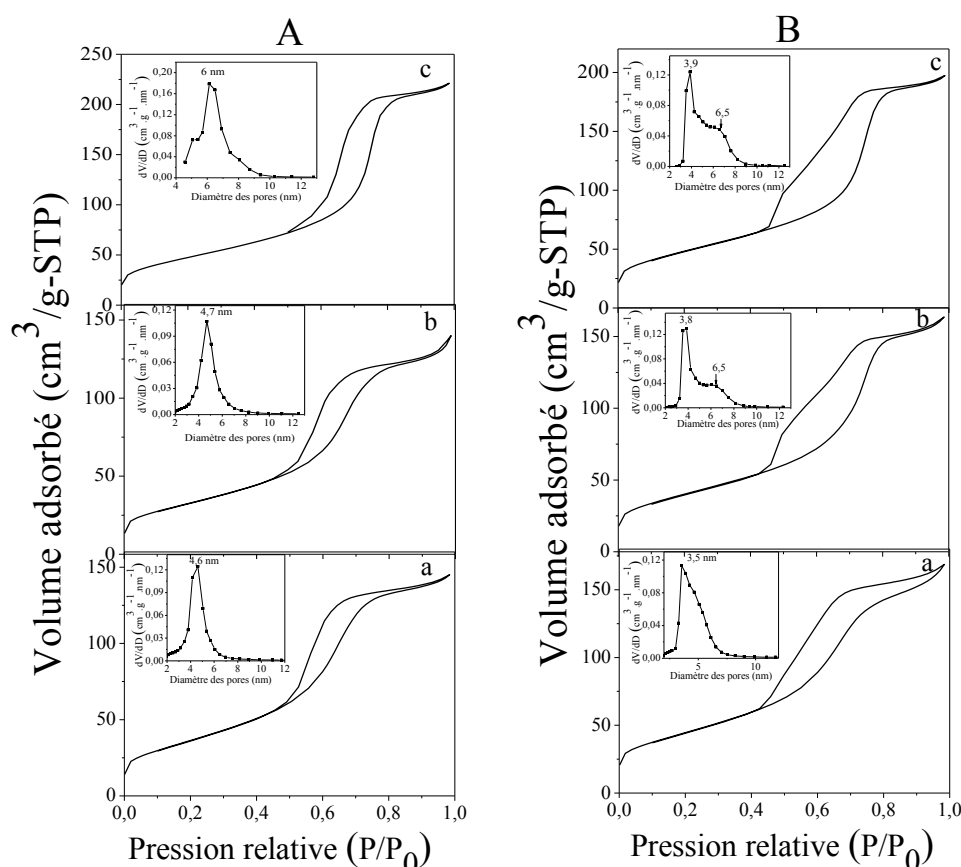


Figure IV-31 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions des diamètres des pores de poreux TiO_2 (a), $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]$ (b) et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]$ (c). Calcination au four (A), par IF (B).

AcAcZn

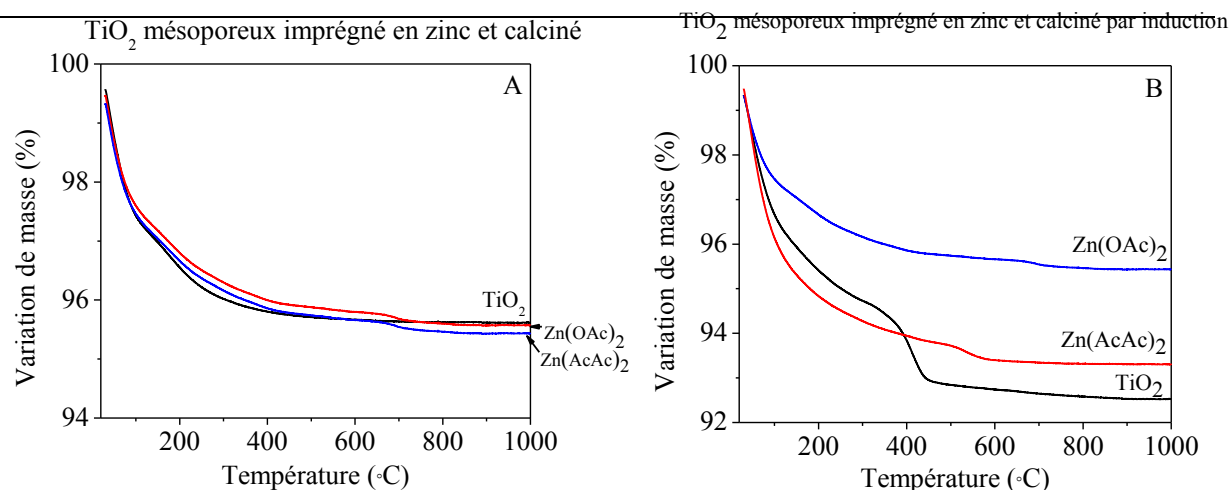


Figure IV-32 – ATG des poreux TiO_2 et des poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ calcinés au four (A) ou par IF (B).

De plus, les spectres IRTF (Figure IV-33) des matériaux poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ montrent que les bandes caractéristiques de l'élongation des liaisons CH entre 2800 et 3200 cm^{-1} sont très peu intenses par rapport au matériau de départ extrait dans l'eau pendant 8 heures à température ambiante, puis rincé à l'acétone. Entre 1350 et 1650 cm^{-1} , on distingue la présence de bandes caractéristiques de l'élongation des fonctions CH_2 et CH_3 , suggérant ainsi la présence de traces de tensioactif résiduel dans les matériaux. A noter que ces matériaux ne présentent aucune odeur, ni avant, ni après broyage et calcination. De plus, leur couleur est blanche après broyage et devient jaunâtre après calcination, signifiant bien qu'il reste des molécules organiques au sein des matériaux.

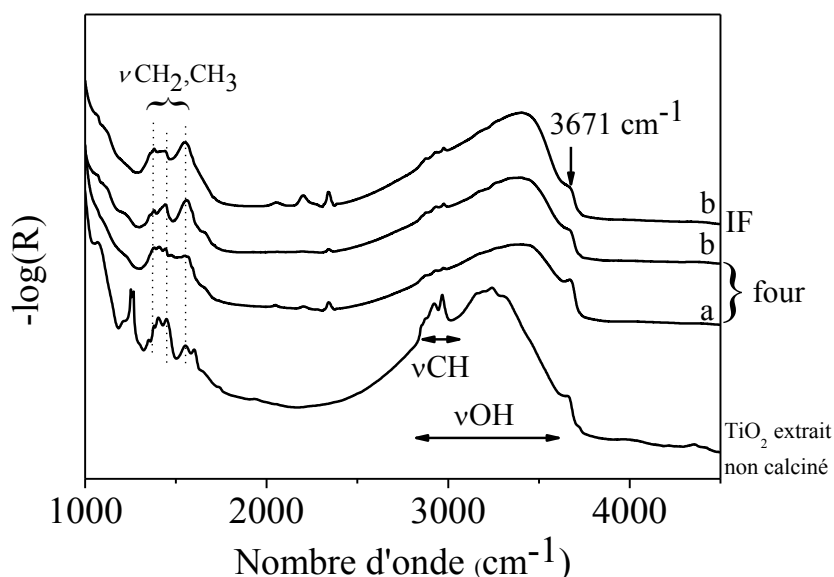


Figure IV-33 – Spectres IRTF des poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ préparés par broyage avec le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (a) ou le $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ (b) puis calcinés au four ou par IF, en comparaison avec le spectre de TiO_2 , non calciné, extrait à l'eau pendant 8 heures.

Tableau IV-7 – Propriétés texturales des $\text{poreux}[\text{TiO}_2]$ et $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ calcinés.

Echantillon	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{poreux}[\text{TiO}_2]^{\text{four}}$	136	4,6	0,20
Zn(OAc)_2 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$	120	4,7	0,18
Zn(AcAc)_2 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$	174	6,1	0,30
$\text{poreux}[\text{TiO}_2]^{\text{IF}}$	163	4,7	0,21
Zn(OAc)_2 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$	147	6,5	0,21
Zn(AcAc)_2 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$	176	6,5	0,27

Le Tableau IV-7 résume les propriétés texturales des matériaux $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ comparées à celles des $\text{poreux}[\text{TiO}_2]$. Nous constatons que la méthode de calcination n'a pas d'influence sur les valeurs de S_{BET} . Les valeurs de S_{BET} des Zn(AcAc)_2
 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ ne dépendent pas de la méthode de calcination (174 et 176 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les matériaux calcinés au four et par IF, respectivement). En comparaison, l'utilisation de Zn(OAc)_2 donne des matériaux avec des valeurs de S_{BET} et de volumes poreux plus faibles (Tableau IV-7). Le choix de la source de zinc dans le cas du broyage de TiO_2 influence les propriétés texturales des matériaux TiO_2 -Zn, contrairement aux matériaux obtenus par broyage de la mésophase TiO_2 , qui sont influencés par la méthode de calcination.

1.2.2.2. Identification de l'état d'oxydation du zinc et des phases cristallographiques dans les

$\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$

La phase anatase est détectée sur les DRX du poreux TiO_2 et sur ceux des $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ (Figure IV-34). Le spectre DRX du Zn(OAc)_2
 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{four}}$ montre la présence de plusieurs raies à 31,8 ; 34,4 ; 36,2 et 47,5° qui sont attribuées respectivement aux plans (100), (002), (101) et (102), caractéristiques de la forme zincite du ZnO^{41} (Figure IV-34Ab). Des raies beaucoup moins intenses peuvent être reportées (31,6 ; 34,4 et 36°) sur le spectre du matériau Zn(OAc)_2
 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}$ (Figure IV-34Bb). Pour ce qui concerne les matériaux Zn(AcAc)_2
 $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$

seule la phase anatase est observée en DRX. Il n'y a pas de raies appartenant à ZnO (Figure IV-34c).

TiO₂ mésoporeux imprégné et calciné TiO₂ mésoporeux imprégné et calciné par induction

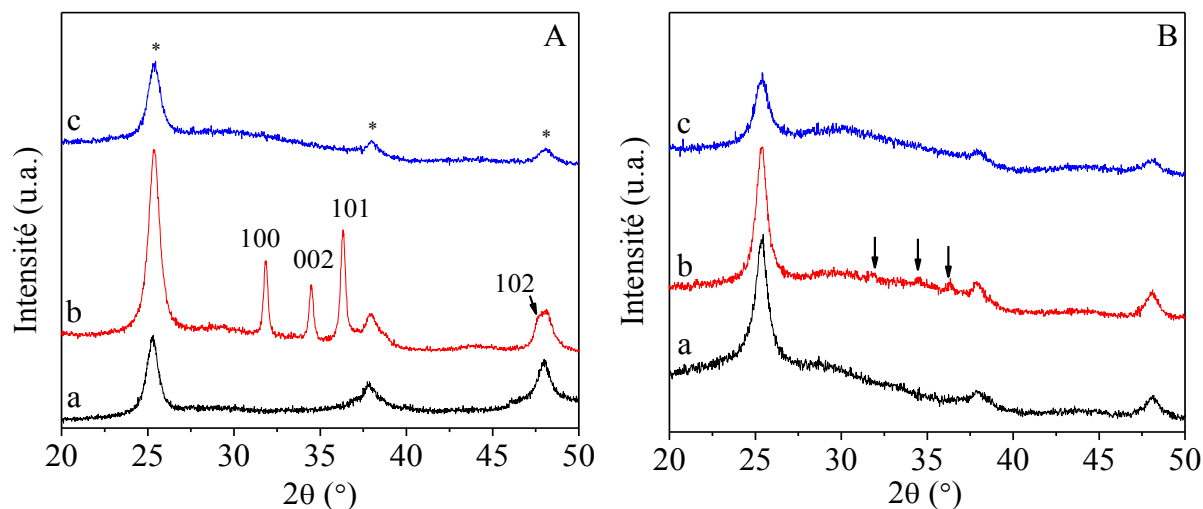


Figure IV-34 – DRX de $\text{poreux}[\text{TiO}_2]$ (a), $\text{Zn(OAc)}_2[\text{Ti-Zn}]$ (b) et $\text{Zn(AcAc)}_2[\text{Ti-Zn}]$ (c).

Calcination au four (A), par IF (B). (* : anatase)

Concernant les spectres Raman, la bande de la phase anatase des échantillons calcinés par IF est déplacée vers 146-148 cm⁻¹ en comparaison avec ceux calcinés au four (144 cm⁻¹) (Figure IV-35). Contrairement aux matériaux $\text{MH}[\text{Ti-Zn}]$, la calcination par IF des $\text{poreux}[\text{Ti-Zn}]$ entraîne une diminution de la taille des cristallites d'anatase. Dans le cas des $\text{Zn(AcAc)}_2[\text{Ti-Zn}]^{\text{IF}}$, l'agrandissement des spectres Raman entre 200 et 750 cm⁻¹ met en exergue la présence de bandes caractéristiques de la phase rutile (249, 362 et 436 cm⁻¹). Par contre, les spectres du matériau $\text{poreux}[\text{Ti-Zn}]^{\text{four}}$ ne montrent pas la présence de bandes appartenant à la phase rutile. De plus, aucune bande appartenant au ZnO sous forme zincite n'est détectée, lesquelles sortent à 330, 520 et 570 cm⁻¹. Nous constatons à partir de la position des premières bandes sur les spectres Raman (144 cm⁻¹) que la calcination lente au four favorise la formation de grandes particules d'anatase (~10 nm), en comparaison avec la calcination par IF, qui se fait en 5 min, la première bande d'anatase sort à 146-148 cm⁻¹ suggérant la formation des cristallites d'anatase de taille inférieure à 10 nm en provoquant dans le même temps, la formation de la phase rutile.

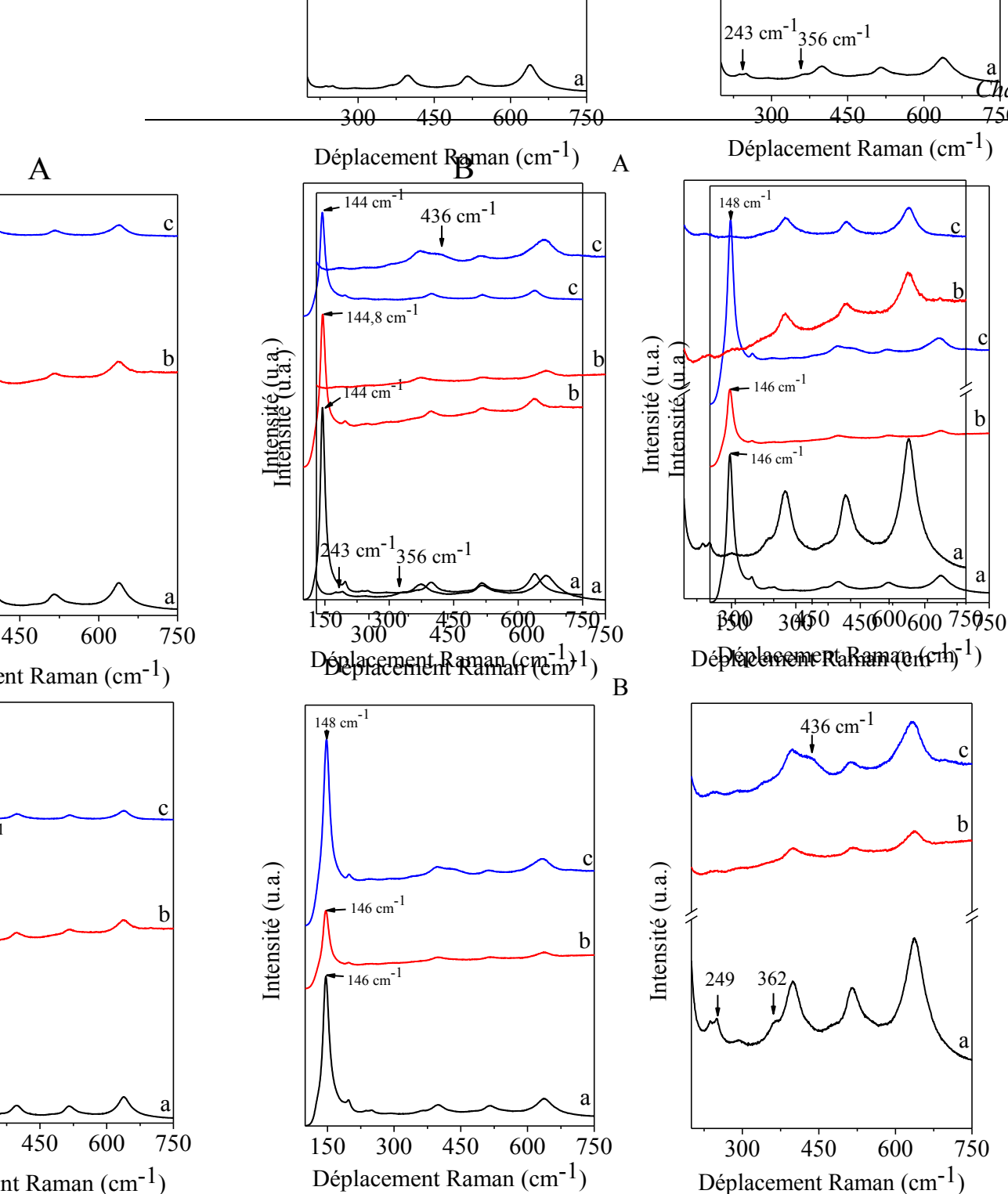


Figure IV-35 – Spectres Raman de TiO_2 (a), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -porous $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ (b) et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ -porous $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ (c).
Calcination au four (A), par IF (B).

Les spectres DRX réalisés à haute température du matériau $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ -porous $[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$ (Figure IV-36) montrent les mêmes transitions de phases déjà notées pour $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ -MH $[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$, sauf que l'apparition de la phase TiZn_2O_4 est un peu retardée dans ce cas et apparaît à 600°C au lieu de 500°C pour le $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ -MH $[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$.

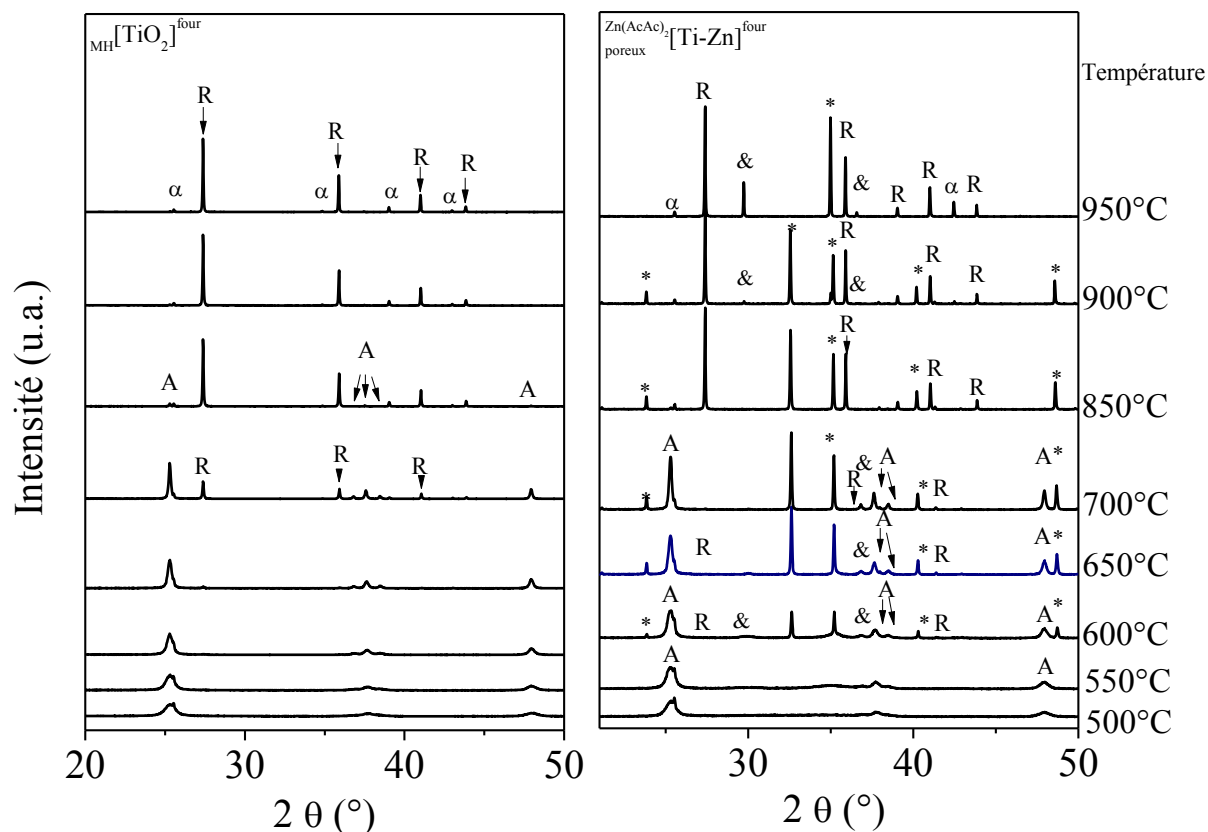


Figure IV-36 – DRX hautes températures de $\text{MH}[\text{TiO}_2]^{\text{four}}$ et $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$.

A : anatase, R : rutile, & : TiZn_2O_4 , * : ZnTiO_3 et α : porte-échantillon.

Les matériaux préparés avec les deux sources de zinc présentent des propriétés texturales légèrement différentes, pour cela les cartographies-EDX ont été effectuées sur les matériaux poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$ préparés avec $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ (Figure III-37). Contrairement aux matériaux obtenus en broyant la mésophase hybride avec les deux sources de zinc, la présence du chlore n'a pas été détectée. Le chlore a donc été éliminé par extraction à l'eau. La Figure IV-37 montre clairement que l'élément Zn n'est pas dispersé de façon homogène à la surface du TiO_2 et que des agrégats de différentes tailles sont présents à la surface du TiO_2 et ceci quelle que soit la source de zinc utilisée. Les clichés MET montrent effectivement la présence d'agrégats non poreux qui coexistent à côté du réseau poreux de TiO_2 (Figure IV-30b), et qui sont identifiés comme des particules de ZnO (cf. spectre DRX Figure IV-34Ab, p. 172). Ces résultats confirment que la présence de tensioactif empêche la formation d'agrégats de ZnO et permet de disperser le Zn de façon homogène. Selon ces observations nous pouvons suggérer que la bimodalité des matériaux poreux $[\text{Ti}-\text{Zn}]$ est due à la présence des particules de ZnO qui pourraient boucher partiellement les pores.

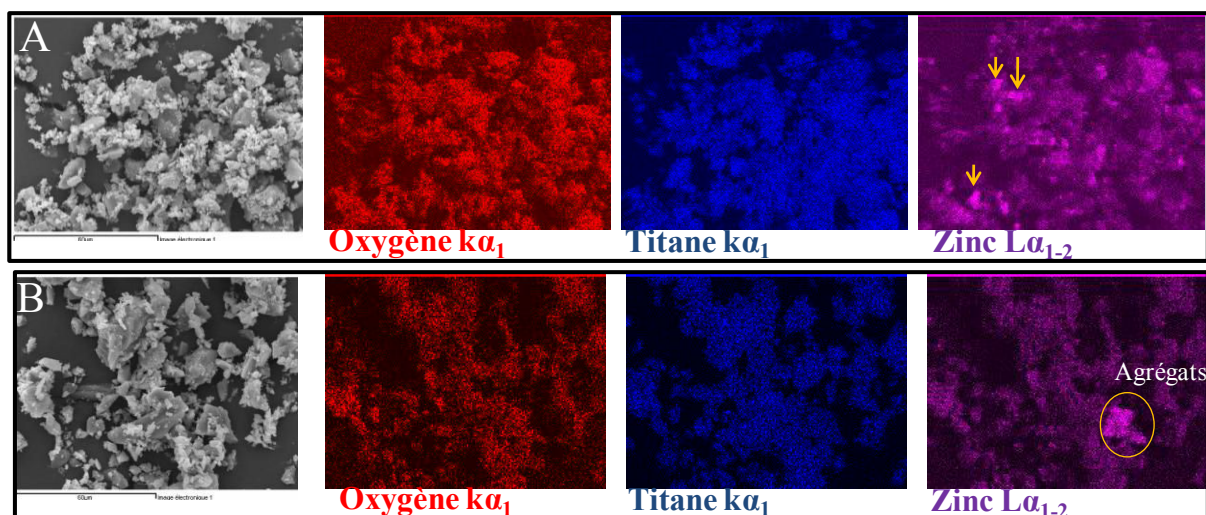


Figure IV-37 – Cartographie EDX de $\text{Zn(OAc)}_2[\text{Ti-Zn}]^{\text{four}}$ (A) et $\text{Zn(AcAc)}_2[\text{Ti-Zn}]^{\text{four}}$ (B).

La Figure IV-38 présente les spectres XPS de Ti 2p, Zn 2p et Cl 2p des matériaux $\text{Zn(AcAc)}_2[\text{Ti-Zn}]^{\text{poreux}}$. Quelle que soit la méthode de calcination utilisée, la bande caractéristique du Ti 2p_{3/2} est toujours située à 458,4 eV, indiquant que le titane existe sous forme TiO₂. La bande caractéristique du Zn 2p_{3/2} est quant à elle située à 1021,6 eV, signifiant que le Zn se trouve à la surface, sous forme Zn²⁺ en étant lié aux atomes d'oxygène. Dans le cas du $\text{Zn(AcAc)}_2^{\text{MH}}[\text{Ti-Zn}]$, nous avons noté que les bandes ont une tendance à se déplacer vers les plus grandes valeurs d'énergie de liaison (1022 eV), tandis que pour $\text{Zn(AcAc)}_2^{\text{poreux}}[\text{Ti-Zn}]$, on observe un déplacement vers les petites valeurs d'énergies de liaison (1021,5 eV). Ces déplacements démontrent que les $\text{poreux}[\text{Ti-Zn}]$ provoquent la formation de ZnO à la surface de TiO₂ mésoporeux, même pour $\text{Zn(AcAc)}_2^{\text{poreux}}[\text{Ti-Zn}]$, contrairement au $\text{MH}[\text{Ti-Zn}]$ qui favorise la formation de liaisons Ti-O-Zn. Les spectres XPS dans la zone du Cl 2p montrent que le chlore n'est pas présent dans les $\text{Zn(AcAc)}_2^{\text{poreux}}[\text{Ti-Zn}]^{\text{IF}}$ et moins de 0,7% de cet élément est détecté dans $\text{Zn(AcAc)}_2^{\text{poreux}}[\text{Ti-Zn}]^{\text{four}}$.

Sur les spectres de l'énergie cinétique de l'électron Auger Zn LMM des $\text{Zn(AcAc)}_2^{\text{poreux}}[\text{Ti-Zn}]$ nous remarquons un déplacement des bandes vers les plus grandes valeurs d'énergie cinétique (E_C), par rapport au matériau préparé à partir de la mésophase hybride $\text{Zn(AcAc)}_2^{\text{MH}}[\text{Ti-Zn}]$. Ce qui signifie que pour ces matériaux, le zinc a tendance à avoir un état d'oxydation plus faible.

De plus, un élargissement des bandes appartenant au Zn^{2+} à 1011,3 eV est aussi noté, confirmant un état d'oxydation faible du Zn. Pour Zn^{2+} les bandes sont détectées à 988,6 et 1011,3 eV et pour $\text{Zn}(0)$ les bandes sont à 992,1 et 1014,8 eV³⁸ (Figure IV-38). La réduction du ZnO en Zn(0) dans ce cas, peut avoir lieu en raison des traces de NH_3 , qui pourraient rester dans les échantillons, même après extraction à l'eau pendant 8 heures et rinçage à l'acétone. La carbonisation des molécules organiques du tensioactif dans les pores, produisant du carbone et de l'hydrogène peut également contribuer à cette réduction^{42,43}, sachant que si elle est catalysée en présence d'hydrogène elle peut avoir lieu à des températures relativement basses (200-500°C)⁴⁴.

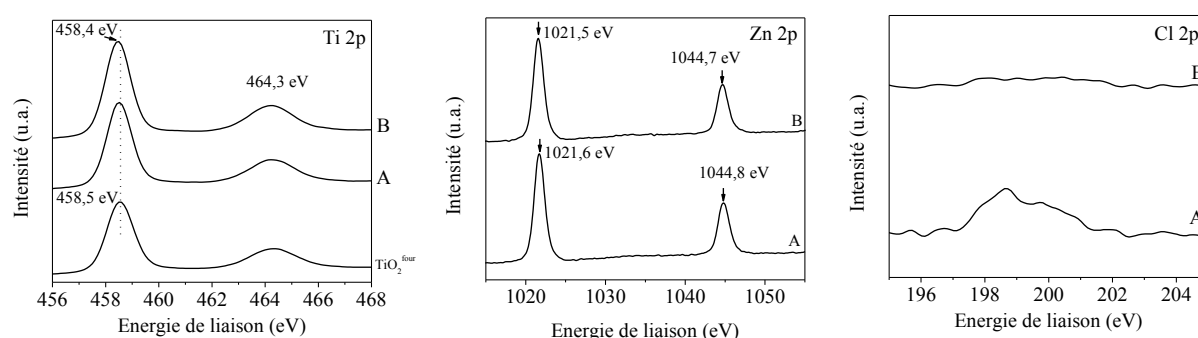


Figure IV-38 – Spectres XPS de $\text{TiO}_2^{\text{four}}$, $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$ (A) et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{IF}}$ (B).

La méthode de calcination n'a pas d'influence sur la position des bandes de l'énergie cinétique de l'électron Auger à condition que les matériaux soient préparés de la même façon.

Les résultats XPS et spectroscopie Auger pour les matériaux $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$ sont présentés en Annexe 4 et sont tout à fait similaires à ceux des matériaux $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]$.

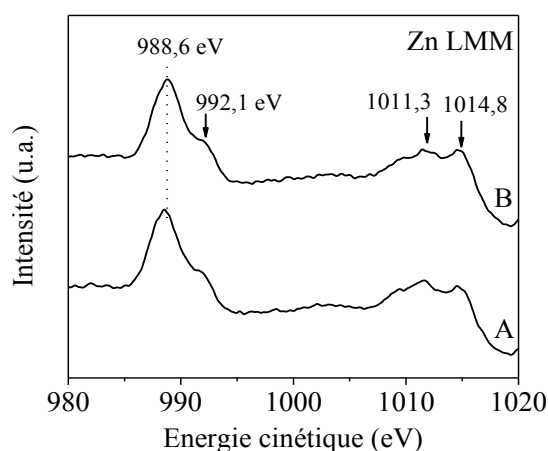


Figure IV-39 – Spectres Auger de $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{four}}$ (A) et $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti}-\text{Zn}]^{\text{IF}}$ (B).

Pour le $\text{Zn(OAc)}_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}$ la présence du ZnO est mise en évidence par DRX, par contre avec $\text{Zn(AcAc)}_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}$ aucune raie appartenant au ZnO n'est observée. Etant donné que les spectres XPS des matériaux préparés avec les deux sources de zinc sont très ressemblants, il est probable que le ZnO soit exclusivement à la surface du matériau. Dans le cas du Zn(AcAc)_2 , nous pouvons attribuer l'absence de raies correspondant à ZnO en DRX au fait que les particules sont extrêmement petites et dispersées d'une manière aléatoire à la surface²⁰ et lesquelles ne sont pas détectées par MET.

1.2.3. Influence de la méthode de préparation de $[\text{Ti} - \text{Zn}]$ sur la photoactivité des matériaux

Les matériaux $\text{Zn(OAc)}_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}^{\text{four}}$ présentent une absorbance dans le domaine UV qui s'étend jusqu'à 380 nm (Figure III-40), caractérisant une absorbance accrue comparée avec les matériaux $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ et les autres matériaux de type $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$. De plus, le spectre de l'énergie bandgap du $\text{Zn(OAc)}_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}^{\text{four}}$ présente deux bandgap à 2,9 et 3,2 eV (Tableau IV-8).

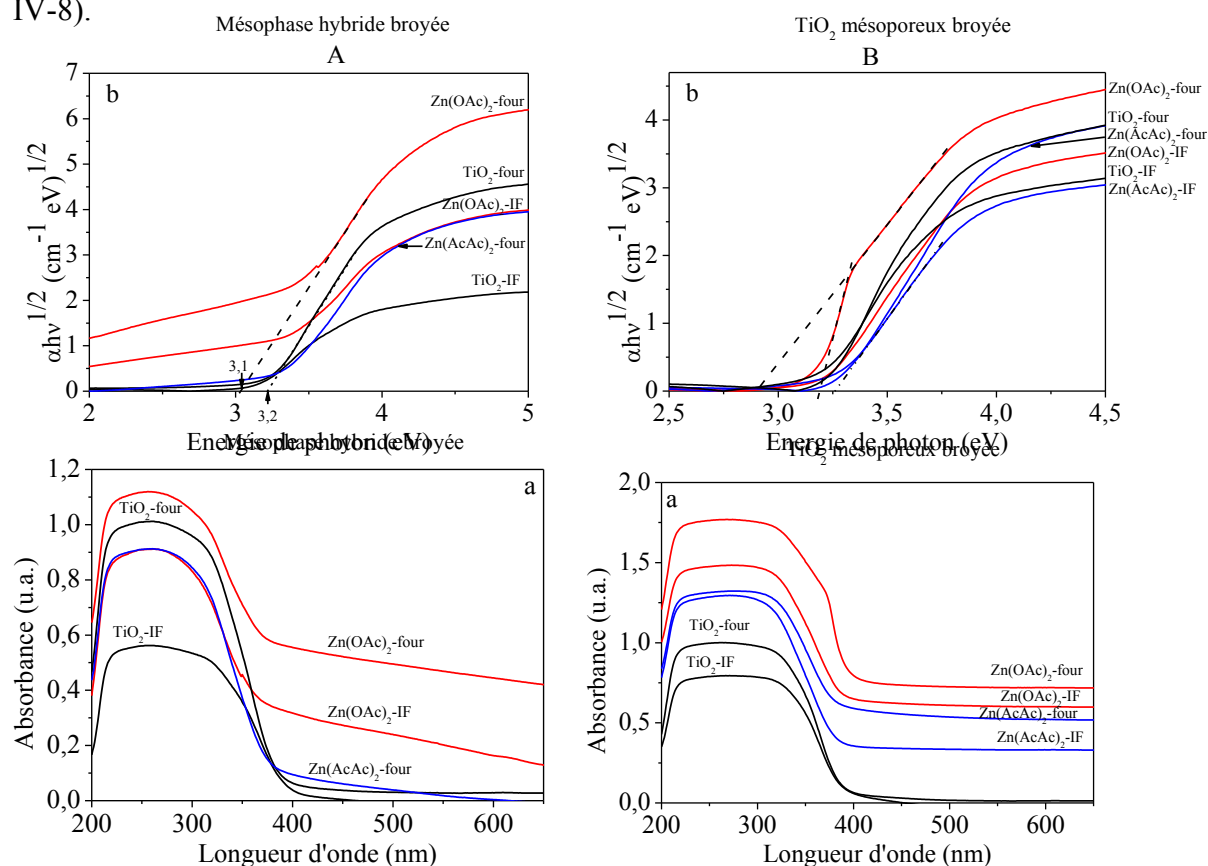


Figure IV-40 – Evolution des spectres d'absorbance (a) et de l'énergie bandgap (b) des $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ (A) et des $\text{poreux}[\text{Ti} - \text{Zn}]$ (B) calcinés au four ou par IF.

Quelle que soit la méthode de calcination, les $_{MH}[Ti-Zn]$ possèdent des distributions de taille de pores élargies et des surfaces spécifiques comprises entre 100 et 160 m².g⁻¹ et présentent une activité photocatalytique moins bonne que celle du $_{MH}[TiO_2]^{IF}$ (Figure IV-41A). D'autre part, l'activité photocatalytique des $_{poreux}[Ti-Zn]$ n'est pas meilleure que celle du $_{poreux}[TiO_2]^{IF}$ ou de $_{poreux}[TiO_2]^{four}$ (Figure IV-41B). Ainsi le matériau $_{poreux}[Ti-Zn]^{four}$ présente la meilleure activité photocatalytique parmi les $[Ti-Zn]$ calcinés au four ou par IF (Tableau IV-8), le comportement des autres $_{poreux}[Ti-Zn]$ est tout à fait comparable (Figure IV-41B). De plus, l'efficacité de ce matériau est du même ordre de grandeur que celui préparé par co-condensation en utilisant le Zn(OAc)₂ (Figure IV-41). Rappelons que les clichés MET et les cartographies EDX montrent la présence d'agrégats ZnO dispersés à la surface du TiO₂ mésoporeux et par ailleurs deux valeurs de l'énergie bandgap ont été trouvées (Tableau IV-8). D'après ces observations, nous pouvons attribuer l'amélioration de l'activité photocatalytique du $_{poreux}[Ti-Zn]^{four}$ à la présence de la phase zincite du ZnO avec l'anatase du TiO₂. Cette phase zincite contribue soit à la diminution de taux de recombinaison des porteurs de charge, soit à la diminution de l'énergie bandgap du matériau, ce qui peut expliquer la valeur plus faible de bandgap (2,9 eV) (Tableau IV-8). Afin de visualiser l'influence de cette phase sur l'activité photocatalytique des matériaux ces expériences devraient être reproduites dans les mêmes conditions, mais en changeant la teneur en zinc.

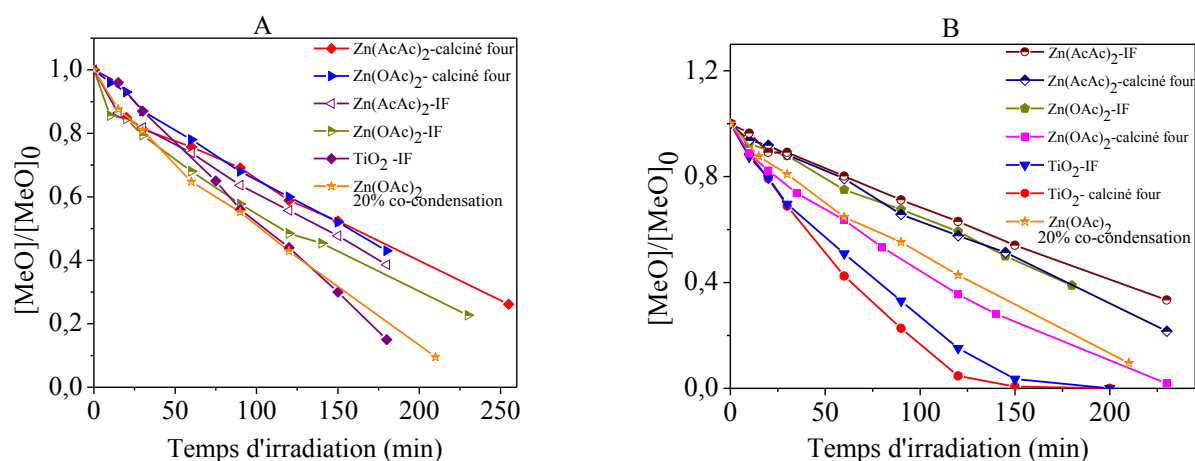


Figure IV-41 – Cinétique de réaction de dégradation du MeO en utilisant les $_{MH}[Ti-Zn]$ (A) et les $_{poreux}[Ti-Zn]$ (B) calcinés au four ou par IF.

Dans une étude similaire, Liao *et al.*⁴⁵ attribuent l'augmentation de l'activité photocatalytique des ZnO/TiO₂ par rapport au TiO₂, à la présence de particules ZnO qui couvrent la surface du TiO₂. Ainsi, un transfert d'électron se fait entre la bande de conduction de ZnO et la bande de conduction du TiO₂ et de façon inverse pour les trous photogénérés (h⁺) qui passent de la bande de valence de TiO₂ vers celle du ZnO. De cette manière la séparation des porteurs de charge a pour effet d'augmenter la durée de vie des paires e⁻/h⁺ en améliorant l'efficacité photocatalytique. Dans le même contexte, Guo *et al.*¹⁰ expliquent qu'un taux élevé de ZnO (ici 18% mol) augmente le pourcentage de lacunes, dû à l'absence d'oxygène dans les cristallites d'anatase. Ces lacunes sont susceptibles d'induire un niveau énergétique intermédiaire à proximité de la bande de conduction de la phase anatase et donc de piéger les électrons photogénérés, en inhibant la recombinaison des e⁻/h⁺, qui par suite améliore l'activité photocatalytique des matériaux (Figure IV-42). Dans les deux cas, la présence d'agrégats de ZnO à la surface du TiO₂ mésoporeux a pour rôle de diminuer la recombinaison des e⁻/h⁺ et par conséquent d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂.

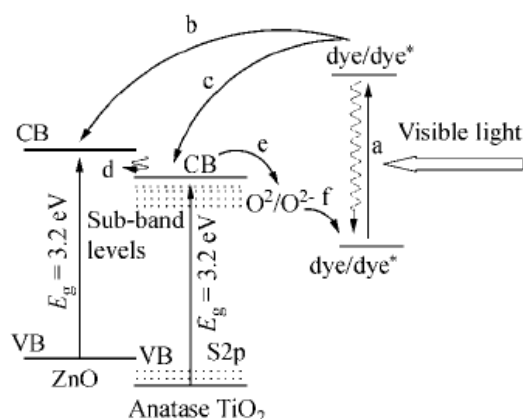


Figure IV-42 – Représentation schématisée proposé par Guo *et al.*¹⁰ du mécanisme de transfert des électrons pour la photodégradation d'un colorant avec un matériau ZnO/TiO₂.

Concernant les $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$, l'inhibition de l'activité photocatalytique est probablement due à la présence des molécules de tensioactif dans les pores. Ces molécules organiques piègent les électrons photogénérés à la surface des TiO₂ et empêchent le colorant de se dégrader en solution. Par contre, l'inhibition de l'activité photocatalytique des $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]_{\text{poreux}}$, calcinés par IF ou au four, ainsi que des matériaux $\text{Zn}(\text{OAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}_{\text{poreux}}$ peut être due à la formation de petites particules ZnO dispersées d'une façon aléatoire à la surface de TiO₂. Ces particules peuvent participer à augmenter la recombinaison des porteurs de charges générés à la surface des matériaux, en raison des défauts de structure qu'elles induisent.

Tableau IV-8 – Valeurs de l'énergie bandgap et de la constante de vitesse de photodégradation du MeO en utilisant les Ti-Zn préparés par broyage en présence d'une source de zinc.

Matériau	E _{bg} (eV)	k * 10 ⁻³ (min ⁻¹)
<i>MH</i> TiO ₂ ^{IF}	3,14	7,8
Zn(OAc)_2 <i>MH</i> [Ti – Zn] ^{IF}	3,08	6,0
Zn(AcAc)_2 <i>MH</i> [Ti – Zn] ^{IF}	3,2	4,9
<i>MH</i> TiO ₂ ^{four}	3,22	
Zn(OAc)_2 <i>MH</i> [Ti – Zn] ^{four}	3	4,5
Zn(AcAc)_2 <i>MH</i> [Ti – Zn] ^{four}	3,26	4,5
<i>poreux</i> TiO ₂ ^{IF}	3,2	1,45
Zn(OAc)_2 <i>poreux</i> [Ti – Zn] ^{IF}	3,2	4,9
Zn(AcAc)_2 <i>poreux</i> [Ti – Zn] ^{IF}	3,2	4,5
<i>poreux</i> TiO ₂ ^{four}	3,22	1,64
Zn(OAc)_2 <i>poreux</i> [Ti – Zn] ^{four}	2,9 et 3,2	8,7
Zn(AcAc)_2 <i>poreux</i> [Ti – Zn] ^{four}	3,3	4,5

Le Tableau IV-9 résume les résultats obtenus pour les matériaux des oxydes mixtes TiO₂-Zn préparés avec x=20% mol par co-condensation et par broyage mécanique.

Tableau IV-9 – Propriétés physico-chimiques des [Ti – Zn] préparés avec x= 20% mol.

Matériau	Structure et texture	Phases cristallines	Environnement chimique	Photoactivité
Zn(AcAc)_2 <i>MH</i> [Ti – Zn] (22% mol Zn réel)	Hexagonale 135 < S _{BET} < 161 Vp=0,2-0,28 Dp~ 3,5 et 6,7	Anatase+ rutile	Formation de Ti-O-Zn. Présence de Cl-CH et Cl-Zn	Moins bonne que le TiO ₂ seul. E _{bg} équivalente à celle de l'anatase. Taille des cristallites petite.
Zn(OAc)_2 <i>MH</i> [Ti – Zn] (22% mol Zn réel)	Hexagonale 105 < S _{BET} < 165 Vp=0,2 Dp~ 3,6 et 6,6			Taux de recombinaison accrue.
Zn(AcAc)_2 <i>poreux</i> [Ti – Zn] (17% mol Zn réel)	Hexagonale S _{BET} ~175 Vp~0,3 Dp~ 3,6 et 6,6	Anatase+ rutile		
Zn(OAc)_2 <i>poreux</i> [Ti – Zn] (17% mol Zn réel)	Hexagonale 120 < S _{BET} < 150 Vp=0,13-0,2 Dp~ 3,6 et 6,6 (induction) Dp=5 (calcination)	Anatase+rutile +ZnO (zincite)	TiO ₂ et ZnO de surface. Présence de Zn(0)	Proche de celle du TiO ₂ seul. Contribution du ZnO à la photoabsorption dans l'UV. 2 bandgap
Zn(OAc)_2 <i>α-condensation</i> [Ti – Zn]	Vermiforme S _{BET} = 30 Dp = 5,7	Anatase + rutile	Ti-O-Zn	Moins bonne que le TiO ₂ seul. Taille des cristallites petite.
$\text{Zn(NO}_3)_2$ <i>α-condensation</i> [Ti – Zn]	Vermiforme S _{BET} = 245 Dp = 7,7	Anatase + rutile+ ZnTiO ₃	ZnO de surface	

Avec S_{BET} : surface spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, V_p : Volume des pores en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ et D_p : Diamètre des pores en nm.

La préparation des matériaux **[Ti – Zn]** par co-condensation se fait en ajoutant la source inorganique de zinc dans la solution de synthèse. Dans ce cas, une réelle incorporation de zinc dans la matrice de TiO_2 est observée et une perte progressive de la structure des mésopores, avec l'augmentation de la teneur en zinc, est constatée. L'apparition de ZnTiO_3 pour $x = 20\%$ mol est une preuve de l'incorporation du zinc dans la matrice cristalline du TiO_2 . Toutefois, la nature de la source inorganique de zinc joue un rôle dans le degré d'incorporation de cet élément. L'utilisation de l'acétate de zinc, contenant un contre-ion organique, conduit à une meilleure incorporation du Zn, en comparaison avec le nitrate de zinc qui comporte un contre-ion inorganique. L'incorporation du Zn est mise en évidence par XPS, montrant la formation de liaisons Ti-O-Zn lorsque le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ est utilisé. Zhao *et al.*³² font l'hypothèse que ces liaisons se forment, pendant l'étape de calcination, à la surface du TiO_2 . Dans notre cas, on suppose que l'acétate, qui possède un chaînon organique, peut s'insérer entre les molécules de P123 organisées en cristaux liquides et qui sont recouvertes de TiO_2 . De cette façon, le Zn est à proximité du TiO_2 . Au cours de l'étape de calcination l'anatase se transforme en rutile, qui est moins encombrant, par rupture de la structure cristalline initiale du TiO_2 , à cause de la présence des liaisons Ti-O-Zn³². En revanche, le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, peut être mieux dispersé dans le milieu acide et pour les fortes teneurs en Zn la formation de cristallites ZnTiO_3 , lors de l'étape de calcination, est observée.

D'autre part, pour ce qui concerne les **[Ti – Zn]** qui ont été préparés par broyage mécanique de la mésophase hybride TiO_2 -P123 ou du matériau TiO_2 mésoporeux amorphe, avec une source de zinc, le choix de la source inorganique n'a pas d'influence sur la répartition du Zn dans la matrice TiO_2 . Toutefois, selon que le matériau de départ est la mésophase hybride ou le TiO_2 mésoporeux, la répartition est différente. En effet, la présence du tensioactif joue un rôle important dans la répartition de Zn au sein de la matrice TiO_2 . Dans les matériaux $\text{MH}[\text{Ti} - \text{Zn}]$, des composés organiques chlorés et de type acétate d'ammonium ainsi que des liaisons Cl-Zn sont formés au cours de l'étape de broyage, lesquels entravent l'élimination totale des tensioactifs pendant la calcination. En revanche, le chlore est quasiment absent dans les matériaux poreux **[Ti – Zn]** et la répartition de Zn à la surface du TiO_2 est hétérogène. Le zinc dans ce cas forme des agrégats de ZnO. La présence du zinc métallique est détectée par spectroscopie Auger, après calcination des mésophases hybrides TiO_2 ou bien des TiO_2

mésoporeux qui ont été broyés en présence des sources de zinc, est lié à la réduction du ZnO en Zn(0). Ce phénomène n'a pas lieu lorsque la préparation est réalisée par co-condensation car les matériaux sont mis sous flux d'oxygène pendant une heure à 400°C.

L'activité photocatalytique des **[Ti – Zn]** à 20% mol en Zn est proche, qu'ils soient obtenus par broyage ou par co-condensation avec le Zn(OAc)₂, tout du moins dans le cadre de la photodégradation du MeO. De plus, elle n'est pas meilleure qu'un TiO₂ mésoporeux seul dans le domaine de l'UV.

2. Incorporation du tungstène dans le TiO₂ mésoporeux

Une alternative possible pour améliorer l'activité photocatalytique des oxydes de titane est d'incorporer du tungstène. Fuerte *et al.*⁴⁶ et Jobbagy *et al.*⁴⁷ ont constaté que la présence de W(VI) améliore la photoactivité du TiO₂ par piégeage d'une partie des électrons photogénérés en surface. De plus, le W(VI) peut permettre d'élargir le domaine d'absorbance des oxydes de titane vers le visible. Lorret *et al.*⁴⁸ montrent que ces phénomènes ont lieu en incorporant du W(VI) dans des nanoparticules de TiO₂. Une photodégradation optimale du bleu de méthylène a été obtenue avec des nanoparticules de TiO₂ contenant 1 à 2 % molaire de tungstène. Par ailleurs, Lee *et al.*⁴⁹ ont préparé des films mésoporeux de structure cubique TiO₂/WO₃ et ont démontré que la présence de W(VI) à la surface des TiO₂ augmente l'acidité de la surface et ainsi améliore la photodégradation du 2-propanol sous lumière visible en phase gazeuse. Ces résultats encourageants nous ont motivés à tester l'incorporation de tungstène dans des matrices TiO₂ mésoporeux organisés et nous avons employé la méthode de co-condensation.

2.1. Influence de l'incorporation de tungstène sur les propriétés structurales et texturales du TiO₂ mésoporeux

L'incorporation du tungstène a été effectuée par co-condensation selon le protocole donné dans le §1.1. (p. 136), en utilisant l'oxyde de tungstène d'ammonium hydraté, de formule (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀.xH₂O, comme source inorganique.

L'évolution des diffractogrammes SAXS en fonction de la quantité de W introduite x (% molaire) est représentée sur la Figure IV-43. On remarque que pour des valeurs de x comprises entre 1 et 10% molaire, les matériaux TiO₂-W présentent 3 raies qui sont attribuées à l'organisation hexagonale des mésopores et le paramètre de maille reste constant à 11,9 nm.

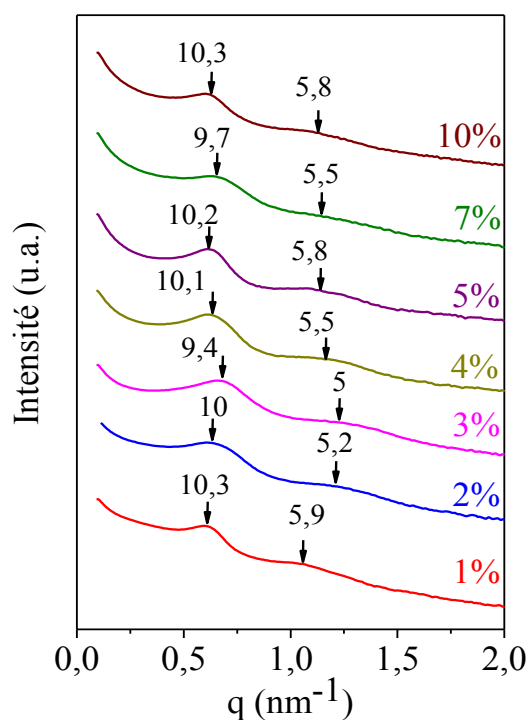


Figure IV-43 – Evolution des diffractogrammes SAXS en fonction de la quantité de tungstène introduite en % molaire (x).

Les clichés MET (Figure IV-44) montrent l'organisation hexagonale des mésopores, quelle que soit la valeur de x. Par contre, des agrégats non poreux sont également visibles et l'analyse par EDX permet d'identifier la présence de particules WO_3 .

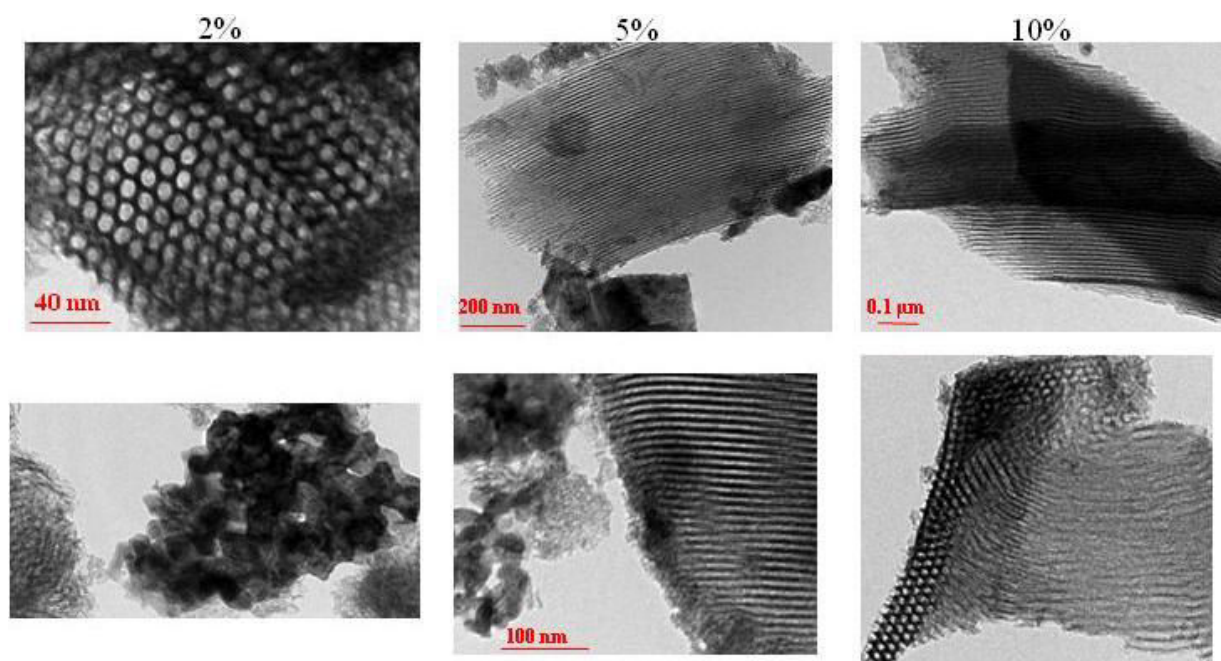


Figure IV-44 – Clichés MET des matériaux TiO_2 -W en fonction de la quantité de tungstène introduite.

Les analyses d'adsorption-désorption d'azote (Figure IV-45A) montrent que pour ces mêmes teneurs en tungstène (1-10% mol), les matériaux présentent des isothermes de type IV. Par contre, en augmentant le pourcentage molaire de tungstène, le volume maximal d'azote adsorbé diminue, signifiant que la porosité des matériaux diminue. Les distributions des diamètres des pores sont relativement étroites et centrées autour de 8 nm. La surface spécifique diminue progressivement de 171 à 50 m².g⁻¹, quand la valeur de x passe de 1 à 10 % mol. De même, le volume poreux diminue et passe de 0,39 cm³.g⁻¹, pour x= 1% mol, à 0,08 cm³.g⁻¹, pour x= 10 % mol. Toutes les données sont rassemblées dans le Tableau IV-10.

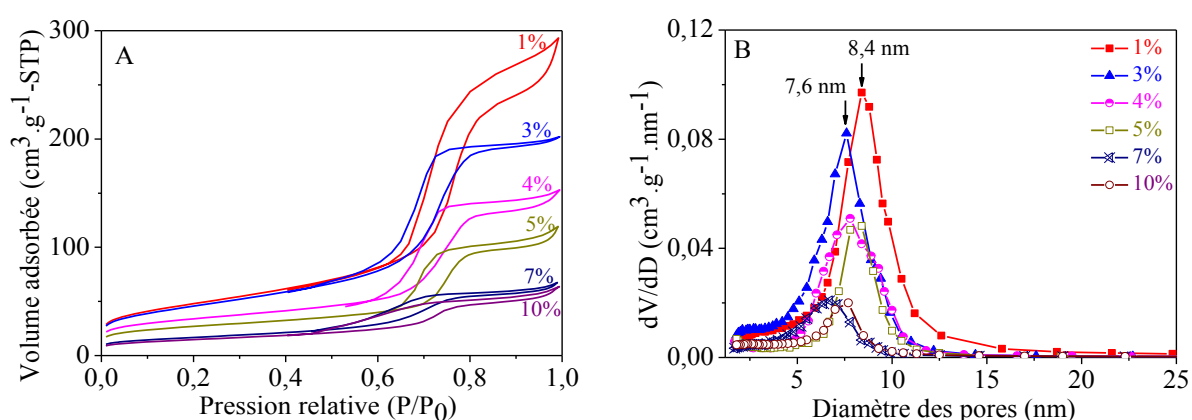


Figure IV-45 – Evolution des isothermes de sorption d'azote (A) et des distributions des diamètres des pores (B) des matériaux TiO₂-W en fonction de la quantité de W introduite.

Tableau IV-10 – Evolution de la surface spécifique, du volume, du diamètre des pores ainsi que du paramètre de maille des matériaux TiO₂-W.

x (% molaire)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (nm)	a ₀ (nm)
1	171	0,39	8,4	11,9
2	153	0,27	7,8	11,6
3	164	0,30	7,6	10,8
4	118	0,12	7,8	11,6
5	94	0,15	8,3	11,7
7	62	0,09	6,5	11,2
10	50	0,08	7,7	11,9

2.2. Caractérisation du tungstène dans les matériaux TiO₂-W mésoporeux et effet sur la nature des phases cristallographiques du TiO₂

Les diffractogrammes DRX des échantillons TiO₂-W mésoporeux en fonction de x sont représentés sur la Figure IV-46. Pour x=1% mol on note la présence des raies caractéristiques de la phase anatase. Lorsque x passe de 1 à 2 % mol, des raies d'intensité croissante

apparaissent à $23,2^\circ$; $23,4^\circ$ et 24° , qui correspondent respectivement aux plans de diffraction (002), (020), et (200) de WO_3 orthorhombique. A partir de $x= 2\%$ mol les raies de la phase anatase sont masquées et nous n'observons que les raies du WO_3 , effet probablement dû au fort pouvoir diffractant du tungstène par rapport au titane.

Les spectres Raman des matériaux mésoporeux $\text{TiO}_2\text{-W}$ montrent également la présence de WO_3 orthorhombique, puisque les deux bandes situées à 264 et 326 cm^{-1} sont responsables de la déformation (δ) de la liaison O-W-O⁵⁰ (Figure IV-47). La bande présente à 700 cm^{-1} caractérise l'élongation de la liaison O-W-O et enfin la bande à 127 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration du réseau de WO_3 ⁵¹. Sur ces spectres, la phase anatase du TiO_2 est toujours présente, même pour une valeur de $x=10\%$ mol. La bande E_{g1} située à 147 cm^{-1} pour x inférieur à 3% , tandis qu'au-delà de 4% mol cette bande se déplace vers les plus grandes valeurs (151 cm^{-1}), signifiant que de très petites cristallites d'anatase sont formées. La phase rutile est également détectée sur les spectres Raman pour x supérieur à 4% mol (bandes à $390\text{-}400$, 500 et 625 cm^{-1}) (Figure IV-47B), indiquant que le WO_3 favorise la formation de la phase rutile en coexistence avec la phase anatase, qui est sous forme de particules nanométriques.

La présence des éléments Ti, O et W a été mise en évidence par EDX (Figure IV-48). Selon les images obtenues par cartographie, le tungstène n'est pas réparti de façon homogène dans l'échantillon et il est concentré dans certaines zones qui ont pu être localisées. En MET, des particules de WO_3 ont bien été observées (Figure IV-44). L'existence de ces agrégats montre que l'interaction du précurseur inorganique du WO_3 avec le précurseur de TiO_2 est faible. Notons que le précurseur de WO_3 est insoluble dans l'éthanol, qui est le solvant dans lequel nous synthétisons le TiO_2 mésoporeux.

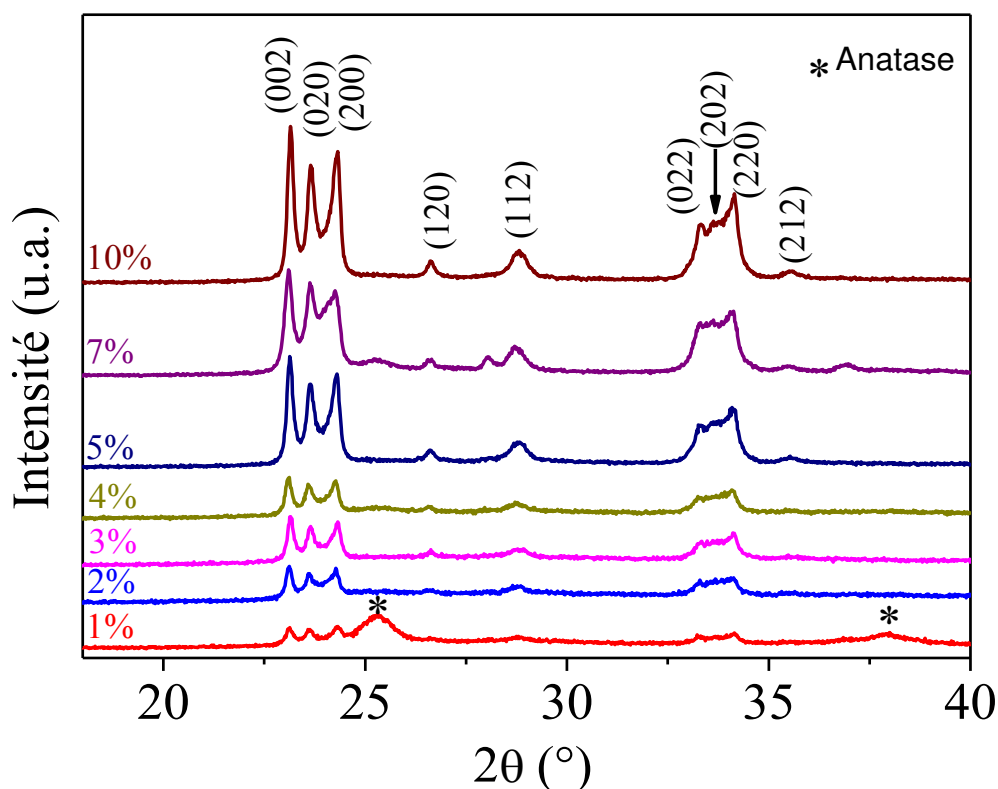


Figure IV-46 – DRX des matériaux $\text{TiO}_2\text{-W}$ mésoporeux en fonction du pourcentage de tungstène introduit (x).

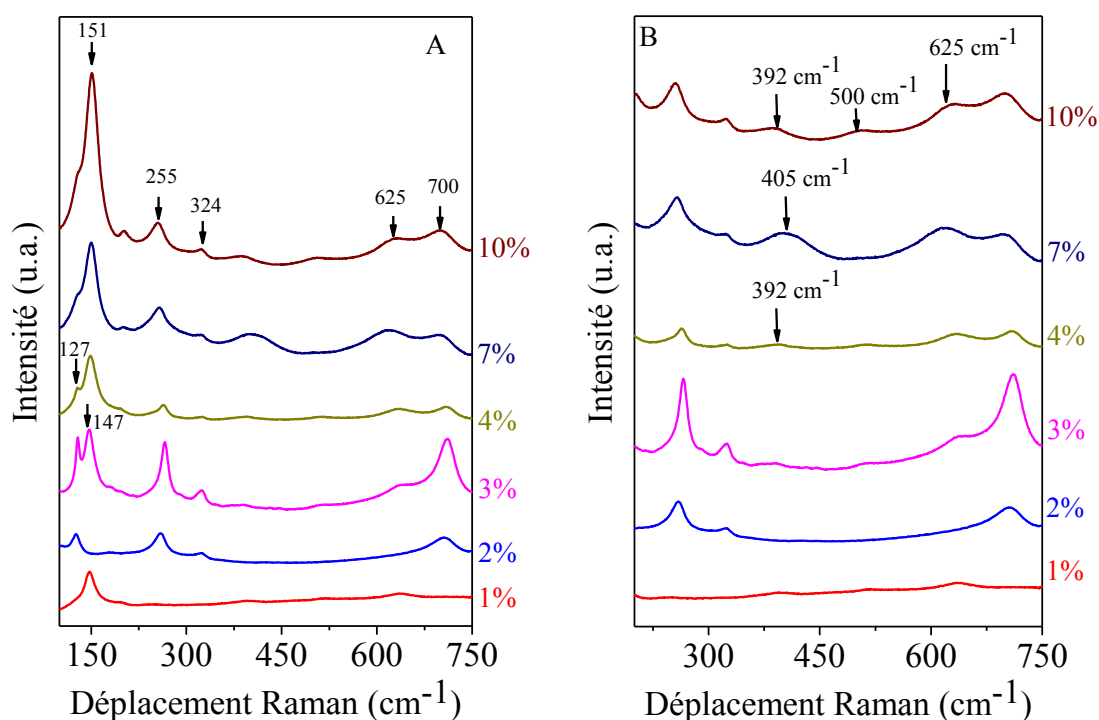


Figure IV-47 – Spectres Raman des matériaux $\text{TiO}_2\text{-W}$ mésoporeux en fonction de la quantité de tungstène introduite (x % mol).

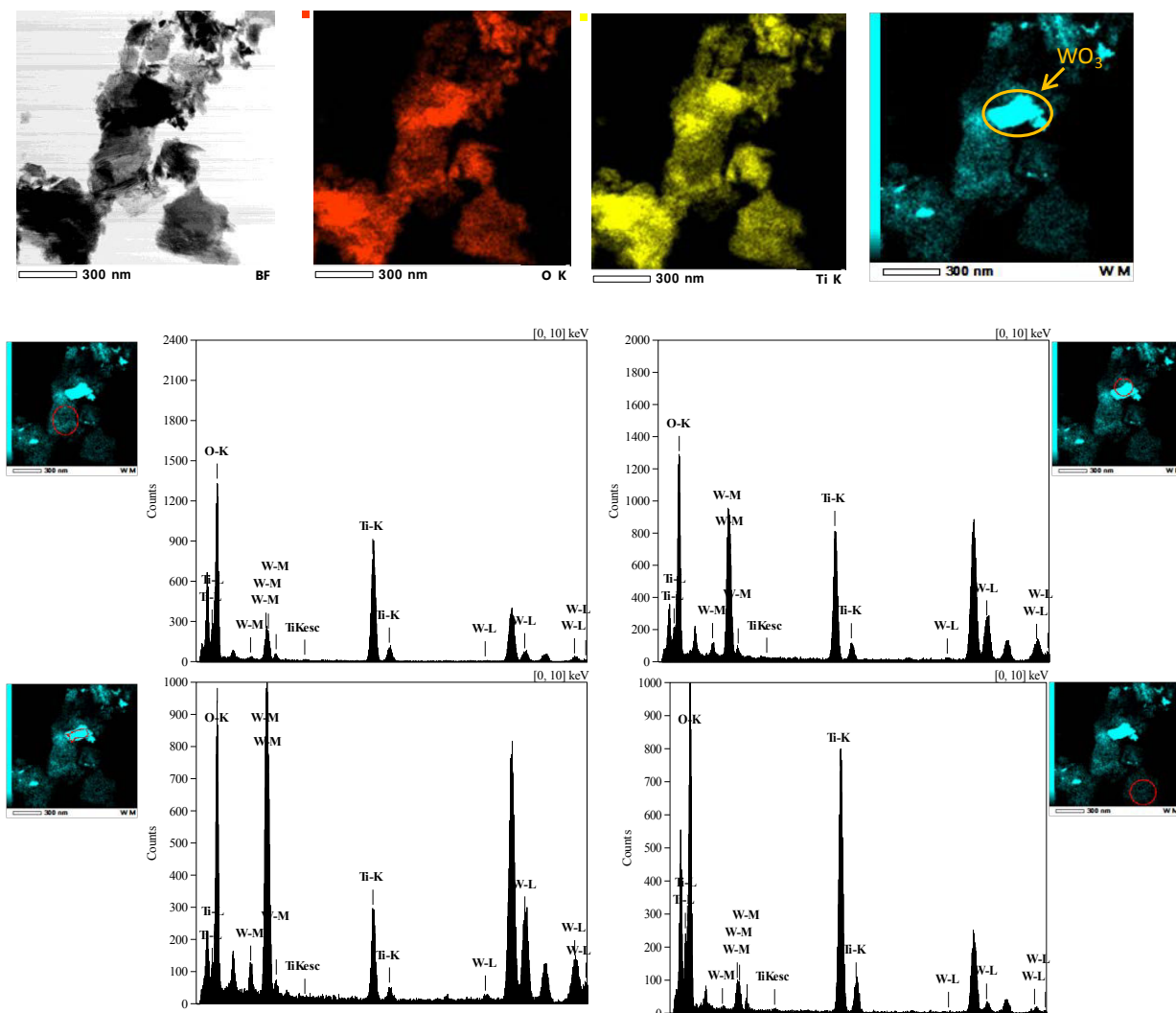


Figure IV-48 – Cartographies et analyses quantitatives EDX d'une particule de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-W}$ à $x= 5\%$ molaire dans différentes régions, qui sont entourées en rouge.

La Figure IV-49 présente les spectres XPS obtenus avec les matériaux $\text{TiO}_2\text{-W}$ pour des valeurs de $x= 0, 2, 5$ et 10% mol. La région Ti 2p montre deux bandes d'énergie de liaison à 458,8 eV et 464,3 eV, qui appartiennent respectivement à Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2}. L'augmentation du pourcentage molaire de tungstène entraîne un léger déplacement de la bande caractéristique de Ti 2p_{3/2} de 458,6 à 458,9 eV. En présence des espèces W, l'intensité des bandes Ti 2p diminue considérablement, indiquant que les atomes de tungstène sont présents essentiellement à la surface des matériaux mésoporeux. La double bande dont les énergies de liaison sont 35,4 et 37,5 eV appartient à W 4f et est attribuée à la forme W^{6+} du tungstène. Avec l'augmentation de x , aucune variation significative des énergies de liaison de W 4f n'est notée, traduisant aucun changement de l'état de valence des espèces W. Par contre, en augmentant la quantité de tungstène dans les matériaux, l'intensité des bandes W 4f augmente. Ce qui indique que les espèces W sont plutôt situées à la surface des matériaux.

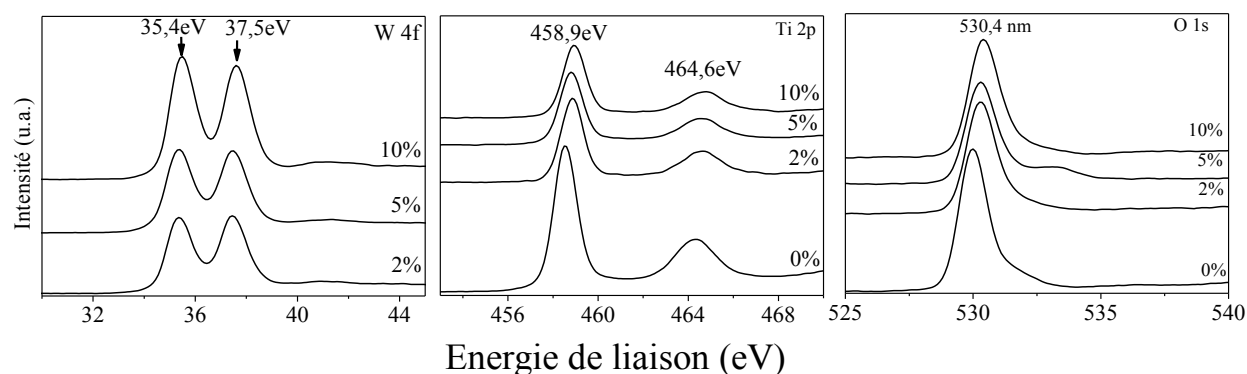


Figure IV-49 – Evolution des spectres XPS des matériaux TiO₂-W en fonction du pourcentage de W introduit (x).

2.3. Photoactivité des TiO₂-W mésoporeux

Les valeurs de l'énergie bandgap des différents matériaux TiO₂-W ont été calculées à partir des spectres présentés sur la Figure IV-50. Au-delà de 2 % mol de W les valeurs de bandgap deviennent inférieures à 3 eV, signifiant que l'absorbance est accrue dans le domaine UV (Figure IV-50A). Les valeurs de bandgap rassemblées dans le Tableau IV-11 sont similaires à celles obtenues par Sanchez-Munoz *et al.*⁵². Toutefois, ces auteurs ont observé, contrairement à nous, deux bandes qui appartiennent à TiO₂ et WO₃, sur le spectre de réflectance UV-Vis. Nous pouvons donc suggérer que le bandgap correspond essentiellement à la contribution de la phase orthorhombique de WO₃ (Tableau IV-11).

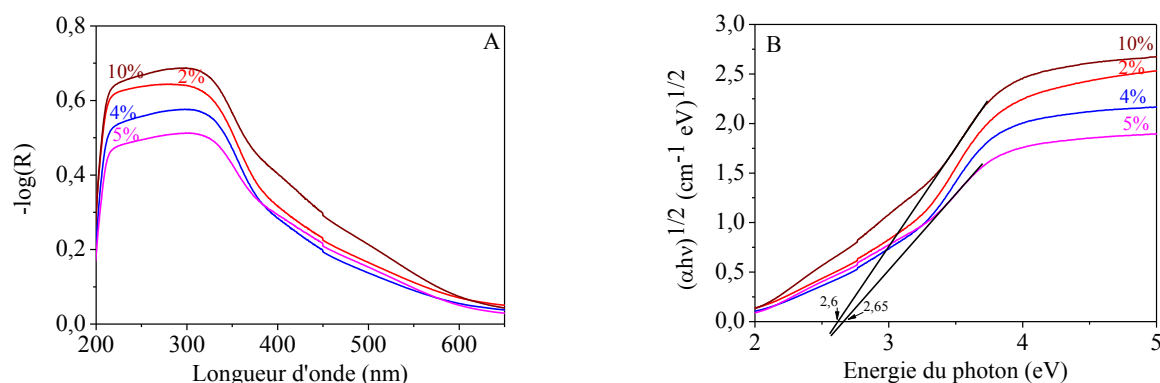


Figure IV-50 – Spectres d'absorbance (A) et énergies bandgap (B) des matériaux TiO₂-W en fonction du pourcentage de tungstène introduit.

Selon le Tableau IV-11, pour les teneurs en tungstène supérieures à 1 % mol, la valeur de bandgap reste pratiquement constante ($E_{bg} = 2,7$ à $2,8$ eV) et selon la littérature correspond à l'énergie de WO₃^{3,53}. En ce qui concerne la photodégradation du MeO, en utilisant les matériaux TiO₂-WO₃ la cinétique de la réaction est inhibée, par rapport à celle obtenue avec le TiO₂ mésoporeux seul (Figure IV-51). Selon la Figure IV-51A, une quantité non négligeable de MeO reste en solution, même après 400 minutes d'irradiation. Ainsi, la présence de tungstène conduit à une diminution de l'efficacité de la photodégradation.

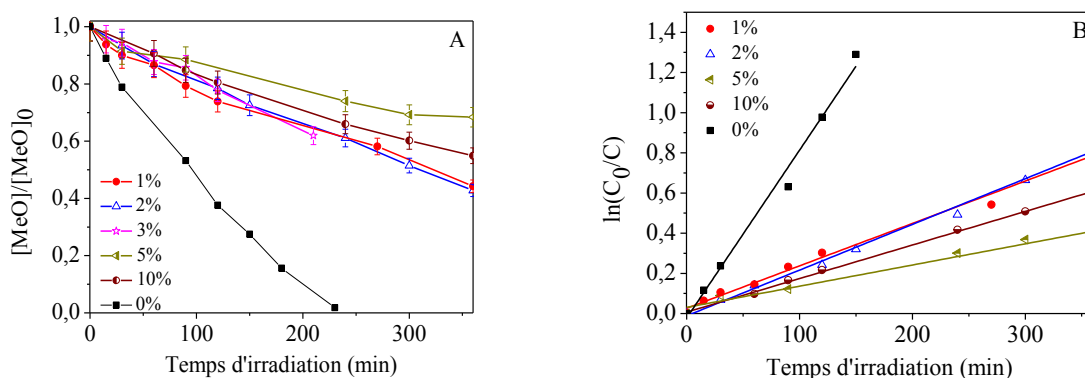


Figure IV-51 – Cinétique de photodégradation du MeO (A) et représentation de $\ln(C_0/C)=f(t)$ (B) pour les matériaux TiO_2 -W, en fonction de pourcentage de W introduit (x).

De plus, quelle que soit la valeur de x, aucune variation notable n'est constatée dans le processus de photodégradation de MeO. Ce résultat peut être relié à la présence de cristaux WO_3 à la surface du matériau mésoporeux. Ce comportement est en accord avec les résultats reportés dans la littérature. Liu *et al.*⁵⁴ ont testé le WO_3 , qui a une énergie bandgap de 2,65 eV, dans la photodégradation d'un colorant et ils ont prouvé que le WO_3 est inactif vis-à-vis de la lumière UV. Par ailleurs, Kwon *et al.*⁵⁵ ont mis en évidence une forte diminution de l'activité photocatalytique du TiO_2 dans le domaine UV si une monocouche de WO_3 est déposée à la surface de TiO_2 .

Tableau IV-11 – Evolution de l'énergie bandgap (E_{bg}) des TiO_2 -W et de k en fonction de la quantité de tungstène introduite (x).

x (% molaire)	E_{bg} (eV)	$k \cdot 10^{-3}$ (min^{-1})
0	3	8,7
1	3,13	2,1
2	2,75	2,2
3	2,83	
4	2,77	
5	2,66	1,0
7	2,88	
10	2,61	1,7

Le WO_3 est connu pour avoir une faible activité photocatalytique, à cause du faible potentiel de sa bande de conduction qui fait que les électrons photo-induits ne peuvent pas réagir avec l'oxygène du milieu⁵⁴. D'ailleurs, les composés mixtes de type TiO_2/WO_3 sont déjà utilisés dans les réactions catalytiques sélectives de réduction (SCR) des NO_x en NH_3 en profitant du caractère acide du WO_3 , de la grande surface spécifique ainsi que de la présence de sites actifs à la surface du TiO_2 mésoporeux^{56,57}. D'autre part, la présence d'agrégats d'oxyde de tungstène peut être utile dans ces réactions catalytiques sélectives, à cause de leur forte acidité de surface. Par exemple, le couplage du titane avec le tungstène renforce la stabilité

mécanique et chimique des matériaux composites mésoporeux et contribue à l'obtention de catalyseurs sélectifs pour l'hydrogénolyse du glycérol⁵⁸. De cette manière, les matériaux mixtes $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ préparés dans cette étude pourraient être testés en SCR après examen de leur acidité de surface.

3. Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié l'incorporation du zinc et du tungstène dans des matériaux TiO_2 mésoporeux organisés.

Pour ce qui concerne le zinc, lorsqu'il est inséré par co-condensation la structure hexagonale est désorganisée et la surface spécifique des matériaux est augmentée. De plus, la phase anatase devient moins importante et coexiste avec la phase rutile. Par co-condensation, le choix de la source inorganique a une influence sur la nature du zinc dans la matrice TiO_2 . En choisissant le $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ comme source inorganique, le zinc est mieux réparti au sein de la matrice, en comparaison avec le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Pour une gamme de concentrations données en Zn, le bandgap est déplacé vers des plus grandes longueurs d'onde dans le domaine UV. Par contre, l'activité photocatalytique n'est pas améliorée de façon significative par rapport au TiO_2 seul.

Le broyage mécanique d'une source de zinc a pour effet de réduire la contraction du réseau hexagonal après calcination. La nature des phases cristallographiques et la façon dont les atomes de zinc sont répartis dans la charpente TiO_2 dépendent fortement du choix du matériau de départ. En partant d'une mésophase hybride TiO_2 , la distribution du zinc est homogène dans le matériau, des liaisons Ti-O-Zn sont formées et la phase anatase est transformée en rutile. Au contraire, en partant d'un TiO_2 mésoporeux, des agrégats de ZnO sont obtenus à la surface du TiO_2 et seule la phase anatase est formée après calcination. Les $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ élaborés ne montrent pas une activité photocatalytique meilleure que celle du TiO_2 mésoporeux.

D'autre part, l'incorporation du tungstène dans le TiO_2 mésoporeux ne modifie pas l'organisation des mésopores, puisque la structure hexagonale est maintenue jusqu'à 10% mol. Dans ce cas, des agrégats de WO_3 orthorhombique coexistent avec le réseau mésoporeux de TiO_2 anatase. La présence de l'oxyde de tungstène diminue l'énergie bandgap du TiO_2 de 3,08 jusqu'à 2,7-2,8 eV. Par contre, l'activité photocatalytique de ces matériaux, sous lumière UV, est ralentie.

4. Références bibliographiques

1. Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **288**, 149–54.
2. D. S. Kim, S. J. Han, and S.-Y. Kwak, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **316**, 85–91.
3. R. J. Tayade, R. G. Kulkarni, and R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 5231–5238.
4. R. Chauhan, A. Kumar, and R. P. Chaudhary, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **61**, 585–591.
5. Y.-S. Chang, Y.-H. Chang, I.-G. Chen, G.-J. Chen, and Y.-L. Chai, *J. Cryst. Growth*, 2002, **243**, 319–326.
6. M. a. Rauf, M. a. Meetani, and S. Hisaindee, *Desalination*, 2011, **276**, 13–27.
7. R. S. Mane, W. J. Lee, H. M. Pathan, and S.-H. Han, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24254–24259.
8. S. H. Hwang, J. Song, Y. Jung, O. Y. Kweon, H. Song, and J. Jang, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2011, **47**, 9164–9166.
9. J.-Z. Kong, A.-D. Li, H.-F. Zhai, H. Li, Q.-Y. Yan, J. Ma, and D. Wu, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 918–923.
10. G. Jianfeng, L. Jiagxia, Y. Anyuan, F. Kangnian, and D. Weilin, *Chinese J. Chem.*, 2010, **28**, 2144–2150.
11. S. Ghasemi, S. Rahimnejad, S. R. Setayesh, S. Rohani, and M. R. Gholami, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **172**, 1573–8.
12. N. T. Nolan, M. K. Seery, and S. C. Pillai, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1496–1504.
13. L. Hou, Y.-D. Hou, M.-K. Zhu, J. Tang, J.-B. Liu, H. Wang, and H. Yan, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 197–200.
14. Z. Liu, D. Zhou, S. Gong, and H. Li, *J. Alloys Compd.*, 2009, **475**, 840–845.
15. K. H. Reddy, S. Martha, and K. M. Parida, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6390–401.
16. R. Chauhan, A. Kumar, and R. P. Chaudhary, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **61**, 585–591.
17. D. L. Liao, C. a. Badour, and B. Q. Liao, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2008, **194**, 11–19.
18. S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **5647**, 2730–2734.
19. A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Villain, E. Tronc, and J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 877–882.
20. D. Zhang and F. Zeng, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011, **85**, 1077–1083.
21. K. Yanagisawa and J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7781–7787.
22. E. Barborini, a. M. Conti, I. Kholmanov, P. Piseri, a. Podestà, P. Milani, C. Cepek, O. Sakho, R. Macovez, and M. Sancrotti, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1842–1846.
23. G. Marci, V. Augugliaro, J. Lo, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R. J. D. Tilley, A. M. Venezia, I. Chimica, and V. Uni, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 1033–1040.
24. Y. Ku, Y.-H. Huang, and Y.-C. Chou, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2011, **342-343**, 18–22.
25. L. G. Devi, B. N. Murthy, and S. G. Kumar, *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, **166**, 1–6.
26. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3746–3752.
27. H.-S. Lee, C.-S. Woo, B.-K. Youn, S.-Y. Kim, S.-T. Oh, Y.-E. Sung, and H.-I. Lee, *Top. Catal.*, 2005, **35**, 255–260.
28. S. Valencia, J. M. Marin, and G. Restrepo, *open Mater. Sci. J.*, 2010, **4**, 9–14.

29. C. Baiocchi, M. C. Brussino, E. Pramauro, A. Bianco, L. Palmisano, and G. Marc, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, **214**, 247–256.
30. X. Wu, M.-S. Zhang, X. Ji, and Q. Chen, *Chinese Phys. Lett.*, 1994, **11**, 685–688.
31. G. Deroubaix and P. Marcus, *Surf. Interface Anal.*, 1992, **18**, 39–46.
32. H. Zhao, Y. Chen, X. Quan, and X. Ruan, *Chinese Sci. Bull.*, 2007, **52**, 1456–1461.
33. J. C. Klein and D. M. Hercules, *J. Catal.*, 1983, **82**, 424–441.
34. R. K. Khan, *Halogens and Their Role in Stabilizing Proteins of the Jaws of a Marine Worm, Nereis*, ProQuest, 2007.
35. X.-L. Zhou, P. M. Blass, K. C. Cannon, and J. M. White, *Surf. Sci.*, 1989, **219**, 294–316.
36. C. Mousty-Desbuquoit, J. Riga, and J. J. Verbist, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 26–32.
37. C. Sleight, a. P. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens, and R. J. Meier, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 1996, **77**, 41–57.
38. R. Knut, R. Lindblad, S. Grachev, J.-Y. Faou, M. Gorgoi, H. Rensmo, E. Søndergård, and O. Karis, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 043714.
39. J. Li and X. Chen, *Solid State Commun.*, 2004, **131**, 769–772.
40. J. H. Bang and K. S. Suslick, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3186–3190.
41. J. Buha, I. Djerdj, and M. Niederberger, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 113–116.
42. Y. Yan, P. Liu, M. J. Romero, and M. M. Al-Jassim, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 4807.
43. A. Saidi and K. Azari, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2005, **21**, 724–728.
44. S. Lew, *Chem. Eng. Sci.*, 1992, **47**, 1421–1431.
45. D. L. Liao, C. a. Badour, and B. Q. Liao, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2008, **194**, 11–19.
46. a. Fuerte, M. D. Hernández-Alonso, a. J. Maira, a. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. C. Conesa, J. Soria, and G. Munuera, *J. Catal.*, 2002, **212**, 1–9.
47. N. Couselo, F. S. Garci, and R. J. Candal, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1094–1100.
48. O. Lorret, D. Francová, G. Waldner, and N. Stelzer, *Appl. Catal. B Environ.*, 2009, **91**, 39–46.
49. J. H. Pan and W. I. Lee, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 847–853.
50. C. V Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, and U. Becker, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 10430–5.
51. J. E. Flores-Mena, J. Diaz-Reyes, and J. A. Balderas-Lopez, *Rev. Mex. Fis.*, 2012, **58**, 504–509.
52. S. Sánchez-Muñoz, D. Pérez-Quintanilla, and S. Gómez-Ruiz, *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 250–255.
53. C. Yu, J. C. Yu, W. Zhou, and K. Yang, *Catal. Letters*, 2010, **140**, 172–183.
54. B. Liu, L. Wen, H. Zhang, and X. Zhao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**, 3346–3351.
55. Y. Tae Kwon, *J. Catal.*, 2000, **191**, 192–199.
56. L. J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, and F. Bregani, *J. Catal.*, 1995, **155**, 117–130.
57. B. W. Lee, H. Cho, and D. Woo, *J. Ceram. Process. Res.*, 2007, **8**, 203–207.
58. Y. Zhang, X.-C. Zhao, Y. Wang, L. Zhou, J. Zhang, J. Wang, A. Wang, and T. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3724–3732.

CHAPITRE V

Préparation des silices mésoporeuses bimodales à partir de systèmes mixtes de tensioactifs

Chapitre V. Préparation des silices mésoporeuses bimodales à partir de systèmes mixtes de tensioactifs

Dans le cadre de la mise au point de matériaux bimodaux mésoporeux organisés, nous avons exploré deux systèmes mixtes de tensioactifs hydrogéné/fluoré. Après l'étude du comportement de phase dans l'eau du système CTABr/R^F₈(EO)₉, des matériaux silicatés ont été préparés à partir de solutions micellaires et de cristaux liquides. Dans un second temps le système P123/R^F₈(EO)₉ a été mis à profit pour préparer des matériaux bimodaux silicatés à partir de cristaux liquides, les solutions micellaires ayant été investies au laboratoire, dans le cadre de la thèse d'Anna May.

La synthèse des oxydes de métaux structurés à plusieurs échelles ayant des potentialités dans plusieurs domaines, comme la photocatalyse ou encore comme adsorbant a été largement développée au cours des dernières années. L'association de mésopores avec des macropores interconnectés peut rendre plus efficace le transport d'espèces hôtes vers les sites actifs du réseau¹. Ces systèmes à porosité hiérarchisée peuvent se présenter sous différentes formes combinant micropores, mésopores et macropores et plusieurs études sont reportées dans la littérature^{2,3}. Toutefois les systèmes qui couplent deux types de mésopores sont très peu décrits jusqu'alors. La coexistence de deux tailles de pores mésoscopiques pourrait, par exemple, être intéressante pour mettre au point des bioréacteurs enzymatiques à partir de matériaux mésoporeux organisés dans le but d'effectuer des réactions de type transestérification ou hydrolyse. L'enzyme serait immobilisé sélectivement dans les mésopores de plus grande taille, tandis que les réactifs et les produits seraient véhiculés facilement dans des petits mésopores. Plusieurs formulations ont été testées pour obtenir des distributions bimodales de tailles de pores de silice mésoporeuse en utilisant, soit un seul tensioactif^{4,5}, soit un mélange de différents tensioactifs⁶⁻¹⁰.

Par exemple, Coppens *et al.*^{6,7} ont proposé un mécanisme en deux étapes contrôlées distinctement pour synthétiser des matériaux silicatés mésoporeux bimodaux. Ces auteurs ont utilisé la mésophase hybride de type MCM-41, comme matrice de SiO₂ primaire, en utilisant le CTABr. En seconde étape, cette mésophase est mélangée avec une solution d'amphiphile copolymère à bloc F127 (EO₁₀₀PO₇₀EO₁₀₀). Les agrégats qui constituent la mésophase hybride de départ se rassemblent et se condensent autour des micelles de F127 et un second réseau mésostructuré est formé. Le réseau secondaire possède une taille des pores qui dépend de la concentration et de la structure moléculaire du copolymère à bloc, de la polarité du solvant utilisé, du pH et de la température de la solution micellaire. La modification des différentes conditions de la deuxième étape a pour effet de changer la forme et la taille des micelles de l'amphiphile et ainsi la taille des pores du réseau secondaire de silice, sans perturber significativement la taille des pores du réseau primaire. Après séchage et calcination un matériau bimodal est obtenu et sa texture dépend essentiellement des conditions de la deuxième étape. La structure hexagonale des MCM-41 est perdue lors de la formation des mésopores secondaires et une structure vermiforme est obtenue. La surface spécifique du matériau mésoporeux bimodal n'est pas améliorée par rapport à celle du MCM-41, par contre le volume poreux augmente significativement.

D'autres stratégies ont été aussi empruntées pour préparer les silices mésoporeuses bimodales et consistent à utiliser des mélanges de tensioactifs de natures différentes tels que des ioniques/non-ioniques, des fluorés/hydrogénés ou des mélanges de tensioactifs de même nature avec des masses moléculaires différentes. Par exemple, Morris *et al.*⁸ ont pris des solutions micellaires constituées d'un mélange de deux amphiphiles copolymère bloc, le P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) et le P65 (EO₂₀PO₃₀EO₂₀), en gardant constante la quantité totale de tensioactif tout en faisant varier le rapport massique P123/P65. Pour des rapports massiques de P123/P65 compris entre 8/2 et 4/6, des SiO₂ bimodaux avec deux tailles de pores ont été obtenus. Le réseau poreux formé par assemblage coopératif avec les micelles de P123 est hexagonal, tandis que celui formé avec les micelles de P65 adopte une structure vermiforme. De leur côté, Imai *et al.*¹¹ ont associé deux tensioactifs hydrogénés ionique/non ionique, CTACl et le pluronic F127. Selon une procédure spécifique et en ajoutant en particulier une solution d'hydroxyde d'ammonium, les matériaux obtenus après extraction des tensioactifs possèdent deux tailles différentes de mésopores (2,3 et 20 nm). Par contre, seul le réseau avec les plus petits mésopores est organisé selon une symétrie hexagonale grâce à la présence du CTACl. Les auteurs expliquent qu'en milieu acide, les SiO₄⁻ s'auto-assemblent avec les micelles de CTA⁺ par des interactions fortes et l'ajout d'hydroxyde d'ammonium favorise l'organisation du réseau hexagonal de l'ensemble CTA-Silice. Puisque la polarité du milieu est réduite, suite à l'assemblage des espèces chargées, le F127 à cette étape couvre les mésophases hybrides en limitant la croissance des nanoparticules et en stabilisant la structure hexagonale déjà formée. D'une autre façon, Deng et Zhao *et al.*¹² ont préparé des matériaux silicatés bimodaux en utilisant un mélange similaire constitué d'un amphiphile copolymère à bloc (PEO-*b*-PMMA²) et d'un tensioactif cationique de type C_nTABr. Ces auteurs ont utilisé des solutions aqueuses concentrées en tensioactif, qui sont diluées dans un solvant volatil (THF). A l'aide du mécanisme EISA, les matériaux obtenus possèdent deux tailles de pores de 2,5 et 20 nm. Les petits mésopores sont distribués autour des grands mésopores et leur taille peut être modulée en modifiant la taille de la partie hydrophobe du tensioactif cationique. De leur côté, Smarsly *et al.*¹⁰ ont utilisé des mélanges constitués d'un amphiphile copolymère bloc et d'un liquide ionique (C₁₆mimCl³) pour la synthèse de matériaux silicatés bimodaux à l'aide du mécanisme LCT. Ils ont montré que l'utilisation des mélanges qui

² PMMA : Poly(méthyl méthacrylate)

³ C₁₆mimCl : 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium

combinent, soit l'oxyde de polystyrène-*b*-éthylène noté SE, soit l'oxyde de polybutadiène-*b*-éthylène noté KLE avec le liquide ionique, permet d'obtenir des matériaux bimodaux avec des tailles de pores soient de 2 et 15 nm, soient de 2 et 12 nm, selon le copolymère choisi.

Les mélanges de tensioactifs de nature différente peuvent former des micelles de deux types, soit strictement de l'un ou de l'autre des constituants, soit enrichies en l'un ou l'autre des deux composés. Les tensioactifs fluorés ont des propriétés chimiques et physiques différentes de celles des tensioactifs hydrogénés et la différence de polarité entre les chaînes fluorées et hydrogénées induisent des interactions répulsives non idéales. Par conséquent, ces mélanges de tensioactifs sont de bons candidats pour la préparation de matériaux mésostructurés bimodaux. Antonietti *et al.*¹³ ont reporté la synthèse de SiO₂ bimodaux à partir d'un mélange de solutions concentrées (~40%) en tensioactif non ionique fluoré et hydrogéné. Les composés hydrogénés sont les deux copolymères à bloc, SE et KLE et la structure des deux tensioactifs fluorés est CF₃(CF₂)₆₋₁₆C₂H₄-EO_n avec n=4-5 pour l'OTN et 7-8 pour l'OLN. Avec ces mélanges, des monolithes de silice mésoporeuse ayant une distribution bimodale de la taille des pores, avec un arrangement hexagonal ou vermiforme, ont été élaborés par la méthode *nanocasting*. L'apparition des deux tailles de pores est favorisée lorsque la proportion en tensioactif fluoré augmente dans le mélange. Les auteurs prouvent que la bimodalité des silices est due soit : (i) à la démixion de la solution de départ qui contient le mélange de tensioactifs, soit (ii) à la formation d'un 'alliage' constitué des deux mésophases hybrides, formées par les deux types d'agrégats, et qui sont interconnectées. Rankin *et al.*¹⁴ ont utilisé un mélange de chlorure de cétyltriméthylammonium et de chlorure de tétrahydroperfluorodécylpyridine pour synthétiser des silices mésoporeuses bimodales. Les matériaux SiO₂ obtenus par cette méthode possèdent deux tailles de pores à 3,3 et 3,8 nm correspondant à l'assemblage d'une part du tensioactif fluoré et d'autre part du tensioactif hydrogéné. L'augmentation de la proportion de l'un des tensioactifs a pour conséquence d'accroître la proportion de pores correspondant à l'empreinte de ce tensioactif. La structure des matériaux est vermiforme et les deux tailles de pores ne sont pas distinguables en MET. Toutefois en utilisant des agents gonflants spécifiques, qui permettent d'augmenter sélectivement les deux tailles de micelles, des matériaux bimodaux avec des tailles distinctes sont obtenus¹⁴. Les auteurs ont montré que cette bimodalité est due à la présence de deux types de micelles, l'une riche en fluoré et l'autre riche en hydrogéné, qui forment un système biphasique.

Dans la plupart des cas, les matériaux bimodaux ont été préparés à partir de solutions micellaires et le mécanisme d'auto-assemblage est donc sollicité. Comme nous voudrions

disposer de matériaux TiO_2 bimodaux pour des applications en photocatalyse, nous voulons investir la voie LCT. Dans une première étape nous avons cherché le système le plus adapté possible en préparant des silices bimodales mésoporeuses et en utilisant tout d'abord la voie classique par CTM et la synthèse a ensuite été adaptée à la voie LCT. L'association d'un tensioactif ionique hydrogéné avec un tensioactif non ionique fluoré a été utilisée pour mettre au point la démarche. Aux vues des résultats, nous avons choisi un système de façon à associer des amphiphiles de tailles très différentes. Ainsi, les mélanges constitués d'un tensioactif non ionique fluoré avec un copolymère bloc ont été étudiés. La voie CTM a été explorée au laboratoire par Anna May et a conduit à la préparation de matériaux bimodaux, tandis que dans le cadre de cette thèse la voie LCT a été investie.

1. Etude du système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{CTABr}$

1.1. Comportement de phase du système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{CTABr}$

Le diagramme de phase ternaire du système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{CTABr}$ à 40°C est présenté sur la Figure V-1. Nous avons choisi cette température afin de se situer au-dessus de la température du point de Kraft du CTABr ($\sim 35^\circ\text{C}$). Le tensioactif fluoré dans l'eau forme une phase micellaire directe (L_1) pour des concentrations inférieures à 40%¹⁵, tandis que la phase L_1 du CTABr est limitée à des concentrations inférieures à 20%¹⁶. Pour le système mixte, CTABr/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$, des micelles directes (L_1) sont formées pour des concentrations dans l'eau inférieures à 40% à condition que le pourcentage en $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ dans le système mixte soit supérieure à 20%. Pour des concentrations en tensioactif fluoré inférieures à 20% la solution micellaire est limitée à un peu plus de 20% de tensioactif (Figure V-1). Aux plus fortes concentrations en tensioactif un domaine de phase cristal liquide de type hexagonal est observé, quelle que soit la proportion des deux tensioactifs, qui joint les phases hexagonales des deux systèmes binaires tensioactif/eau, lesquelles sont présentes entre 50 et 80% pour le $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ ¹⁵ et entre 25 et 80% pour le CTABr¹⁶. Malgré les propriétés antagonistes des composés fluorés et hydrogénés on constate que la formation de grands domaines mixtes micellaire et hexagonal est possible. Une zone biphasique est présente entre le domaine micellaire et le domaine de la phase hexagonale.

Les solutions micellaires mixtes avec une concentration totale en tensioactif de 5% ont été analysées par SAXS (Figure V-2). Les spectres de diffusion sont représentés sur des échelles log-log et l'intensité est en valeur absolue. Le spectre des micelles CTABr montre la présence de deux bosses. La première située à $0,6 \text{ nm}^{-1}$ est un pic de corrélation et est due au facteur de

structure (interaction interparticulaire). La deuxième bosse à $1,2 \text{ nm}^{-1}$ caractérise la condensation des contre-ions (Br^-) autour des micelles en formant une coquille^{17,18}. Les micelles, selon Aswal^{17,18}, sont de petites tailles et légèrement allongées 4 sur 2,4 nm. Le spectre des micelles de $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ ne montre pas de pic d'interaction, mais l'intensité de diffusion est beaucoup plus élevée que celle du CTABr, due à la présence des atomes de fluor dont la densité électronique est beaucoup plus forte que celle du composé hydrogéné. La structure de ces micelles a été étudiée auparavant par SAXS et SANS au laboratoire et les agrégats sont des sphéroïdes légèrement allongés avec une taille de 9 sur 6,6 nm¹⁹.

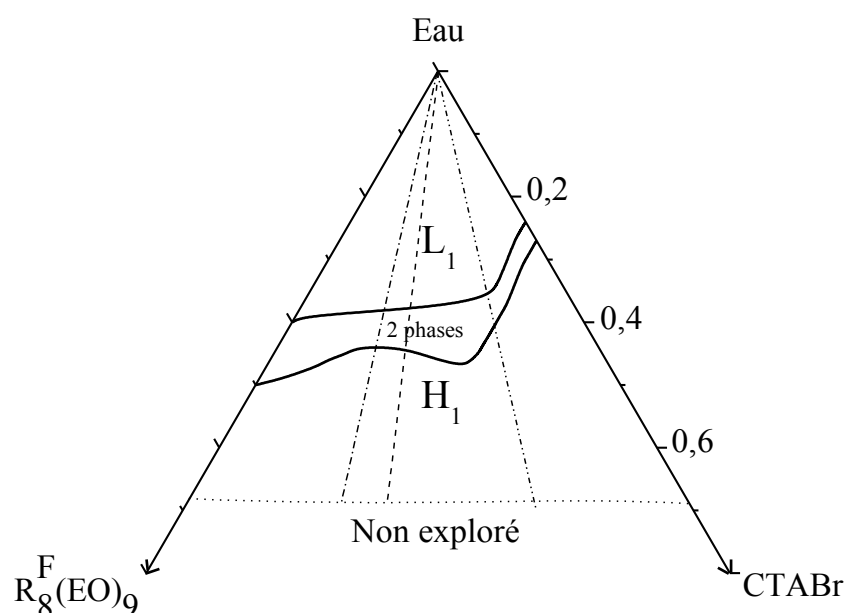


Figure V-1 – Diagramme de phase ternaire du système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ /eau/CTABr à 40°C .

Pour ce qui concerne les spectres de diffusion des solutions micellaires mixtes, l'intensité diffusée augmente avec l'augmentation de la proportion de tensioactif fluoré. Les échantillons étudiés en SAXS seront notés selon le code mixte $\text{H}_x/\text{F}(100-x)$, avec H et F qui symbolisent les tensioactifs hydrogéné et fluoré, respectivement et x le pourcentage volumique de composé hydrogéné. Les compositions des deux tensioactifs sont données en volume, car l'intensité diffusée est proportionnelle à la fraction volumique des micelles. Pour les deux solutions étudiées dont les proportions de tensioactifs hydrogéné (H) et fluoré (F) en fraction volumique sont H66/F33 et H40/F60, on observe que le pic d'interaction visible sur le spectre du CTABr à $0,6 \text{ nm}^{-1}$ est déplacé vers les plus petites valeurs de q ($0,48 \text{ nm}^{-1}$). Ce résultat indique que la diffusion des solutions mixtes ne peut pas être due à la coexistence des deux types de micelles, comme le montre les calculs de l'intensité diffusée, en considérant des combinaisons linéaires des deux types de micelles (Figure V-2B). Pour les échantillons

H66/F33, H90/F10 et H95/F5, le calcul montre que le pic d'interaction n'est pas déplacé et reste à $0,6 \text{ nm}^{-1}$. Les solutions micellaires sont donc constituées, soit de deux types de micelles dont la structure est différente des micelles pures, soit de véritables micelles mixtes.

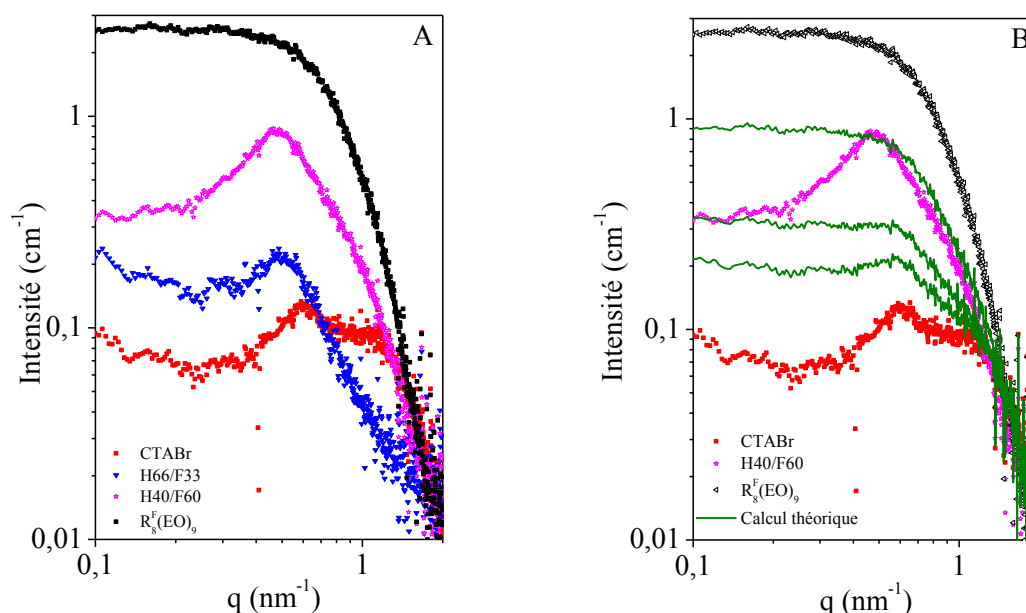


Figure V-2 – Spectres de diffusion SAXS des solutions micellaires mixte CTABr/ $R_8^F(EO)_9$, avec une concentration de 5% de tensioactif dans l'eau (A) et calcul de l'intensité en considérant des combinaisons linéaires des deux types de micelles avec les proportions considérées (B).

Concernant la phase hexagonale nous avons adopté la même nomenclature mais en considérant les pourcentages massiques, étant donné que le diagramme de phase a été déterminé en considérant des masses. Nous avons étudié trois mélanges dont les proportions en composés hydrogéné/fluoré sont H70/F30, H60/F40 et H30/F70 par SAXS et les concentrations dans l'eau varient entre 35 et 65%. Les spectres SAXS des systèmes mixtes présentent trois raies caractérisant l'existence d'un seul réseau hexagonal. Sur la Figure V-3A les distances de répétition (d_{10}) sont reportées en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif (α) (Figure V-3A) et on constate que, quelle que soit la concentration en eau, d_{10} est toujours inférieure à celle du FSN pur. On note également que pour les 3 mélanges considérés, H70/F30, H60/F40 et H30/F70 la distance de répétition augmente linéairement avec α . L'augmentation de d_{10} avec la teneur en eau est due à l'hydratation des têtes polaires et à la formation d'un film d'eau entre les cylindres qui s'épaissit. Au-delà d'une valeur de α égale respectivement à 36, 38 et 43 pour les tensioactifs H70/F30, H60/F40, H30/F70, l'eau ne s'incorpore plus dans la phase hexagonale et le système devient biphasique.

Pour calculer les paramètres structuraux nous avons considéré que le mélange de deux tensioactifs forme une entité mixte. La masse molaire, la masse volumique ainsi que le volume molaire de chacune des entités mixtes sont calculés avec les relations suivantes :

$$M = \frac{n_F M_F + n_H M_H}{n_F + n_H} ; d = 1 / \left(\frac{x_F}{d_F} + \frac{1-x_F}{d_H} \right) \text{ avec } n_F = \frac{x_F}{M_F} \text{ et } n_H = \frac{1-x_F}{M_H}$$

où n_F et n_H sont le nombre de moles de tensioactif fluoré et hydrogéné, respectivement et x_F est la fraction massique en tensioactif fluoré dans le mélange.

En se basant sur des considérations géométriques, nous avons calculé le rayon hydrophobe (R_H) des cylindres constituant la phase hexagonale ainsi que la surface par tête polaire (S) (Figure V-3B) de chaque entité mixte, à partir de la distance de répétition, grâce aux relations suivantes¹⁵ :

$$\frac{V_B}{V_{TA} + \alpha V_{eau}} = \frac{\pi \sqrt{3} R_H^2}{2 d_{10}^2} \text{ et } S = \frac{2 V_B}{R_H N_A}$$

où V_{TA} et V_B sont le volume molaire de l'entité mixte et de sa partie hydrophobe respectivement, V_{eau} est le volume molaire de l'eau ($18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et N_A est le nombre d'Avogadro. Les valeurs de M , d et V pour chaque tensioactif et entité mixte sont rassemblées en Annexe 5.

Les valeurs de R_H et de S sont reportées sur la Figure V-3B. Aux erreurs expérimentales près, le rayon hydrophobe est invariant à la quantité d'eau (α), les valeurs de R_H augmentent légèrement lorsque l'entité mixte s'enrichit en CTABr, elles passent de $1,6$ à $1,8 \pm 0,04 \text{ nm}$ en considérant les deux mélanges extrêmes H30/F70 et H70/F30. La valeur de R_H permet d'avoir une idée sur la conformation des chaînes hydrophobes des tensioactifs au sein de la mésophase. Les longueurs des chaînes carbonées du $R^F_8(\text{EO})_9$ (8 carbones fluorés et 2 carbones hydrogénés) et du (CTABr) (C_{16}) sont respectivement $1,4$ et $2,2 \text{ nm}$, lorsqu'elles sont complètement étendues. Au regard des valeurs de R_H obtenues pour les entités mixtes, nous pouvons supposer que les chaînes hydrophobes du CTABr sont semi-repliées, tandis que celles du $R^F_8(\text{EO})_9$ sont probablement étendues.

La surface par tête polaire reste constante, quel que soit le mélange de tensioactifs considéré, et est égale à $0,55 \text{ nm}^2 \pm 0,02 \text{ nm}^2$. Cette valeur est plus grande que celle du CTABr pur ($0,49 \text{ nm}^2$) et que celle du $R^F_8(\text{EO})_9$ ($0,50 \text{ nm}^2$).

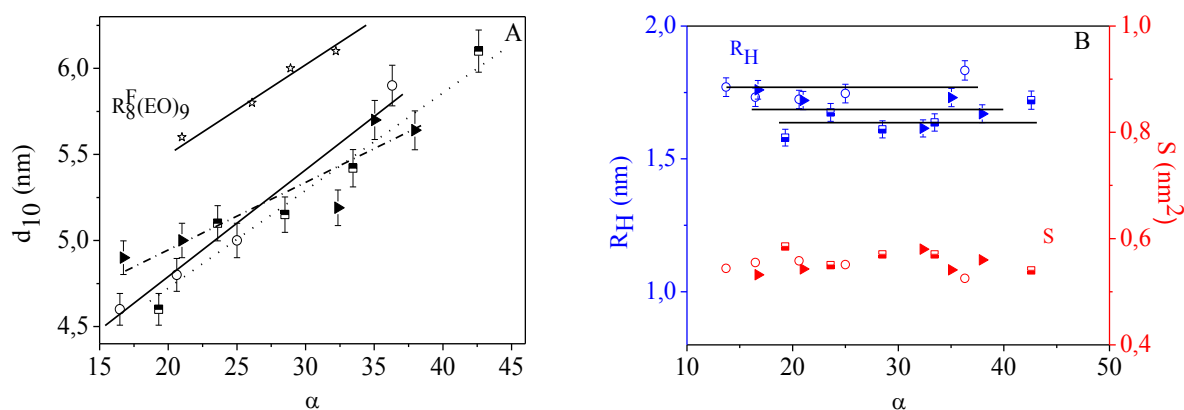


Figure V-3 – Evolution des paramètres structuraux d_{10} (A), R_H et S (B) en fonction de α dans la phase hexagonale pour les 3 entités mixtes ($\square$: H30/F70, $\blacktriangleright$: H40/F60 et $\circ$: H70/F30), déterminés à 40°C.

1.2. Synthèse de silice mésoporeuse à partir de solutions micellaires mixtes (mécanisme d'auto-assemblage coopératif)

Des matériaux silicatés ont été préparés à partir de solutions micellaires mixtes contenant 10% dans l'eau de différents mélanges (CTABr/ $R_8^F(EO)_9$). La solution micellaire préparée avec une solution HCl à 1,2 M (pH0) est portée à 40°C. Ensuite, le précurseur de silice, le tétraméthyle orthosilicate (TMOS) est ajouté. La quantité de TMOS est déterminée à partir du rapport molaire tensioactif/TMOS noté R' . Le mélange est homogénéisé, puis transféré dans une gaine en téflon, qui est scellée et placée dans un autoclave en acier pour réaliser un traitement hydrothermal en étuve à 100°C pendant 24 heures. Cette étape permet de condenser la silice autour de la mésophase hybride. Le tensioactif est ensuite éliminé en réalisant deux cycles de 24 heures d'extraction à l'éthanol absolu, à l'aide d'un appareil de type Soxhlet. Le matériau final est ensuite séché à température ambiante, puis broyé afin de le caractériser.

La Figure V-4 présente les diffractogrammes des matériaux SiO_2 préparés avec les solutions micellaires mixtes du système CTABr/ $R_8^F(EO)_9$ dont les proportions de chacun varie de 0 à 100 et deux rapport $R' = 0,5$ et $0,2$ ont été considérés. Les matériaux sont organisés selon une symétrie hexagonale, à l'exception du mélange H90/F10 avec lequel cette organisation est perdue et une structure vermiciforme est obtenue. Le diffractogramme du matériau préparé strictement avec le $R_8^F(EO)_9$ présente un d_{10} à 5,2 nm. En ajoutant le CTABr la distance de Bragg diminue progressivement. Lorsque $R' = 0,5$ et pour les mélanges entre H20/F80 et H40/F60, on observe un épaulement sur la raie (10) situé à 4 nm, qui traduit probablement l'existence d'un deuxième réseau poreux. A partir d'une proportion CTABr/ $R_8^F(EO)_9$ égale à H50/F50, la raie (10) ne se déplace plus et est située à 4 nm. Il en est de même pour les raies

(11) et (20) et on peut ajouter que le réseau semble correspondre à un matériau exclusivement préparé avec le CTABr. Lorsque $R' = 0,2$, la coexistence de deux réseaux poreux est retardée mais mieux marquée, puisqu'elle est observée entre H30/F70 et H60/F40. Ces résultats indiquent que pour les solutions riches en $R^F_8(EO)_9$, les micelles fluorées peuvent incorporer du CTABr et former des micelles mixtes en donnant un seul réseau poreux. Si le système devient plus riche en CTABr, deux types de micelles mixtes doivent coexister et ainsi un double réseau est obtenu. Enfin, pour des mélanges plus riches en CTABr et au-delà de H60/F40, les micelles de CTABr incorporent le tensioactif fluoré et un seul réseau poreux hexagonal est formé.

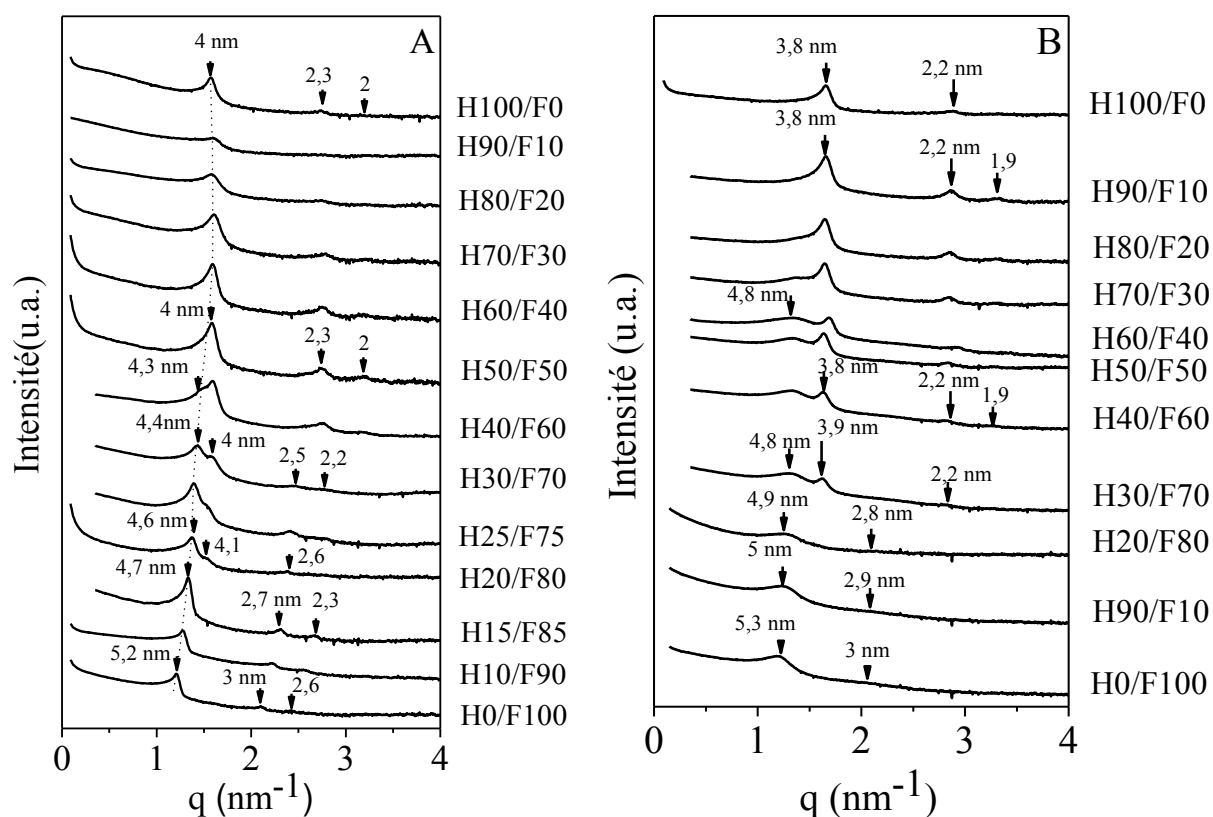


Figure V-4 – Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ /eau par CTM avec différentes proportions CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ et pour $R' = 0,5$ (A) et $0,2$ (B).

Les clichés MET des matériaux SiO_2 préparés avec des mélanges H20/F80, H30/F70 et H40/F60 avec $R' = 0,5$ (Figure V-5), montrent bien un enchaînement régulier des mésopores, mais il n'est pas possible de distinguer la présence de deux réseaux poreux.

La Figure V-6 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux obtenus pour $R' = 0,5$. Toutes les isothermes sont de type IV. L'isotherme du matériau préparé avec $R^F_8(EO)_9$ montre un saut de condensation capillaire qui commence à une pression relative de

0,45. Lorsque le CTABr est ajouté le saut de condensation capillaire se déplace vers les plus petites valeurs de pression relative et une diminution du diamètre des pores des matériaux est constatée. Au-delà d'un mélange H50/F50, les isothermes sont similaires à celle des SiO_2 préparés uniquement avec le CTABr.

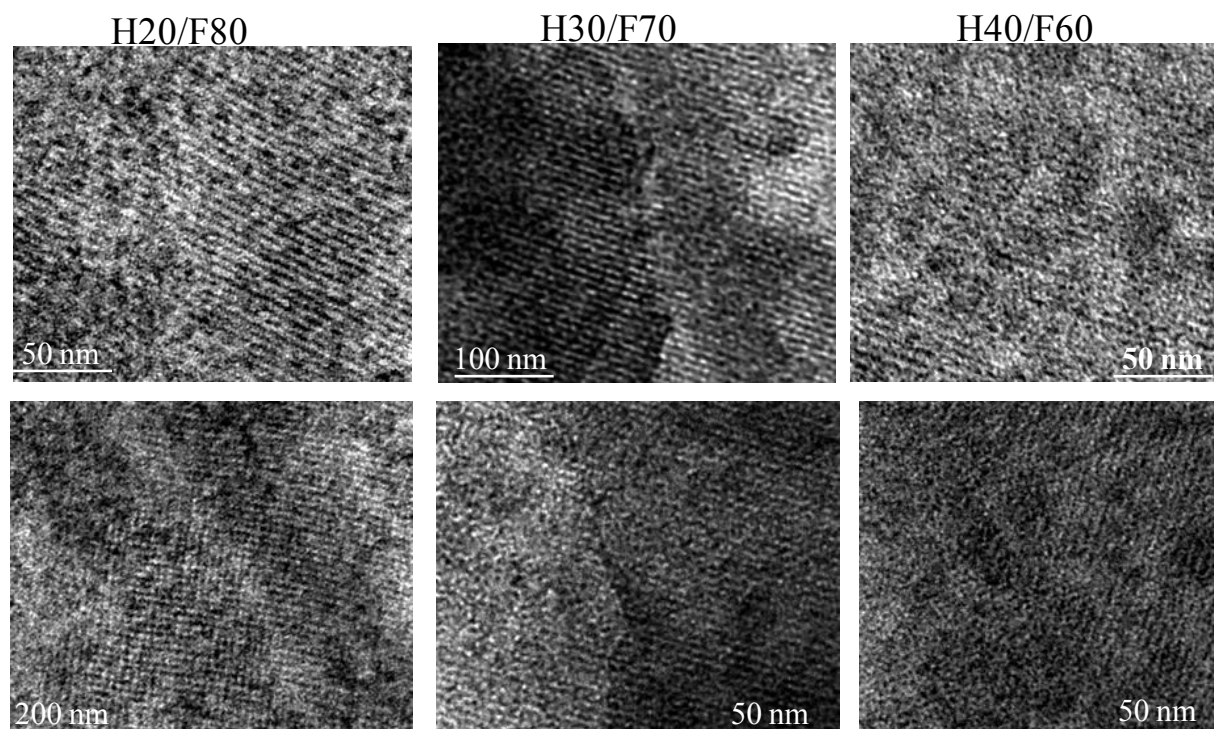


Figure V-5 – Clichés MET des matériaux SiO_2 préparés avec différents mélanges CTABr/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ pour $R' = 0,5$.

Une évolution similaire est notée lorsque les matériaux sont préparés avec $R' = 0,2$ (Annexe 6), sauf que dans ce cas, les distributions de taille des pores sont plus étroites. Lorsque le système est riche en CTABr le diamètre des pores est de 2,6 nm et la raie (10) est située à 3,8 nm. A partir du paramètre de maille (4,4 nm) on détermine que l'épaisseur des murs est de 1,8 nm. Tandis que lorsque $R' = 0,5$, le diamètre de pores est de 3 nm, $d_{(10)}$ vaut 4 nm et a_0 égal à 4,6 nm, ce qui donne une épaisseur de mur de 1,6 nm. Cela signifie que l'ajout d'une plus grande quantité de TMOS a pour effet d'augmenter l'épaisseur des murs de silice au dépend du diamètre des pores.

Dans aucun cas la présence de deux sauts de condensation capillaire et de deux tailles des pores n'a été mise en évidence. Il faut dire que les diamètres des pores sont très proches pour être distinguables. La coexistence des tensioactifs ioniques-tensioactifs non-ioniques dans le système mixte n'a pas modifié notablement les interactions avec la silice, par rapport à

chacun des systèmes pris séparément, pour aboutir à un matériau véritablement bimodal dans le sens où deux tailles de pores sont bien visibles.

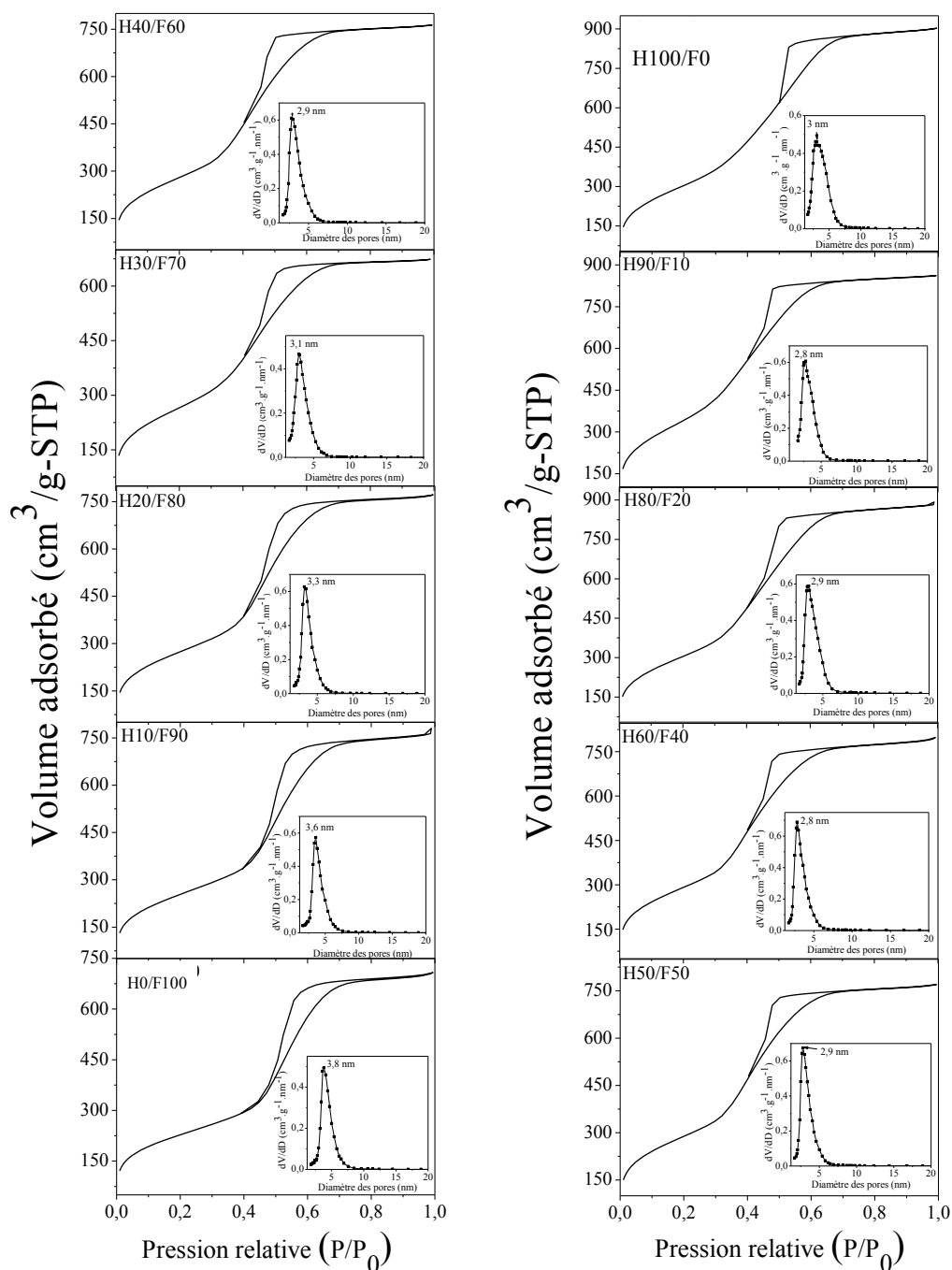


Figure V-6 – Isothermes d’adsorption-désorption d’azote et distributions de la taille des pores des matériaux SiO_2 préparés avec le système CTABr/ $\text{R}_8(\text{EO})_9$ pour $R'=0,5$.

La surface spécifique des matériaux en fonction de l’ajout de CTABr dans le mélange (Figure V-7) augmente de ~ 900 jusqu’à $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ lorsque la fraction massique de CTABr passe de 0 à 100 (Tableau V-1). Une évolution inverse est observée pour le diamètre des pores, lequel diminue avec l’augmentation du pourcentage de CTABr. Le volume poreux reste à peu près

constant autour de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tableau V-1). La quantité de silice n'a pas d'influence ni sur la surface spécifique ni sur le diamètre des pores (Figure V-7).

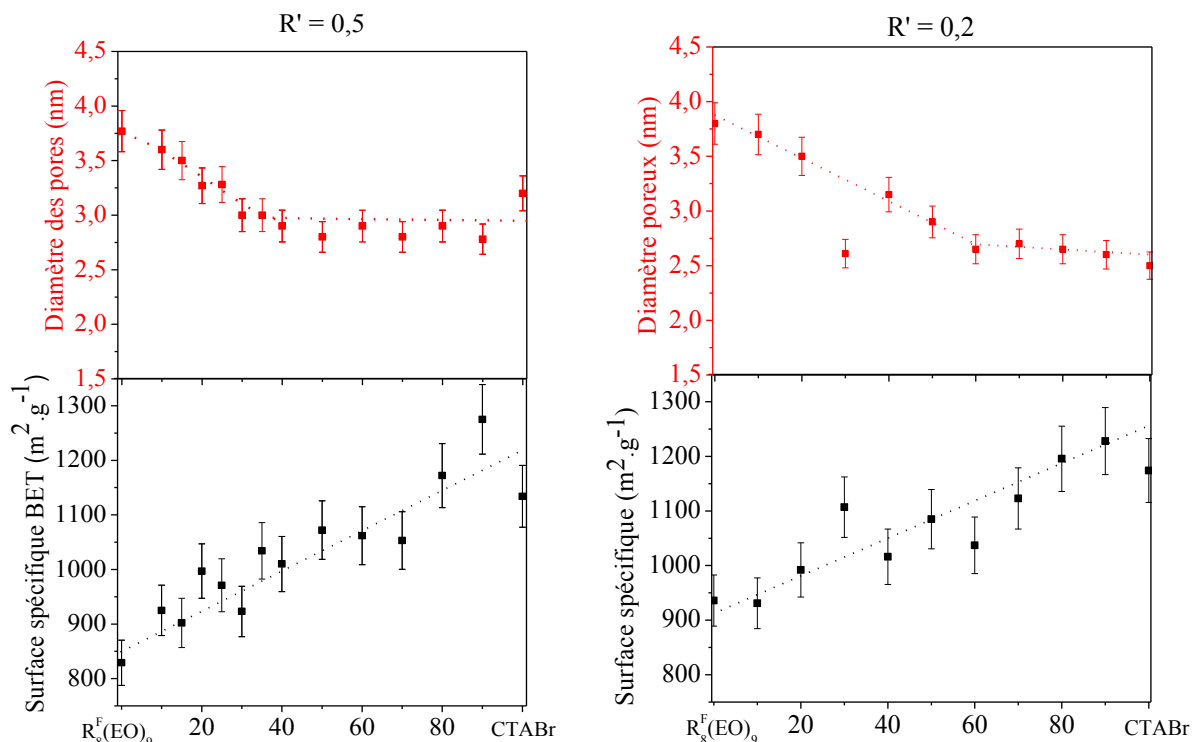


Figure V-7 – Evolution de la surface spécifique et du diamètre des pores des SiO_2 mésoporeux en fonction de la fraction massique de CTABr et $\text{R}_8(\text{EO})_9$ pour $\text{R}' = 0,5$ et $0,2$.

Tableau V-1 – Valeurs des surfaces spécifiques, du volume poreux et du diamètre des pores des silices préparées selon le mécanisme CTM avec $\text{R}' = 0,5$ et $0,2$.

H/F	$\text{R}' = 0,5$			$\text{R}' = 0,2$		
	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
H0/F100	829	3,8	1,1	936	3,8	1,2
H10/F90	925	3,6	1,1	931	3,7	1,4
H15/F85	902	3,5	1,1	--	--	--
H20/F80	997	3,3	1,1	992	3,5	1,5
H25/F75	971	3,3	1,1	--	--	--
H30/F70	923	3	0,9	1107	2,61	1
H35/F65	1034	3	1,1	--	--	--
H40/F60	1010	2,9	1,1	1016	3,2	1
H50/F50	1072	2,8	1,1	1085	2,9	1
H60/F40	1062	2,9	1,2	1037	2,6	0,9
H70/F30	1053	2,8	1,1	1123	2,6	1
H80/F20	1172	2,9	1,3	1196	2,6	1,1
H90/F10	1275	2,8	1,2	1228	2,6	1,1
H100/F0	1134	3,2	1,3	1174	2,5	1,1

La morphologie des particules de silice mésoporeuse a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure V-8). Les images MEB mettent en évidence beaucoup de particules sphéroïdales et quelques une en forme de toroïde. En comparant les images des matériaux préparés avec des proportions H30/F70 et H20/F80, aucune différence dans la forme des particules n'est distinguée. Par contre, nous remarquons que la taille des particules diminue légèrement, de ~ 8 à $6,5 \mu\text{m}$, lorsque la proportion massique en $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ passe de 70 dans H30/F70, à 80 dans H20/F80.

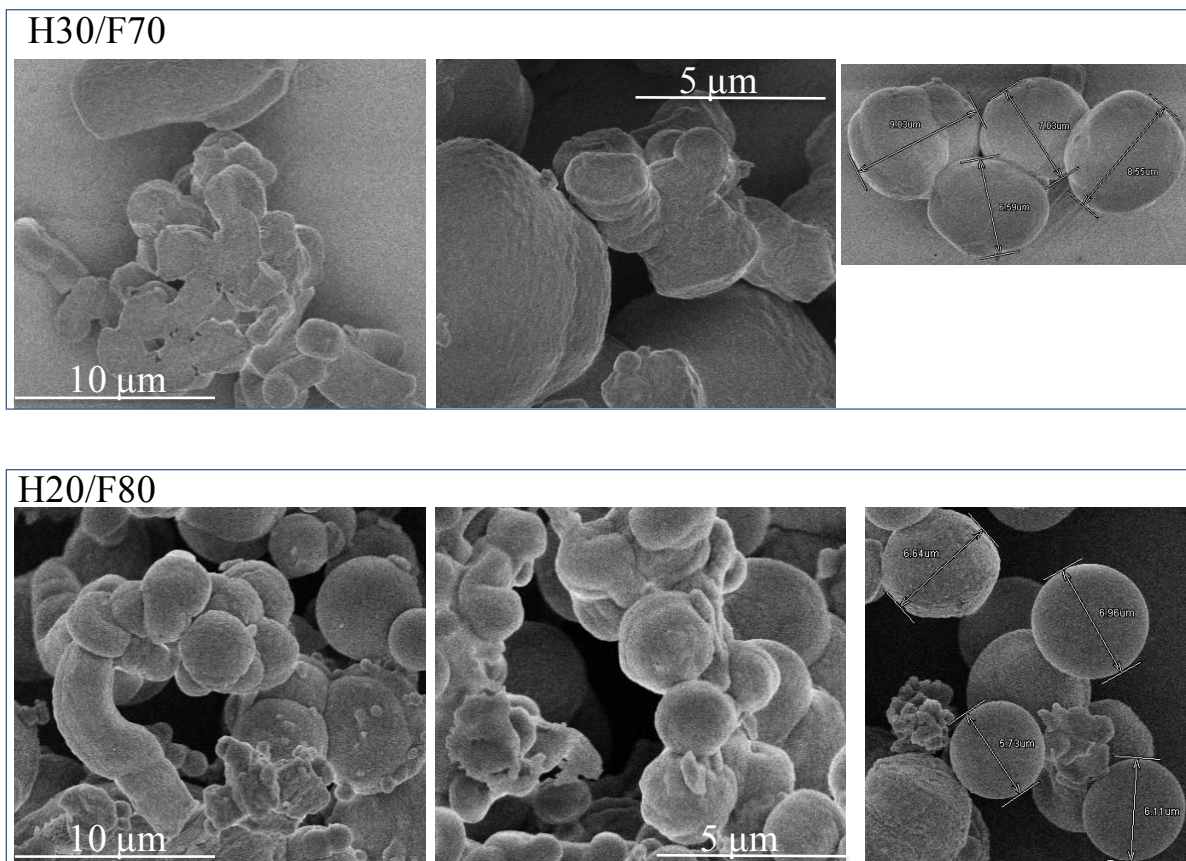


Figure V-8 – Morphologie des particules de silices mésoporeuses des matériaux préparés avec H30/F70 et H20/F80, selon le mécanisme CTM pour $\text{R}' = 0,5$.

1.3. Synthèse de silices mésoporeuses à partir des cristaux liquides mixtes (mécanisme transcriptif LCT)

Le mécanisme transcriptif LCT a été aussi employé pour l'élaboration des matériaux silicatés à partir des systèmes mixtes CTABr/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$. Avec ce mécanisme, des phases cristal liquide de type hexagonal sont utilisées comme empreinte pour la synthèse des SiO_2 mésoporeux. Selon l'étude réalisée précédemment au laboratoire, dans le cadre de la thèse de Kévin Zimny, en LCT la quantité de TMOS nécessaire pour synthétiser les matériaux est plus

importante que dans le cas du CTM. Par conséquent, la quantité du méthanol produite suite à l'hydrolyse du TMOS est suffisante pour détruire les cristaux liquides^{20,21} et il est donc nécessaire de procéder à son élimination. Pour préparer les matériaux, on s'est inspiré des conditions de préparation des matériaux silicatés à partir du tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$, établies au laboratoire, avec le mécanisme LCT. Ensuite les conditions ont été optimisées pour le mélange CTABr/ $R^F_8(EO)_9$. Le protocole de synthèse des SiO_2 selon ce mécanisme est le suivant : 1 g du tensioactif mixte (CTABr/ $R^F_8(EO)_9$) est dissout dans une quantité de TMOS, qui est calculée de façon à ce que R' (rapport molaire TA/TMOS) soit égal à 0,175. Le mélange est mis sous agitation à 300 trs.min⁻¹. Ensuite, 0,6 g d'une solution aqueuse, dont le pH est ajusté à l'aide de l'acide chlorhydrique 12 M, afin d'obtenir un pH 0,6, est ajouté. Le pourcentage massique TA/eau est de 62,5 % et correspond à une phase hexagonale (Figure V-1). Le mélange obtenu est immédiatement distillé au moyen d'un évaporateur rotatif, pour éliminer le méthanol produit. Cette étape engendre la formation d'une mésophase hybride. Ensuite, le ballon, dans lequel la synthèse est réalisée, est scellé et placé dans une étuve à 70°C pendant 70 heures. Pour éliminer le tensioactif, un lavage à l'éthanol, à l'aide d'un dispositif Soxhlet, est effectué pendant 48 heures. A cette étape un dégazage des matériaux à 320°C a pour effet de noircir les matériaux, traduisant la présence d'une quantité résiduelle notable de tensioactif dans les pores. Pour éliminer complètement le tensioactif une calcination a aussi été réalisée sous flux d'azote, avec une vitesse de chauffe de 2°C.min⁻¹ jusqu'à une température de 150°C, laquelle a été maintenue pendant une heure. Puis le chauffage a été augmenté avec la même vitesse pour atteindre 350°C et un pallier d'une heure est imposé à nouveau. Ensuite, une montée de la température jusqu'à 550°C est effectuée où un pallier d'une heure est respecté. Finalement, pendant une heure un flux d'oxygène est appliqué. Les matériaux ont été analysés par adsorption-désorption d'azote avant et après calcination.

Les diffractogrammes SAXS des matériaux SiO_2 extraits et calcinés, qui ont été préparés avec différentes proportions de CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ (Figure V-9) montrent tous la présence de trois raies caractéristiques d'une organisation hexagonale des pores. Comme pour la synthèse selon le mécanisme CTM, d_{10} diminue progressivement avec l'augmentation de la fraction massique du CTABr dans le mélange. Pour les matériaux préparés avec des proportions massiques entre H30/F70 et H70/F30, en plus des 3 raies d'un réseau hexagonal une raie supplémentaire à 4,7 nm pour les matériaux extraits (Figure V-9A) et à 4,4 nm pour les matériaux calcinés est détectée (Figure V-9B). Cette raie indique probablement la présence

d'un deuxième réseau de pores formé à partir des cristaux liquides riches en $R^F_8(EO)_9$. On peut rappeler que lorsque la synthèse est effectuée par CTM, une raie additionnelle est détectée dans la même gamme de concentrations, et qui correspond à un réseau de micelles riches en CTABr. On peut donc supposer que dans le domaine considéré, il existe deux types de cristaux liquides dans les mélanges, un cristal liquide mixte et un autre riche en $R^F_8(EO)_9$. Les paramètres structuraux de la phase hexagonale mixte dans cette gamme de concentrations ne permettent pas de distinguer la présence de deux types de cristaux liquides, puisqu'un seul réseau est observé. Ainsi, la synthèse de silices à partir de systèmes mixtes en utilisant la voie LCT, permet d'obtenir des informations sur la nature des cristaux liquides.

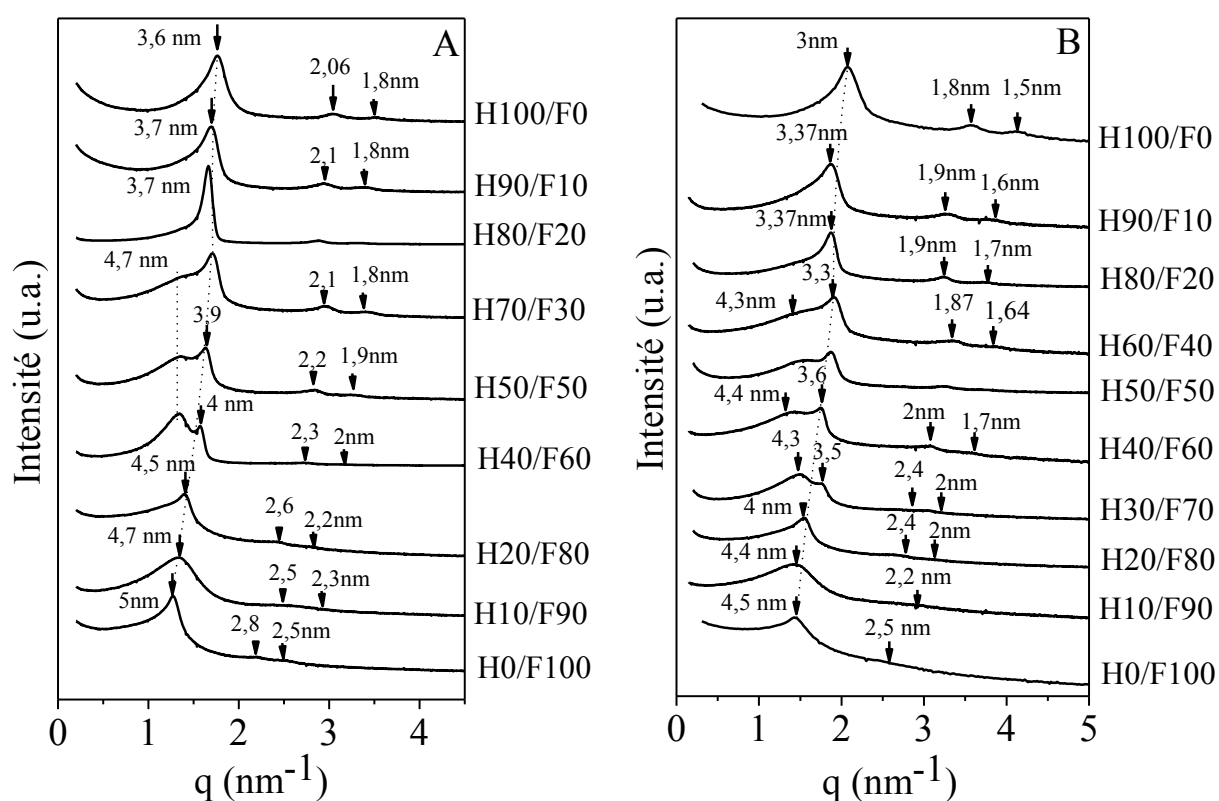


Figure V-9 – Diffractogrammes SAXS des matériaux, obtenus à partir du système CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ /eau par LCT avec différentes proportions, extraits (A) puis calcinés (B).

Les matériaux silicatés calcinés présentent une contraction du réseau poreux de 10% par rapport à ceux extraits seulement à l'éthanol. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote présentées sur la Figure V-10 montrent que les SiO_2 calcinés et préparés pour une gamme de concentrations entre H0/F100 et H80/F20 sont mésoporeux. Lorsque le mélange devient majoritairement constitué de CTABr, (H90/F10), les matériaux sont microporeux et présentent des isothermes de type I. L'augmentation de la fraction de CTABr a pour effet de déplacer le saut de condensation capillaire vers les pressions relatives plus faibles. Le point

Calcinés

d'inflexion disparaît lorsque le matériau est préparé strictement avec CTABr et la taille des pores est alors inférieure à 1,7 nm. En ce qui concerne le diamètre des pores des matériaux préparés avec les systèmes mixtes, il diminue progressivement de 2,7 nm à 2 nm, en passant des matériaux préparés strictement avec $R^F_8(EO)_9$ au matériau obtenu avec H80/F20.

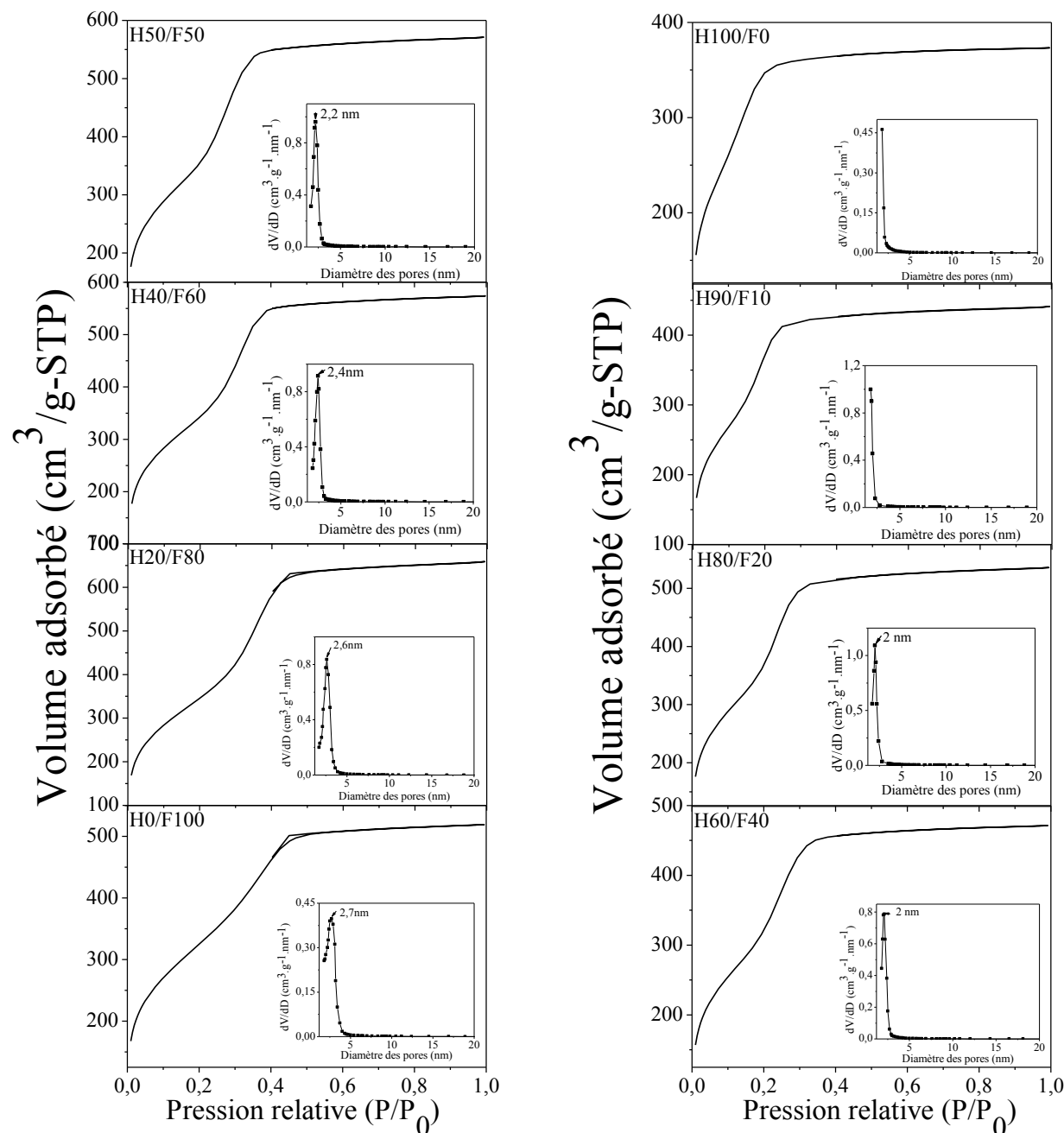


Figure V-10 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de la taille des pores des matériaux SiO_2 calcinés, obtenus par LCT avec différentes proportions CTABr/ $R^F_8(EO)_9$.

Comme dans le cas des matériaux préparés avec le mécanisme CTM, un seul diamètre des pores est mis en évidence, quelle que soit la proportion massique CTABr/ $R^F_8(EO)_9$. La

diminution progressive des diamètres des pores dans le domaine des mésopores est accompagnée d'une augmentation de la surface spécifique (Figure V-11). Toutefois, l'existence de micropores n'est pas exclue et l'on aurait alors une bimodalité de type micro-mésopores. Cette diminution de la taille de pores ne dépasse pas 0,8 nm. Après l'étape de calcination, les valeurs de surface spécifique ne sont pas fortement affectées, par contre le diamètre des pores diminue d'environ 0,5 nm (Figure V-11B). Les valeurs du volume poreux sont de l'ordre de $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les systèmes mixtes et sont équivalents au matériau préparé avec le tensioactif fluoré. Le matériau préparé avec le CTABr seul est de type microporeux (Tableau V-2). Une évolution similaire des isothermes de sorption d'azote pour les SiO_2 préparés dans les mêmes conditions avant calcination est présentée dans l'Annexe 7, sauf que pour H90/F10 et H100/F0 le point d'inflexion est toujours visible. Le matériau non calciné préparé avec H90/F10 possède un diamètre des pores de 2 nm, tandis que celui préparé avec le CTABr seul est microporeux.

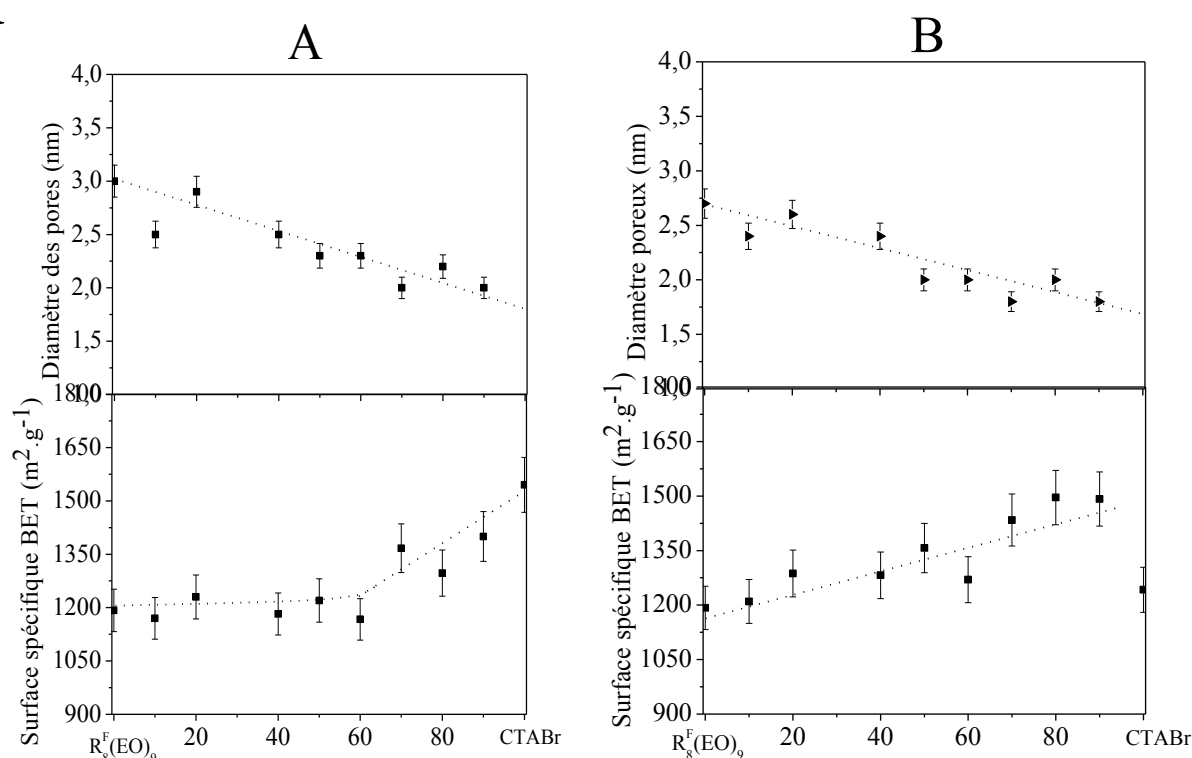


Figure V-11 – Evolution des valeurs de surface spécifique et du diamètre des pores des matériaux obtenus par LCT avec différentes proportions CTABr/ $R_8^F(\text{EO})_9$, extraits (A) puis calcinés (B).

L'utilisation de systèmes mixtes CTABr/ $R_8^F(\text{EO})_9$ pour la préparation des matériaux silicatés mésoporeux, que ce soit avec le mécanisme CTM ou LCT, n'a pas permis d'obtenir une bimodalité des pores dans le domaine des mésopores. Par contre, une bimodalité de type

micro-mésopores peut exister, puisque le CTABr seul donne un matériau microporeux par ce mode de préparation. Toutefois, la présence de deux réseaux poreux observée par SAXS montre que deux types de cristaux liquides sont probablement présents dans les mélanges.

Tableau V-2 – Surface spécifique, volume et diamètre des pores des matériaux SiO_2 extraits puis calcinés, préparés selon le mécanisme LCT avec différents mélanges CTABr/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ (H/F).

H/F	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Dp (nm)	Vp ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
H0/F100	1192	2,7	0,6
H10/F90	1210	2,4	0,6
H20/F80	1287	2,6	0,8
H40/F60	1282	2,4	0,7
H50/F50	1357	2	0,7
H60/F40	1270	2	0,5
H70/F30	1434	-	-
H80/F20	1496	-	-
H90/F10	1492	-	-
H100/F0	1242	-	-

2. Etude du système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{P123}$

Le système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{P123}$ a été investi au laboratoire dans le but de préparer des matériaux bimodaux. Anna May, dans le cadre de sa thèse, a exploité les solutions micellaires qui sont formées jusqu'à plus de 30% de tensioactif en toutes proportions des deux tensioactifs (voir diagramme de phase réalisé à température ambiante, Figure V-12). La diffusion quasi-élastique de la lumière indique que dans le domaine riche en tensioactif fluoré (jusqu'à environ 25%) deux types de micelles sont présents, dont les tailles sont 7,6 et 27 nm. Les micelles à 7,6 nm correspondent exactement à la taille des micelles fluorées purs, tandis que celles à 27 nm sont attribuées à des micelles mixtes constituées de $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ et de P123. Au-delà de 25% en tensioactif un seul type de micelles est observé et leur taille (20 nm) est quasiment ajustée à celle des micelles de P123 pur. Des matériaux silicatés ont été préparés à partir des solutions micellaires qui contiennent deux types de micelles et leur caractérisation par SAXS, adsorption-désorption d'azote et MET montre clairement l'existence de deux réseaux poreux organisés dont les tailles des pores sont 4 et 8,5 nm²².

Dans cette section je reporte le travail expérimental relatif au domaine des cristaux liquides et notamment celui de la phase hexagonale, qui a été exploitée pour préparer des matériaux silicatés via le mécanisme LCT. Les limites de phase ont été déterminées à 25°C en utilisant

le SAXS par Mélanie EMO, qui a également calculé les paramètres structuraux des phases hexagonales. Le tensioactif fluoré, pour des concentrations comprises entre 50 et 70% dans l'eau, forme des cristaux liquides de type hexagonal, tandis que la phase hexagonale du copolymère bloc hydrogéné est obtenue pour des concentrations en tensioactif comprises entre 40 et 65%. Pour les différentes proportions des deux tensioactifs et pour des concentrations en tensioactif supérieures à 50% dans l'eau, un domaine de cristal liquide de type hexagonal rejoint les phases hexagonales des deux systèmes binaires. Pour la suite, les mélanges constitués de proportions variables en copolymère bloc hydrogéné (P) et en tensioactif fluoré (F) seront notés $P_x/F(100-x)$. Les spectres SAXS, des systèmes mixtes ayant une concentration totale en tensioactif (TA) égale à 55% dans l'eau, ont été enregistrés et ont montré l'existence d'un large domaine de phase hexagonale (Figure V-13). L'ajout d'une très faible fraction (5%) de P123 dans le mélange $R^F_8(EO)_9$ /eau ne modifie pas le diffractogramme, seuls 3 raies sont visibles et correspondent à un réseau hexagonal quasi-analogue au système fluoré. L'ajout progressif de P123 fait apparaître sur le spectre une raie supplémentaire, qui augmente en intensité. Elle est située à 12,4 nm et coexiste avec 3 raies caractéristiques (6,1 ; 3,6 et 3,1 nm) de la phase hexagonale formée par le $R^F_8(EO)_9$. Du côté riche en P123 on retrouve un scénario analogue. Lorsque 2% de $R^F_8(EO)_9$ sont incorporés avec le P123 on ne voit qu'un seul réseau hexagonal caractéristique de la phase hexagonale du P123. L'addition supplémentaire de tensioactif fluoré provoque la naissance d'un deuxième réseau hexagonal qui correspond à celui de la phase hexagonale du $R^F_8(EO)_9$.

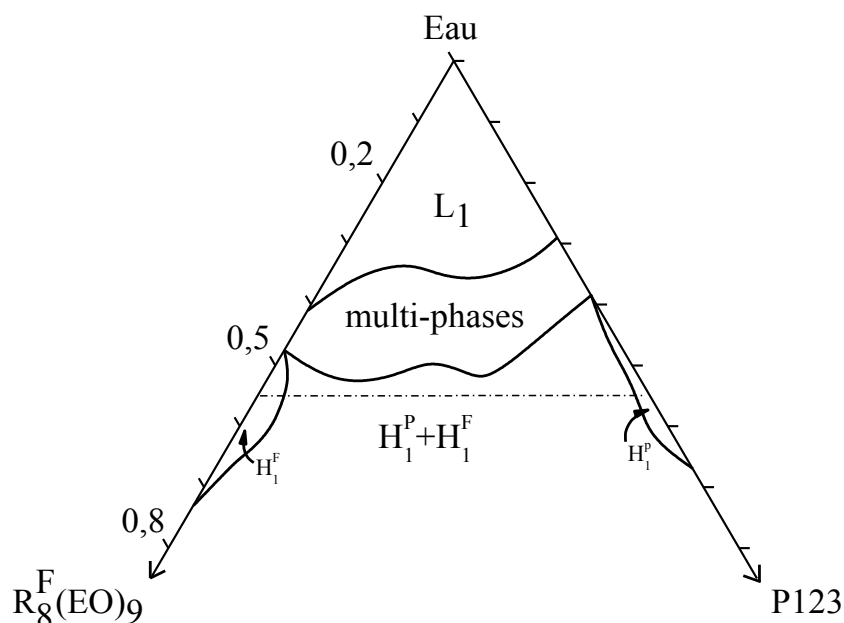


Figure V-12 – Diagramme de phase ternaire du système $R^F_8(EO)_9$ /P123/eau à 25°C.

La distance de Bragg (d_{10}) des deux phases hexagonales sont représentées, en fonction de la fraction massique du $R^F_8(EO)_9$ dans les mélanges, sur la Figure V-14. Les raies (10) des deux phases hexagonales sont situées à 12,4 nm et 6,1 nm pour les mélanges dont les compositions sont comprises entre P90/F10 et P10/F90. On constate que les distances de Bragg, relatives à la phase hexagonale du P123 (d_{10}^P) et à la phase hexagonale fluorée (d_{10}^F), sont constantes, quelle que soit la proportion des deux tensioactifs. On note que l'incorporation de tensioactif fluoré dans la phase hexagonale du P123 a pour effet de diminuer légèrement d_{10} qui passe de 12,5 à 12,3 nm en limite de phase H_1^P . Il en est de même du côté de la phase hexagonale du tensioactif fluoré d_{10} passe de 6,3 à 6,0 nm. Ce résultat est une preuve supplémentaire pour identifier les deux domaines à de véritables phases hexagonales mixtes, l'une très riche en fluoré (H_1^F) et l'autre très riche en hydrogéné (H_1^P). Ainsi, à l'exception de ces deux phases hexagonales mixtes très réduites, l'essentiel du domaine est constitué d'un système biphasique où les deux phases H_1^P et H_1^F sont en équilibre. C'est pourquoi les distances de Bragg d_{10}^P et d_{10}^F ne varient pas dans ce domaine.

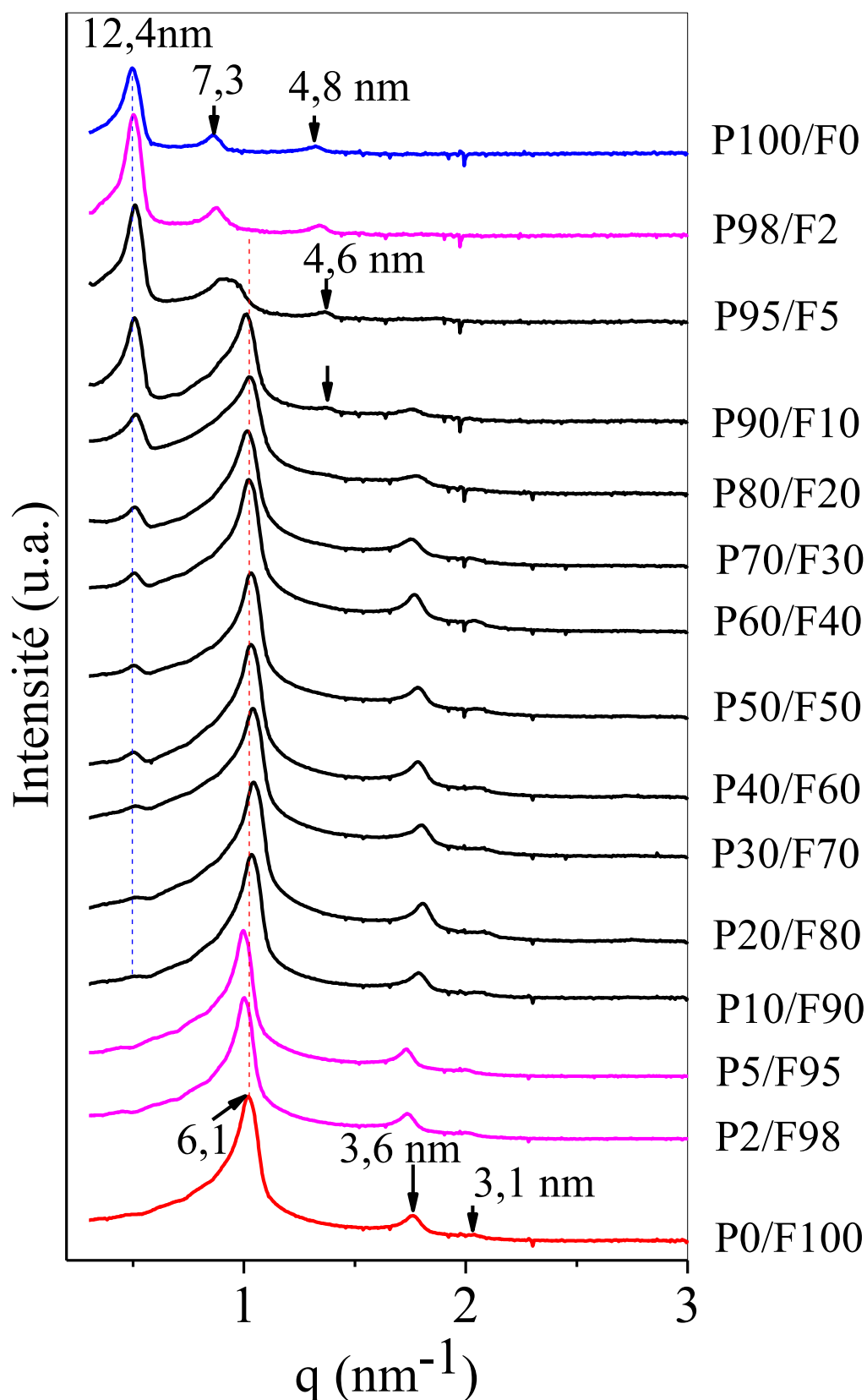


Figure V-13 – Spectres SAXS des cristaux liquides en fonction de la composition du système mixte $R_8^F(EO)_9/P123$ pour une concentration de 55% de tensioactif dans l'eau à 25°C.

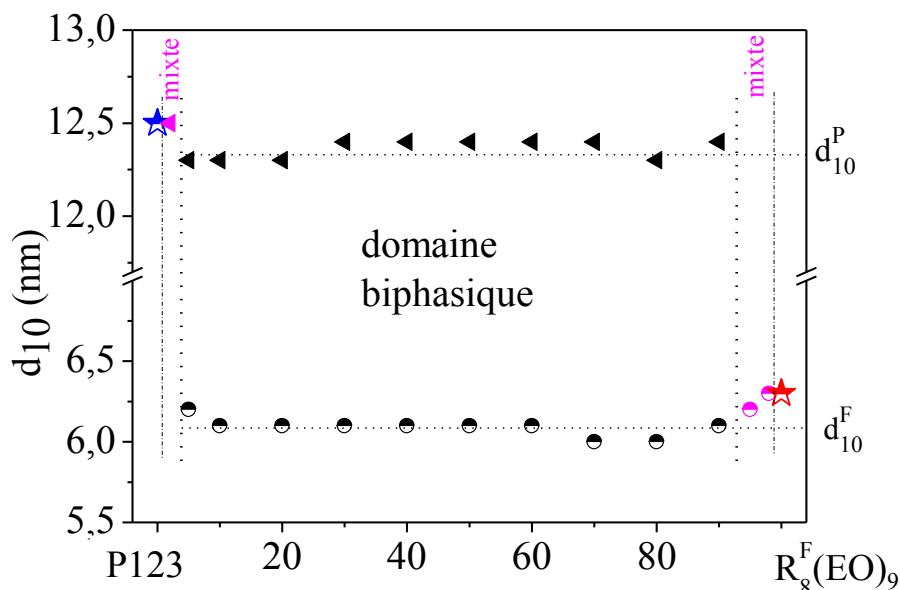


Figure V-14 – Evolution de d_{10} des phases hexagonales en fonction de la fraction massique du $R_8^F(EO)_9$ dans les mélanges $R_8^F(EO)_9$ /P123 et pour une concentration de 55% en tensioactif dans l'eau.

Les paramètres structuraux des phases hexagonales obtenues avec un seul tensioactif et des phases hexagonales mixtes H_1^P et H_1^F sont calculés, à partir des relations données dans le §1.1. p. 199, pour une concentration en eau de 45%. Les valeurs de M , d et V de $R_8^F(EO)_9$, de P123 et des entités mixtes sont rassemblées en Annexe 5. Le calcul donne pour la phase hexagonale du P123 un rayon hydrophobe égal à 4,8 nm. La dimension d'un groupe PO étant d'environ 0,35 nm en confirmation étendue, celle du chaînon hydrophobe (70 PO) est donc d'environ 12 nm. Au regard du rayon hydrophobe obtenu pour la phase hexagonale du P123 la chaîne hydrophobe du P123 est complètement repliée. Lorsque 2% de tensioactif fluoré sont incorporés dans la phase hexagonale du P123 le rayon hydrophobe a quasiment la même valeur (4,7 nm). Du côté de la phase hexagonale fluorée, le rayon hydrophobe est de 1,71 nm pour le $R_8^F(EO)_9$ seul et lorsque 5% de P123 sont incorporés on ne constate pas de variation. Ces résultats signifient que les chaînes oxy-propylènes du P123 sont repliées, tandis que les chaînes hydrophobes (10 carbones) du $R_8^F(EO)_9$ sont totalement étendues.

La surface par tête polaire du P123 est de 2,8 nm² et diminue légèrement lorsque du tensioactif fluoré est incorporé (2%) 2,5 nm². Par contre, la surface par tête polaire du tensioactif fluoré est de 0,5 nm² et augmente légèrement 0,56 nm² lorsque 5% de P123 est introduit.

2.1. Synthèse de silice à partir de mélanges $R^F_8(EO)_9$ /P123 selon le mécanisme LCT

Pour synthétiser les silices mésoporeuses à partir du système mixte $R^F_8(EO)_9$ /P123, nous avons adopté le même protocole que celui décrit dans le §1.3. p. 208. 1g de tensioactif ou de mélange de tensioactifs est dissout dans une quantité de TMOS précisé par la suite. La concentration du tensioactif dans l'eau est fixée à 55%, l'eau étant acidifiée avec une solution d'acide chlorhydrique 12 M (pH 1,3). La distillation à l'aide d'un évaporateur rotatif se fait d'une façon progressive, car les mélanges moussent considérablement sous l'effet du vide. Les ballons dans lesquels la synthèse est réalisée sont ensuite scellés et placés dans une étuve à 80°C pendant 70 heures. Pour éliminer le tensioactif, un lavage à l'éthanol, est effectué pendant 24 heures. Après séchage des matériaux, des analyses par SAXS et adsorption-désorption d'azote ont été réalisées.

Dans un premier temps la quantité de TMOS a été optimisée pour le mélange P10/F90. La masse du TMOS ajoutée a varié entre 1 et 2 g. En comparaison avec les diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus, soit avec le P123, soit avec le $R^F_8(EO)_9$, ceux des matériaux préparés avec le mélange P10/F90 pour différentes quantités de TMOS présentent les deux raies (10) respectives des réseaux hexagonaux de P123 et de $R^F_8(EO)_9$ (Figure V-15A). La raie (10) du réseau hexagonal du P123 s'intensifie au fur et à mesure que la masse du TMOS augmente. Pour des masses en TMOS égales à 1,2 et 1,6 g, les spectres SAXS des matériaux montrent clairement la présence de deux réseaux poreux. En ce qui concerne les analyses d'adsorption-désorption d'azote, les isothermes des silices préparées avec une masse en TMOS égale à 1 et 1,2 g ne présentent qu'un seul saut de condensation capillaire (Figure V-15B). En effet, les distributions des diamètres de pores correspondantes présentent une taille de pore centrée sur 4 nm. Par contre, lorsque la masse de TMOS passe à 1,6 et 2 g, deux sauts de condensation capillaire sont présents sur les isothermes des matériaux et deux tailles de pores, à 2,5 et 8,5 nm, lesquels pores sont de plus en plus marqués lorsque la masse du TMOS atteint 2 g (Figure V-15B). Au regard des résultats obtenus, les quantités de TMOS de 1,6 et 2 g sont retenues pour la synthèse des silices mésoporeuses avec les mélanges P123/ $R^F_8(EO)_9$. Pour la suite une comparaison entre les matériaux, préparés avec une masse de 1,6 et 2 g en TMOS sera réalisée, pour les différentes proportions en P123/ $R^F_8(EO)_9$.

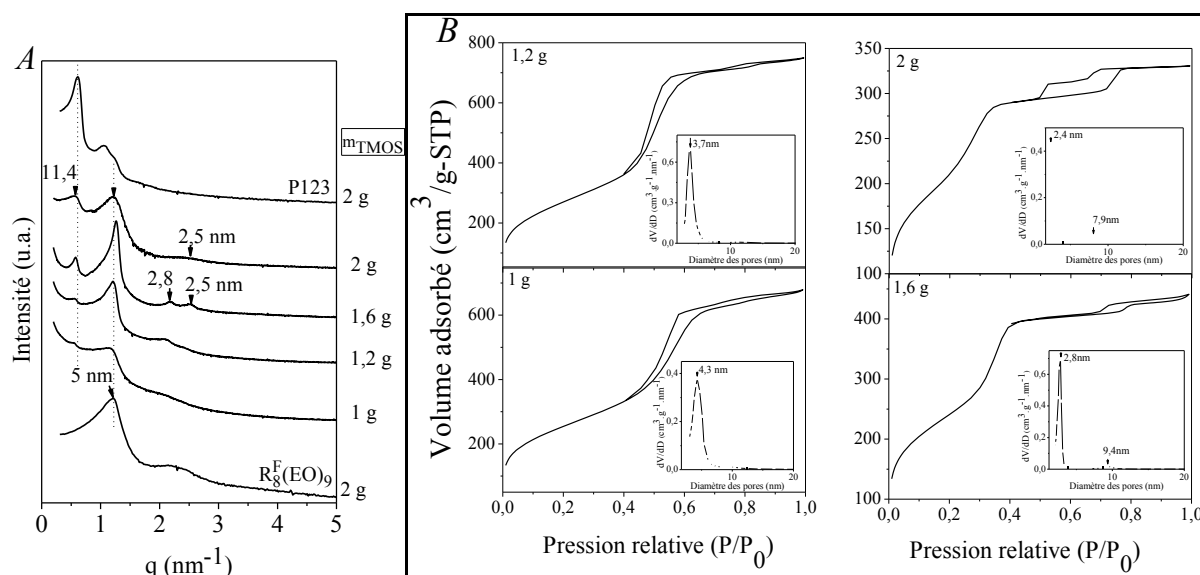


Figure V-15 – Diffractogrammes SAXS (A), isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux silicatés préparés avec P10/F90 pour différentes masses de TMOS.

Quelle que soit la quantité de silice ajoutée, 1,6 ou 2 g, les matériaux obtenus avec le $R_8^F(\text{EO})_9$ seul sont organisés selon une symétrie hexagonale avec une raie (10) située à 5,2 nm. Une raie supplémentaire à 11 nm apparaît lorsque le P123 est ajouté au $R_8^F(\text{EO})_9$ aux mélanges (Figure V-16). Cette raie est également présente sur le diffractogramme du matériau poreux préparé à partir du P123 seul (P100/F0). Cela signifie que deux réseaux poreux sont formés quand les mélanges P123/ $R_8^F(\text{EO})_9$ sont utilisés. Sur les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés avec une quantité de TMOS égale à 1,6 g (Figure V-16A), on remarque que le réseau correspondant au tensioactif fluoré est fortement atténué dès que le mélange atteint P20/F80. Par contre, en utilisant 2 g de TMOS on voit bien les raies caractéristiques du réseau formé par le $R_8^F(\text{EO})_9$ jusqu'à une composition égale à P50/F50 (Figure V-16B). Par conséquent, deux réseaux poreux sont nettement visibles quand les matériaux sont préparés avec des mélanges plutôt riches en tensioactif fluoré. Le phénomène persiste davantage lorsque la quantité de silice est plus importante. Ainsi l'ajout de silice favorise la coexistence des deux réseaux mésoporeux. Toutefois, on peut aussi se demander si 1,6 g de TMOS est suffisamment importante pour couvrir l'ensemble des deux réseaux.

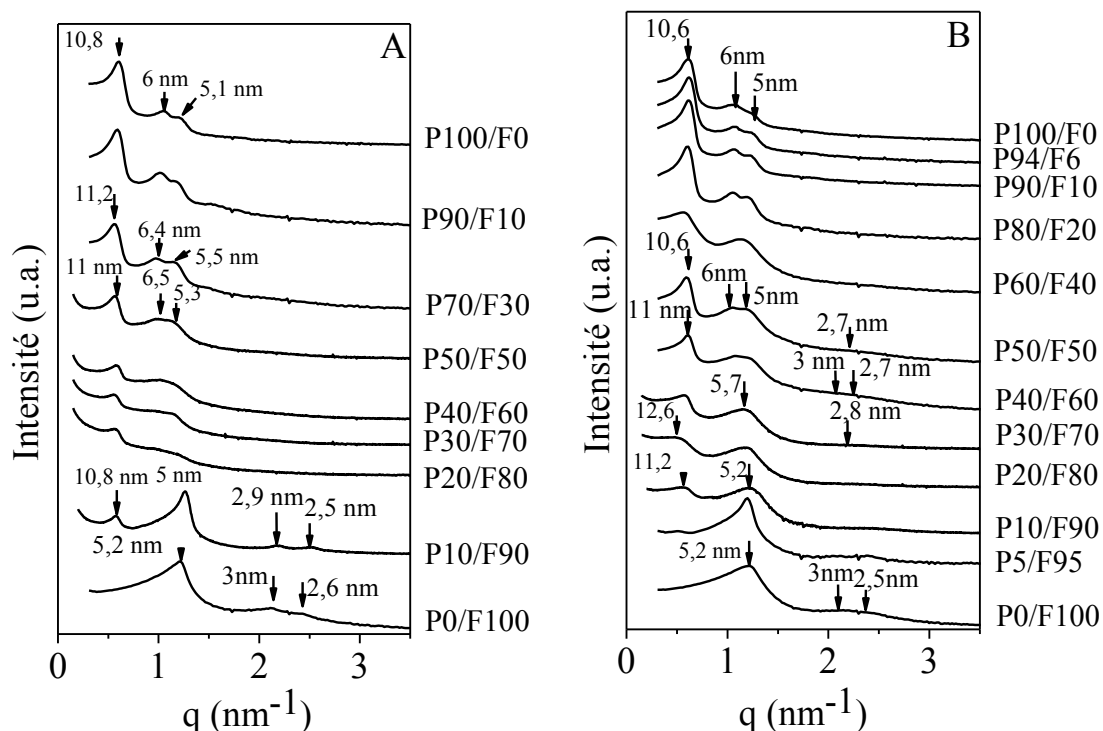


Figure V-16 – Diffractogrammes SAXS des silices obtenus par LCT avec différentes proportions de P123 et $R_8^F(EO)_9$, avec des quantités de TMOS de 1,6 g (A) et 2 g (B).

Les isothermes, obtenues par adsorption-désorption d'azote, des matériaux préparés avec une quantité de 1,6 et 2 g de TMOS, sont présentées respectivement sur la Figure V-17 et Figure V-18. Elles sont toutes caractéristiques des matériaux mésoporeux. L'isotherme du P0/F100 montre un seul saut de condensation capillaire et un seul diamètre des pores centré sur 3,2 nm avec 1,6 g et 3 nm pour 2 g de TMOS. Avec les mélanges compris entre P10/F90 et P70/F30, la présence de deux points d'inflexion sur les isothermes traduit l'existence assez marquée de deux tailles de pores. En augmentant la fraction du P123 dans le mélange on voit distinctement que le dV/dD , correspondant au diamètre des pores du réseau P123, augmente progressivement au dépend des pores de plus petites tailles (3 nm), pour les annuler avec le mélange P100/F0. On peut noter que pour les matériaux préparés avec le mélange P90/F10 à l'aide de 1,6 g ou 2 g de TMOS, l'isotherme présente un seul saut de condensation capillaire et les pores de 3 nm ne sont quasiment plus visibles, puisque le réseau « fluoré » est comme dilué, le système évolue vers la disparition de ce dernier. De façon générale les matériaux préparés avec 2 g de TMOS présentent des distributions de taille des pores plus étroites et des diamètres de pores légèrement plus petits (Figure V-18). L'ensemble des résultats obtenus montrent que deux réseaux poreux sont formés à partir des deux types de phase hexagonale H_1^P et H_1^F , mises en évidence sur le diagramme de phase (Figure V-12). L'évolution de la

surface spécifique des silices mésoporeuses (Figure V-19B) montre une diminution progressive de 950 jusqu'à 600 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 1,6 g de TMOS (Figure V-19A) et 900 à 650 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec 2 g de TMOS (Figure V-20A), en augmentant la fraction de P123 dans les mélanges. Cette diminution est probablement due à l'augmentation de la proportion des pores de plus grandes tailles.

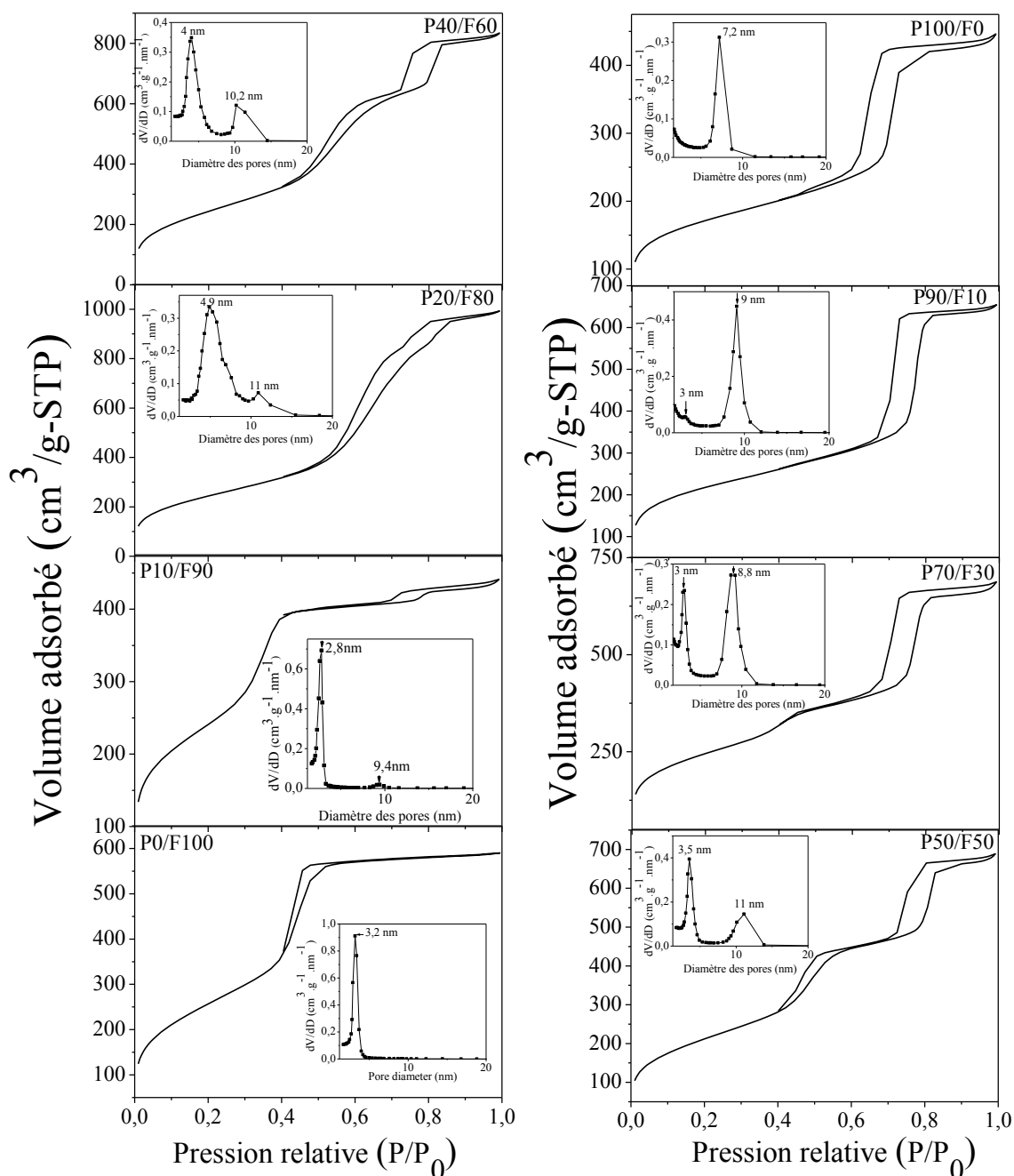


Figure V-17 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de la taille des pores des matériaux SiO_2 obtenus par LCT avec différents mélanges P123/ $\text{R}_8(\text{EO})_9$ et $m_{\text{TMOS}} = 1,6 \text{ g}$.

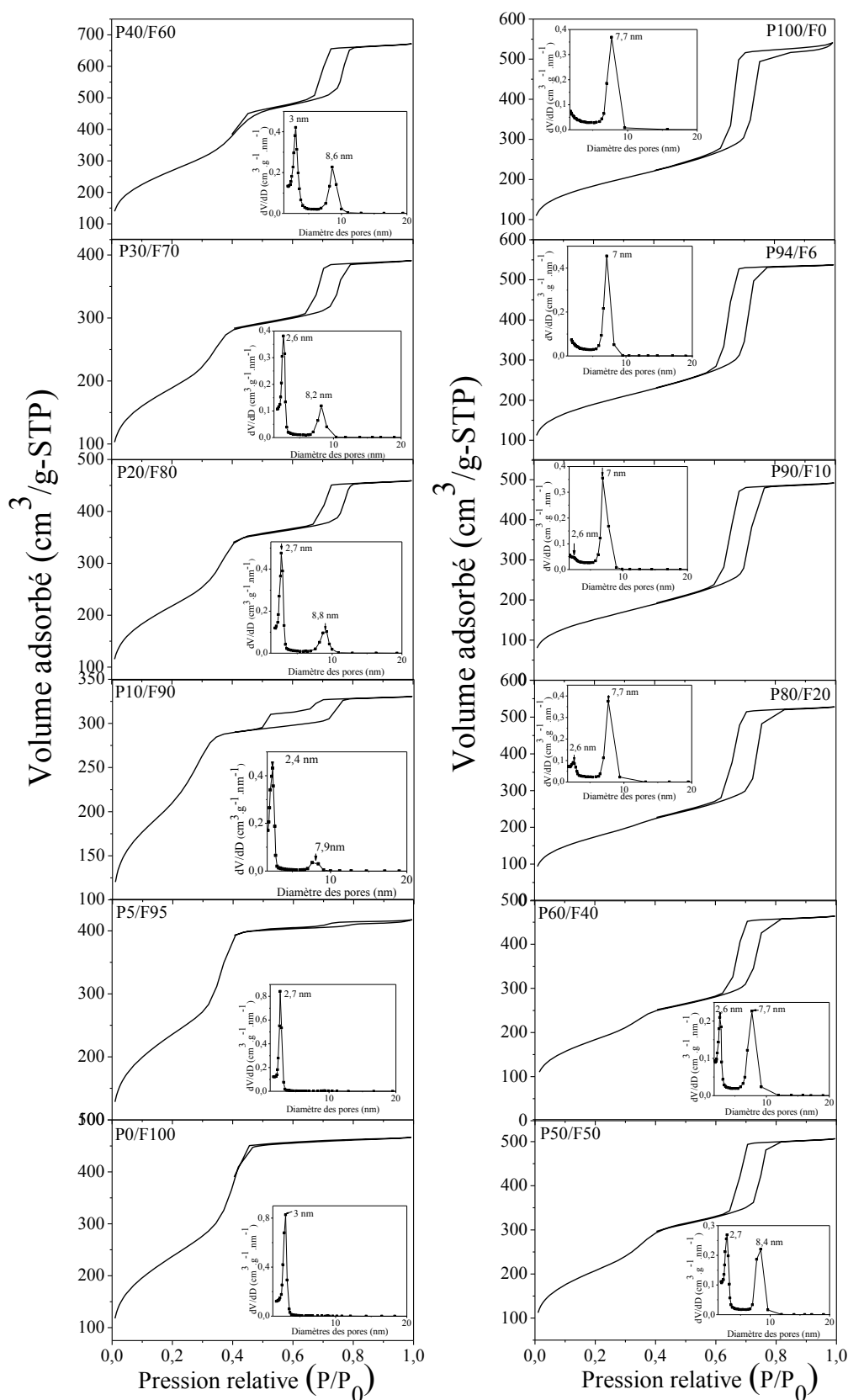


Figure V-18 – Isothermes d’adsorption-désorption d’azote et distributions de la taille des pores des matériaux SiO_2 obtenus par LCT pour $m_{\text{TMOs}} = 2$ g avec différentes proportions de P123 et R_8F_9 .

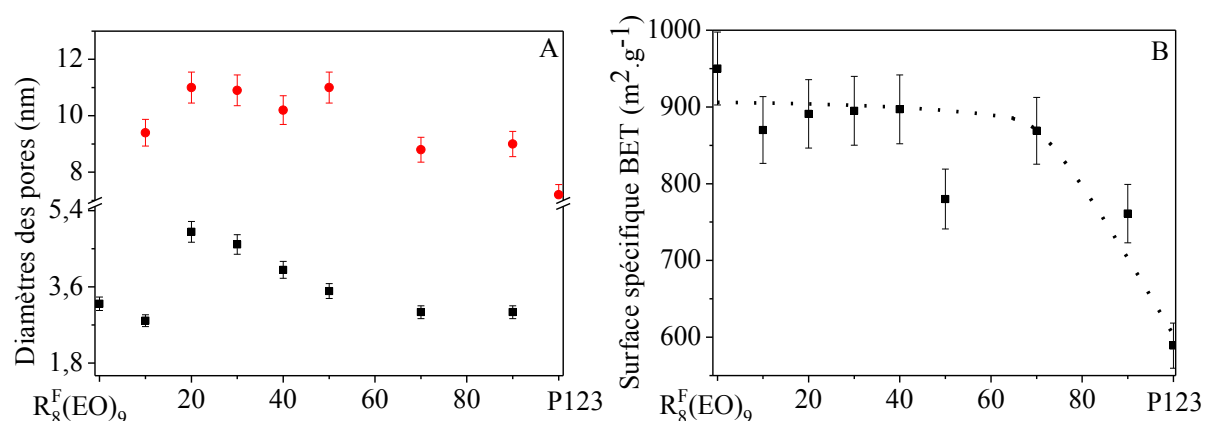


Figure V-19 – Evolution des diamètres des pores (A) et de la surface spécifique (B) des matériaux silicatés obtenus avec $m_{\text{TMOS}} = 1,6$ g à partir de différents mélanges P123/ $R_8(EO)_9$, selon le LCT.

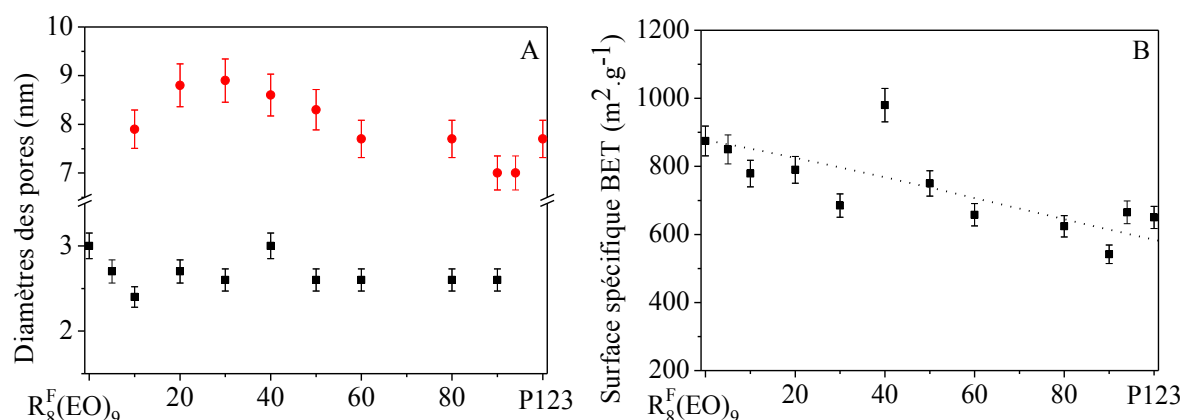


Figure V-20 – Evolution des diamètres des pores (A) et de la surface spécifique (B) des matériaux silicatés obtenus selon le LCT avec $m_{\text{TMOS}} = 2$ g à partir de différentes proportions de P123 et $R_8(EO)_9$.

Les diamètres des pores des matériaux silicatés obtenus par LCT peuvent être comparés avec le diamètre hydrophobe des cylindres des cristaux liquides. Les matériaux préparés avec 2 g de TMOS ont des tailles de pores de 3 et 8 nm environ et les diamètres hydrophobes des cylindres des phases hexagonales du $R_8(EO)_9$ et du P123 sont respectivement à 3,4 et 9,6 nm. Malgré une légère réduction due à la contraction du réseau lors de l'élimination du tensioactif par extraction à l'éthanol, la taille des pores correspond bien à la dimension du cœur hydrophobe des cylindres de la phase hexagonale. Etant donné que l'on a mis en évidence la coexistence de deux phases hexagonales en équilibre pour les mélanges contenant 55% d'eau (*cf.* diagramme de phase p. 214), il est donc justifié d'attribuer les deux réseaux de pores à

chacune des phases hexagonales, l'une riche en fluoré et l'autre riche en hydrogéné (H_1^F et H_1^P).

Les matériaux silicatés préparés par ailleurs au laboratoire, par la voie CTM à partir des solutions micellaires présentent une bimodalité de la taille des pores, lorsque les solutions sont riches en $R^F_8(EO)_9$ (proportion supérieure à 70%) et pour lesquelles deux types de micelles coexistent. En revanche, lorsque les solutions micellaires sont constituées d'un seul type de micelles mixtes, des matériaux avec un seul diamètre de pores sont obtenus. Dans le cas de la voie LCT, des cristaux liquides de structure hexagonale, du même couple de tensioactifs, ont été utilisés comme empreinte pour la synthèse de silices mésoporeuses. Ce système ne permet pas d'obtenir une phase cristal liquide qui serait constituée de deux types de phases hexagonales. Il existe bien deux phases hexagonales mais qui sont en équilibre pour former un système biphasique. Toutefois, les matériaux préparés avec ces systèmes permettent également d'obtenir des matériaux bimodaux qui correspondent à l'empreinte de chacune des phases hexagonales, l'une riche en fluoré et l'autre riche en hydrogéné.

3. Conclusion

Nous avons étudié deux systèmes à base d'amphiphile l'un couplant un composé non ionique fluoré ($R^F_8(EO)_9$) avec un composé hydrogéné ionique (CTABr) et l'autre un composé fluoré avec un copolymère bloc amphiphile hydrogéné (P123) pour préparer des matériaux bimodaux.

Dans l'eau le système CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ forme une phase micellaire mixte dont la structure des micelles n'a pas pu être précisée. La synthèse des matériaux silicatés à partir de ces solutions micellaires mixtes conduit à la préparation des silices avec une seule taille de pores. Toutefois la présence de deux réseaux hexagonaux de mésopores, dont les caractéristiques sont très proches sur les spectres SAXS n'exclut pas que des micropores coexistent avec des mésopores, puisque le réseau de pores du CTABr étant caractérisé par une microporosité. D'autre part, dans le domaine des cristaux liquides, un large domaine de phase hexagonale mixte est mis en évidence. Les silices mésoporeuses préparées à partir des phases hexagonales mixtes utilisées comme empreinte, ont aussi une seule taille de pores, mais deux réseaux poreux hexagonaux sont observés en SAXS. Pour conclure sur ce système, quelle que soit le mécanisme de synthèse, une seule taille de pores dans le domaine mésoporeux est

observée dans les silices. Il est probable qu'une bimodalité existe mais de type micro-mésopores.

Par contre, nous avons réussi à préparer des matériaux bimodaux à partir des phases hexagonales du système $R^F_8(EO)_9/P123$. L'étude du domaine de cristal liquide montre que deux phases mixtes existent mais qui sont très limitées en concentration. En mélangeant ces deux phases hexagonales, l'une très riche en fluoré H_1^F et l'autre très riche en hydrogéné H_1^P des systèmes biphasiques cinétiquement stables sont formés. Le SAXS montre distinctement la coexistence de ces deux phases hexagonales. L'utilisation de ces mélanges permet de synthétiser des matériaux silicatés qui possèdent deux réseaux poreux organisés dont les tailles de pores sont 3 et 8,5 nm. La répartition des petits et grands pores est proportionnelle à la quantité de $R^F_8(EO)_9$ et P123 dans le mélange.

4. Références bibliographiques

1. T. Brezesinski, C. Erpen, K. Iimura, and B. Smarsly, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1683–1690.
2. P. W. Dunne, A. M. Carnerup, A. Węgrzyn, S. Witkowski, and R. I. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13435–13445.
3. X. Wang, J. C. Yu, C. Ho, Y. Hou, and X. Fu, *Langmuir*, 2005, **21**, 2552–2559.
4. W. Wang, W. Shan, X. Yue, and H. Ru, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3462.
5. J. Lee, J. Kim, J. Kim, H. Jia, M. Il Kim, J. H. Kwak, S. Jin, A. Dohnalkova, H. G. Park, H. N. Chang, P. Wang, J. W. Grate, and T. Hyeon, *Small*, 2005, **1**, 744–53.
6. J.-H. Sun, Z. Shan, T. Maschmeyer, and M.-O. Coppens, *Langmuir*, 2003, **19**, 8395–8402.
7. J. Sun, Z. Shan, T. Maschmeyer, J. a. Moulijn, and M.-O. Coppens, *Chem. Commun.*, 2001, 2670–2671.
8. L. Chen, W.-H. Zhang, J. Xu, D. a. Tanner, and M. a. Morris, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **129**, 179–188.
9. S. Areva, C. Boissière, D. Grosso, T. Asakawa, C. Sanchez, and M. Lindén, *Chem. Commun. (Camb).*, 2004, 1630–1.
10. O. Sel, D. Kuang, M. Thommes, and B. Smarsly, 2006, 2311–2322.
11. K. Suzuki, K. Ikari, and H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 462–3.
12. J. Wei, Q. Yue, Z. Sun, Y. Deng, and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2012, **51**, 6149–6153.
13. M. Groenewolt, M. Antonietti, and S. Polarz, *Langmuir*, 2004, **20**, 7811–9.
14. R. Xing, H.-J. Lehmler, B. L. Knutson, and S. E. Rankin, *Langmuir*, 2009, **25**, 6486–92.
15. J. L. Blin, P. Lesieur, and M. J. Stébé, *Langmuir*, 2004, **20**, 491–498.
16. K. Shigeta, M. Suzuki, and H. Kunieda, *Prog. colloid Polym. Sci.*, 1997, **106**, 49–51.
17. V. K. Aswal, P. S. Goyal, H. Amenitsch, and S. Bernstorff, *Pramana- J. Phys.*, 2004, **63**, 333–338.
18. V. K. Aswal, *Bhabha At. Res. Cent. Newsl.*, 2001, 37–42.
19. F. Michaux, J.-L. Blin, J. Teixeira, and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 261–8.
20. K. Zimny, J. L. Blin, and M. J. Stébé, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **330**, 456–62.
21. K. Zimny, J. L. Blin, and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11285–11293.
22. A. May, M. J. Stébé, J. M. Gutiérrez, and J. L. Blin, *Langmuir*, 2011, **27**, 14000–4.

Conclusion générale

Conclusion générale

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse et à la caractérisation des oxydes de titane mésoporeux. La synthèse des TiO_2 mésostructurés a été réalisée par *soft templating* avec une méthode combinant les mécanismes LCT et EISA, en utilisant des phases hexagonales, comme empreinte. Des mésophases hybrides organique-inorganique (P123- TiO_2) ont été ainsi préparées et des matériaux mésoporeux ont été obtenus suite à l'élimination du P123. Cette dernière étape a été effectuée par plusieurs méthodes. L'induction flash (IF), l'extraction à l'eau à différentes températures et des combinaisons solvant-méthode thermique, telles que l'extraction à l'éthanol suivie d'une calcination et l'extraction à l'eau suivie d'une calcination au four ou par IF, ont été testées. Nous avons montré que l'extraction à l'eau est une méthode efficace, douce et rapide pour éliminer le P123 et de plus permet la nucléation de la phase anatase du TiO_2 . La combinaison extraction à l'eau à température ambiante-IF à 460°C est la méthode la plus rapide et en même temps la plus efficace pour éliminer le P123. Les oxydes de titane mésoporeux ainsi obtenus ont une activité photocatalytique améliorée par rapport à celle de l'anatase commerciale. Nous avons aussi montré que dans le cas de mésophase de silice il est impossible d'extraire le P123 avec l'eau, quelle que soit la température du traitement. Cette différence de comportement est associée à la nature des interactions du P123 avec la charpente silicatée qui sont plus fortes qu'avec celles de l'oxyde de titane. Les oxydes de titane mésoporeux, amorphes ou semi-cristallins, résistent au plus 1 heure dans l'eau à 120°C. La cristallisation de TiO_2 en anatase au cours de l'immersion dans l'eau induit un effondrement de l'organisation hexagonale des pores et des matériaux de type vermiforme sont obtenus.

Dans un second temps, l'incorporation de zinc et de tungstène dans la matrice de TiO_2 a été effectuée dans le but de diminuer l'énergie bandgap des matériaux d'oxyde de titane mésoporeux et d'améliorer leur activité photocatalytique dans le domaine de l'UV-Vis. L'élément zinc a été introduit selon deux méthodes : la co-condensation et le broyage mécanique. En utilisant la co-condensation, deux sources de zinc ont été employées, le nitrate de zinc et l'acétate de zinc. Du point de vue structural, l'introduction du Zn par co-condensation affecte l'organisation des mésopores pour les teneurs en zinc qui dépasse 7% mol, quelle que soit la source de zinc utilisée. La présence du zinc dans la matrice TiO_2

favorise la transition de phase anatase-rutile. Les analyses XPS ont montré que l'état d'oxydation et l'environnement de l'élément zinc dépendent du précurseur. En utilisant l'acétate de zinc des liaisons Ti-O-Zn sont formées à la surface des TiO₂-Zn mésoporeux, tandis que l'emploi du nitrate de zinc donne lieu à des particules de ZnO qui restent petites, mal cristallisées et réparties à la surface. Le broyage mécanique d'une source de zinc a été aussi effectué en présence des mésophases hybrides TiO₂ ou des TiO₂ mésoporeux. Dans les deux cas, la présence du zinc dans le TiO₂ diminue la contraction du réseau poreux après l'étape de calcination. Dans les TiO₂ mésoporeux obtenus par broyage d'une source de zinc avec la mésophase hybride, des liaisons entre le zinc et le chlore, lequel provient du milieu de synthèse, sont observées même après calcination à 460°C. Dans ces matériaux, le zinc se trouve sous forme Zn²⁺ en formant des liaisons Ti-O-Zn, et Zn(0), qui sont réparties de façon homogène à la surface de TiO₂. Par contre, lorsque le broyage est réalisé en présence du TiO₂ mésoporeux, les traces de chlore deviennent négligeables dans les échantillons calcinés et le Zn se trouve sous forme ZnO et Zn(0) à la surface du TiO₂ mésoporeux. Dans ce dernier cas, la répartition du zinc à la surface est hétérogène et des agrégats de ZnO sont détectés par cartographie EDX.

Les TiO₂-Zn mésoporeux obtenus par co-condensation présentent une énergie bandgap réduite par rapport à celle du TiO₂ mésoporeux (3 eV). Par contre, leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de MeO sous UV n'est pas améliorée par rapport à celle du TiO₂ mésoporeux, car la taille des cristallites d'anatase est trop petite. Le broyage mécanique avec une source de zinc a été effectué pour une teneur importante en zinc (20% mol). La présence de grosses particules de ZnO à la surface du TiO₂ mésoporeux a pour conséquence d'améliorer l'activité photocatalytique des oxydes mixtes, par rapport aux matériaux préparés de la même manière. En revanche, cette activité n'est pas améliorée par rapport à celle du TiO₂ car la forte teneur en zinc augmente la recombinaison des paires e⁻/h⁺. Il sera donc intéressant de tester le broyage mécanique du TiO₂ mésoporeux en présence d'une quantité moins importante de zinc.

Des oxydes mixtes TiO₂-WO₃ ont été également synthétisés par co-condensation, dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique des TiO₂ mésoporeux. Les analyses DRX, Raman et MET de ces échantillons ont montré la formation de WO₃ orthorhombique en présence du réseau mésoporeux de TiO₂. La présence de WO₃ orthorhombiques à la surface de TiO₂ diminue l'énergie bandgap des matériaux et dans le même temps une inhibition de l'activité

photocatalytique des oxydes mixtes a été notée, car l'activité de WO_3 orthorhombique dans le domaine UV est médiocre.

Nous pouvons conclure que l'amélioration de l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane dépend à la fois du choix du semi-conducteur incorporé, de la concentration et de la méthode d'incorporation du semi-conducteur choisi.

La dernière partie de cette thèse a consisté à mettre au point des matériaux comportant une double mésoporosité à partir de deux systèmes mixtes de tensioactifs. Le premier est constitué d'un tensioactif cationique hydrogéné (CTABr) et d'un autre non ionique fluoré ($\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$). La détermination du diagramme de phases de ce système dans l'eau a mis en évidence l'existence d'un domaine micellaire qui s'étend jusqu'à 40% en tensioactif dans l'eau et d'un domaine de cristal liquide de type hexagonal entre 50 et 65% de tensioactif dans l'eau. Les analyses SAXS des solutions micellaires mixtes montrent que ces solutions sont constituées, soit de deux types de micelles dont la structure est différente des micelles pures, soit de véritables micelles mixtes. L'exploitation du domaine des cristaux liquides hexagonaux révèle qu'un seul réseau hexagonal est présent, quelle que soit la proportion du mélange CTABr/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$. Les matériaux silicatés préparés, soit à partir des solutions micellaires, soit à partir des cristaux liquides de ce système présentent des isothermes de sorption d'azote avec un seul saut de condensation capillaire et une seule taille de pores. Cette taille diminue avec l'augmentation de la proportion du CTABr dans le mélange et une augmentation de la surface spécifique des silices mésoporeuses est constatée.

Le deuxième système est le P123/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ et le domaine de la phase hexagonale a été investi pour préparer des matériaux bimodaux silicatés. L'étude de la zone hexagonale du système mixte par SAXS montre qu'il existe deux phases hexagonales mixtes très restreintes en concentration, l'une très riche en hydrogéné (H_1^{P}) et l'autre très riche en fluoré (H_1^{F}). Dans le reste du domaine ces deux phases hexagonales (H_1^{P} et H_1^{F}) coexistent et forment un système biphasique en équilibre. Les matériaux préparés par voie transcriptif à partir des phases hexagonales comportent une bimodalité et les tailles de pores sont 3 et 8,5 nm et correspondent respectivement à l'empreinte de la phase fluorée et hydrogénée.

Perspectives

Perspectives

Les tensioactifs fluorés ont un caractère plus hydrophobe et les interactions entre les chaînes fluorées sont plus faibles que leurs homologues hydrogénés. Ces propriétés sont mises à profit par un nombre de chercheurs dans le but de pouvoir augmenter les tailles des pores des films mésostructurés en utilisant des agents gonflants pouvant s'intercaler entre les chaînes fluorées hydrophobes. Récemment, Ghosh *et al.*^{1,2} ont utilisé des tensioactifs fluoré et hydrogéné, pour synthétiser des films silicatés minces avec le mécanisme EISA et par *dip-coating*. Lors de la préparation les mésophases hybrides silicatées déposées sous forme de films minces sur des substrats en silice ont été traités sous CO₂ supercritique (sc-CO₂), lequel est obtenu à une température de 31°C et sous une pression de 72 bar¹. Les diamètres des pores des films synthétisés avec les tensioactifs fluorés ont été gonflés suite au traitement avec le sc-CO₂, tandis que ceux des films préparés avec le tensioactif hydrogéné n'ont pas changé.

En se basant sur ces résultats, nous avons utilisé des mélanges de tensioactifs fluoré et hydrogéné à partir du système mixte CTABr/R^F₈(EO)₉ pour préparer des films minces silicatés. Ce travail a été réalisé au Laboratoire Physique des Etats Condensés (LPEC) à l'Université du Maine (Le Mans). La préparation est effectuée par voie sol-gel, selon la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation de solvants (EISA). La synthèse à partir du système mixte a été réalisée en trois étapes : (i) hydrolyse du précurseur inorganique de silice en solution aqueuse à un pH proche de 2, qui correspond au pH du point isoélectrique de la silice, (ii) ajout de la solution de silice à la solution micellaire diluée dans un solvant volatil, ici l'éthanol, (iii) vieillissement de la solution avant dépôt par *dip-coating*.

*Dans le protocole: la solution du précurseur de silice est constituée de 5,2 g de TEOS, 3,45 g d'éthanol et 0,55 g d'une solution acide à 0,0027 M (pH=2,57). Après vieillissement pendant une heure à température ambiante sous agitation, à cette solution est ajoutée la solution micellaire vieillie pendant un temps qui a été optimisé. La solution micellaire est constituée d'une quantité du tensioactif (CTABr/R^F₈(EO)₉) qui est dissout dans 20 g d'éthanol et 1,8 g d'une solution acide à 0,055 M (pH=1,26). La concentration massique du tensioactif dans l'eau est de 62,5%. La composition molaire de la solution finale est la suivante : TEOS : 1 TA : 0,1; EtOH : 20 ; H₂O : 3,6 ; HCl : 2,5.10⁻³. Le dépôt des films minces est réalisé par *dip-coating* sur des substrats de silicium, avec une vitesse de 14 cm.min⁻¹ et une humidité relative de 50% ajustée à l'aide d'un flux d'argon.*

Le temps de vieillissement des solutions avant dépôt a été optimisé pour chaque mélange.

En général, la structure des films mésoporeux à l'échelle nanoscopique peut être déterminée par la méthode GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering*) ou diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante. Les expériences GISAXS se font en réflexion et les résultats sont obtenus en trois dimensions. La technique GISAXS consiste à éclairer un matériau fixe d'un faisceau de rayons X sous une faible incidence et d'observer la diffusion en réflexion dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence. Dans le cas des films mésostructurés, les structures obtenues sont souvent distordues et contractées dans la direction perpendiculaire au substrat. Des structures 2D hexagonales ($p6m$) ou 3D hexagonales ($P63/mmc$) sont couramment obtenues. Les structures 2D sont indexées selon une maille rectangulaire centrée de symétrie cm , dans laquelle les cylindriques de tensioactif sont empilées selon un arrangement hexagonal et alignés parallèlement au substrat, tandis que les structures 3D ($P63/mmc$) sont indexées dans l'espace tridimensionnel. Si les domaines d'organisation sont limités et orientés aléatoirement, le diagramme de diffusion présentera des oscillations dans toutes les directions, donnant lieu à un demi-cercle de diffusion et dans ce cas la structure est vermiciforme³.

Dans notre étude, les films hybrides préparés à partir du système mixte H90/F10 après vieillissement pendant 1 jour présentent une structure vermiciforme, tandis que lorsque le temps de vieillissement est prolongé jusqu'à 5 jours des domaines de structure 2D hexagonale apparaissent (Figure 21A). Contrairement, les films hybrides préparés avec H80/F20 vieillis pendant 1 jour donnent un cliché caractéristique d'une structure 2D hexagonale, par contre après 5 jours de vieillissement le dépôt des films donne lieu à une structure vermiciforme (Figure 21B). Pour une composition H50/F50, un dépôt après 3 jours de vieillissement, donne des films hybrides organisés selon une structure 2D hexagonale (Figure 22). Ces films analysés en GISAXS présentent deux réseaux, analogues aux spectres SAXS des poudres mésoporeuses préparées avec le même système. Il sera intéressant de refaire cette expérience et étudier ce système d'une manière plus profonde afin de comprendre le mode d'arrangement des micelles en deux réseaux. Lorsque le temps de vieillissement passe à 4 jours, les deux réseaux disparaissent et un seul réseau hexagonal 2D est présent sur le cliché GIXAS (Figure 22). Dans le cas du $R_8^F(EO)_9$ les films hybrides présentent des clichés GISAXS avec une organisation hexagonale pour un vieillissement pendant 1 jour, tandis que la meilleure organisation des films hybrides préparés strictement avec le CTABr est obtenue après un vieillissement de 4 jours (Figure 23). Les différentes phases des films préparés avec le

système mixte sont représentées sur le diagramme de la Figure 24 en fonction du temps de vieillissement et de la proportion de deux tensioactifs. Nous remarquons qu'en ajoutant de façon limitée du $R^F_8(EO)_9$ au CTABr une structure vermiforme est obtenue après 1 jour de vieillissement. En augmentant la proportion de tensioactif fluoré phase hexagonale 2D est tout d'abord préparée. Lorsque le tensioactif fluoré est majoritaire, le film est organisé selon une structure 2D hexagonale. Une phase lamellaire est mise en évidence dans le domaine riche en fluoré à condition que le temps de vieillissement soit inférieur à un jour.

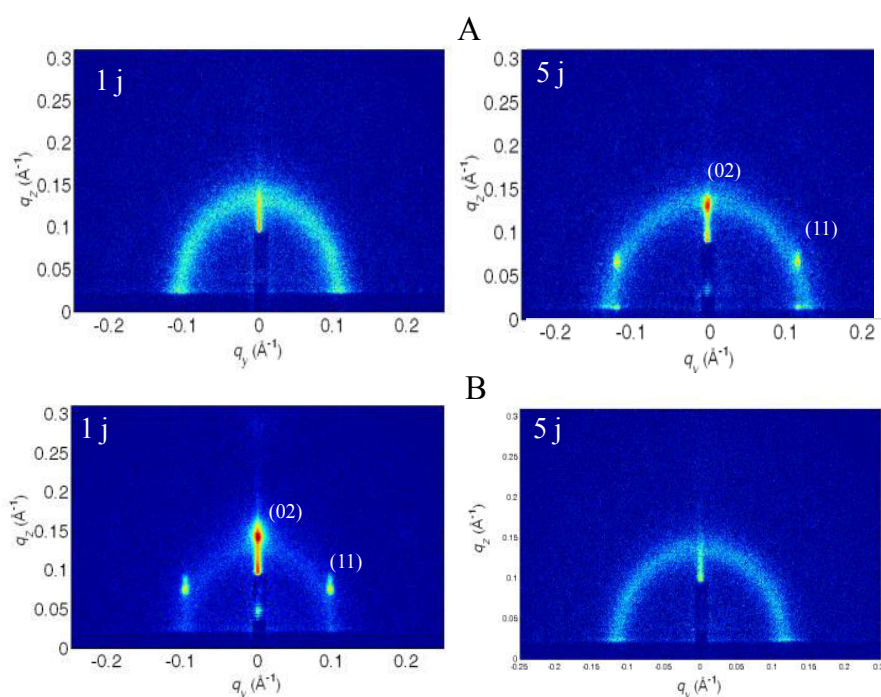


Figure 21 – Clichés GISAXS des films hybrides préparés avec les mélanges CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ H90/F10 (A) et H80/F20 (B) après un vieillissement des solutions pendant 1 et 5 jours.

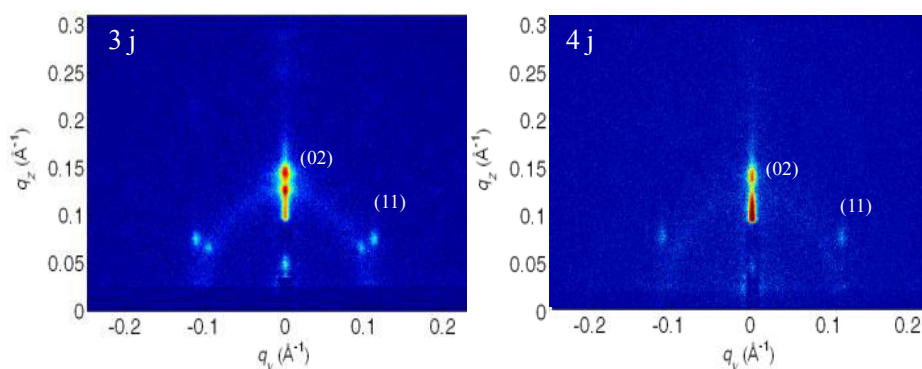


Figure 22 – Clichés GISAXS des films hybrides préparés avec un mélange CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ H50/F50 après un vieillissement des solutions pendant 3 et 4 jours.

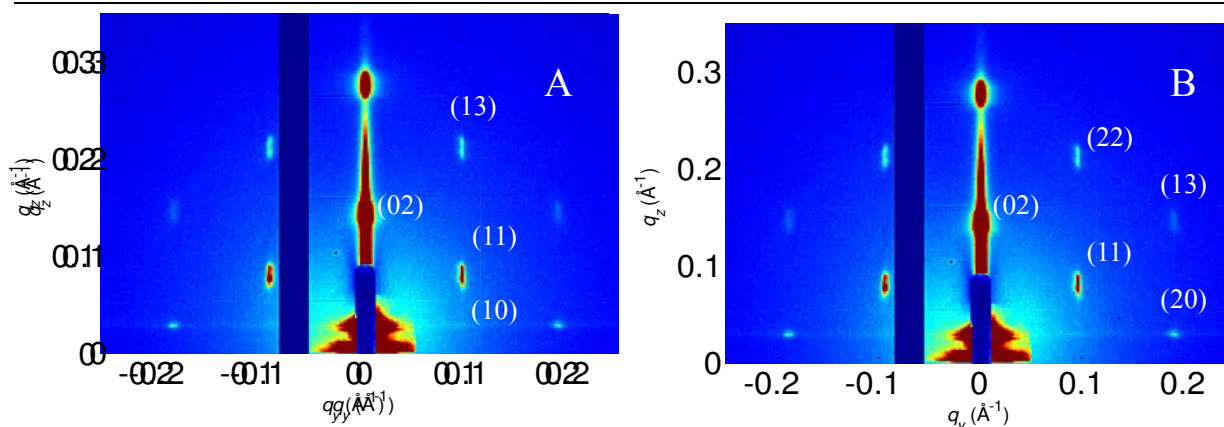


Figure 23 – Clichés GISAXS de films hybrides préparés avec CTABr (A) et $R^F_8(EO)_9$ (B).

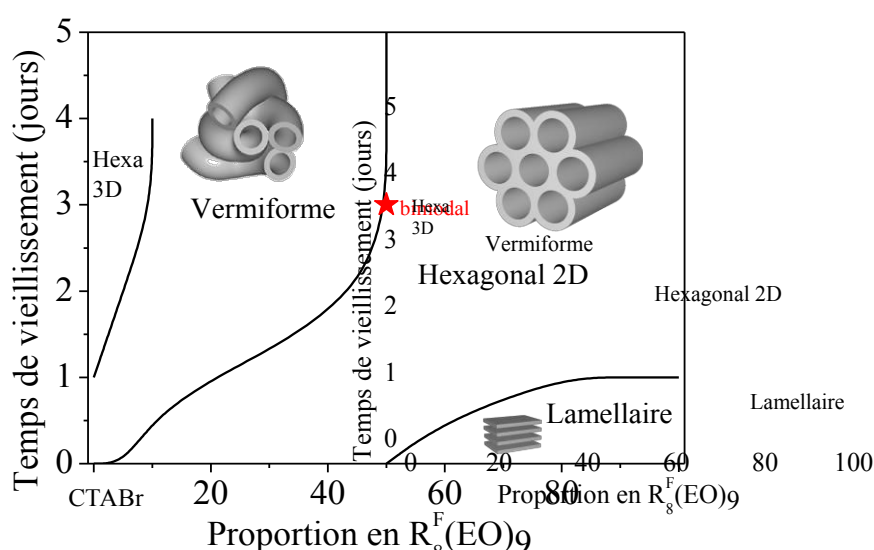


Figure 24 – Représentation des différentes phases observées par GISAXS des films hybrides préparés avec différentes proportions de CTABr/ $R^F_8(EO)_9$ et pour des temps de vieillissement des solutions variant entre 5 minutes et 5 jours.

Le traitement des films hybrides sous $sc\text{-CO}_2$, a été réalisé par Elvia Chavez au centre European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. La pression du $sc\text{-CO}_2$ est appliquée jusqu'à 100 bar à 25°C et la dépressurisation est effectuée pendant 1 h.

Pour les films hybrides préparés avec le $R^F_8(EO)_9$, une variation de la position et de l'intensité de pic de Bragg ont été observées par des mesures de réflectivité des rayons X *in situ* en fonction de la pression de $sc\text{-CO}_2$. A une pression inférieure à 50 bar, une petite augmentation de la distance de Bragg d_{01} est enregistrée, en examinant le déplacement de q_z vers des valeurs plus faibles (Figure 25A). Ce résultat suggère que le CO_2 pénètre dans les cristaux liquides provoquant une légère expansion de la structure. Toutefois, lorsque la pression devient supérieure à 50 bar, on observe tout d'abord une augmentation de l'intensité du pic de Bragg (Figure 25B). Selon la théorie de la diffusion, l'intensité est directement

proportionnelle à la variation de densité électronique entre deux milieux diffusants $I = (\rho_{mur}^{e-} - \rho_{pore}^{e-})^2$. Par conséquent, une augmentation de l'intensité du pic de Bragg en fonction de la pression de sc-CO₂ peut être associée à la dissolution progressive de R^F₈(EO)₉.

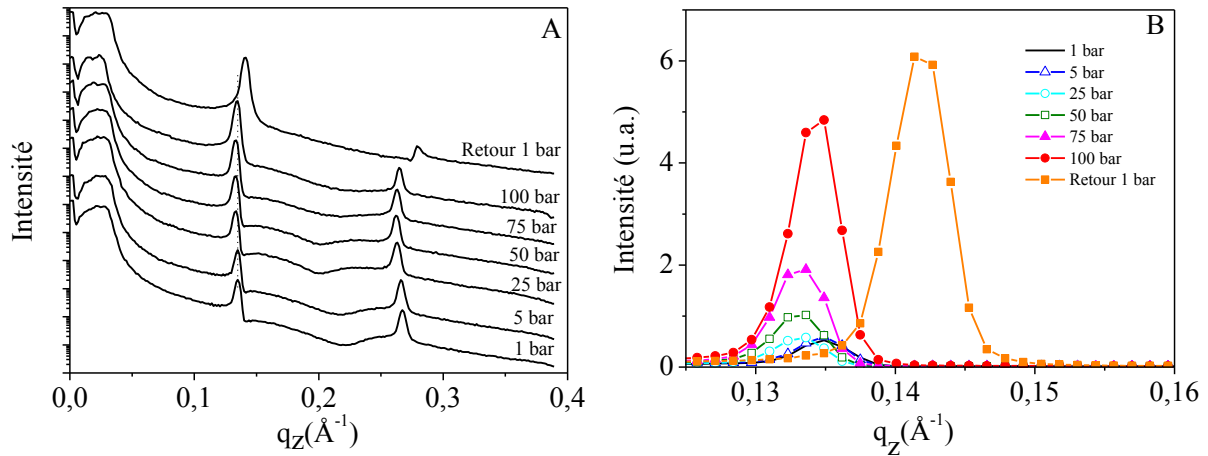


Figure 25 – Evolution des spectres de réflectivité des rayons X *in situ* (A) et l'intensité du pic de Bragg (B) en fonction de l'augmentation de la pression du sc-CO₂ dans la cellule contenant les films hybrides préparés avec R^F₈(EO)₉.

Pour ce qui concerne les films silicatés hybrides préparés avec le CTABr, les spectres de réflectivité enregistrés *in situ* sous sc-CO₂ lors du traitement sont représentés en fonction de l'augmentation de la pression sur la Figure 26. Une légère augmentation de la distance de Bragg est enregistrée lorsque la pression du sc-CO₂ dans la cellule contenant les films hybrides est augmentée.

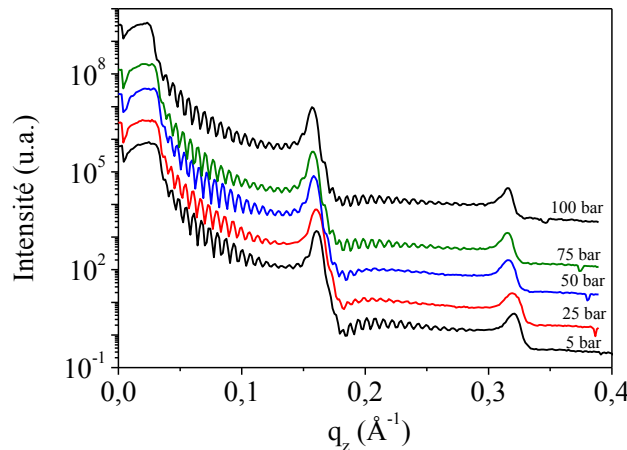


Figure 26 – Evolution des spectres de réflectivité des rayons X *in-situ* en fonction de l'augmentation de la pression du sc-CO₂ dans la cellule contenant les films hybrides préparés avec CTABr.

Pour la suite il serait intéressant d'enregistrer la courbe de réflectivité après dépressurisation de la cellule pour les films hybrides préparés avec le CTABr seul. Cela permettra d'observer éventuellement un comportement différent de celui des films préparés avec le R^F₈(EO)₉ seul.

En plus, il serait utile de poursuivre l'étude en traitant des films préparés avec les systèmes mixtes CTABr/R^F₈(EO)₉ sous sc-CO₂, pour espérer obtenir des films avec deux tailles de pores, dont une taille pourrait varier en fonction de la pression de sc-CO₂.

Références bibliographiques

1. K. Ghosh, S. M. Vyas, H.-J. Lehmler, S. E. Rankin, and B. L. Knutson, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 363–70.
2. K. Ghosh, H.-J. Lehmler, S. E. Rankin, and B. L. Knutson, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **367**, 183–92.
3. S. Dourdain, Ecole doctorale de l'Université du Maine, Le Mans., 2006.

Annexes

Annexes

1. Traitement des mésophases hybrides SiO_2 dans l'eau

L'étude de l'effet du traitement des mésophases hybrides de SiO_2 dans l'eau a été réalisée. Les SiO_2 synthétisés selon le mécanisme LCT ont été préparés au laboratoire, selon la procédure décrite dans le Chapitre II, p. 60.

1.1. Organisation des SiO_2 traités dans l'eau à différentes températures

L'immersion de la mésophase hybride SiO_2 , à température ambiante pendant 15 minutes, donne un matériau dont le diffractogramme SAXS présente trois réflexions à 11 ; 6,5 et 5,5 nm (Figure 27). Le paramètre de maille diminue de 13,4 à 12,7 nm quand on passe de la mésophase hybride au matériau mésoporeux. La contraction du réseau est donc limitée à 5,5 %. Après 32 heures de traitement dans l'eau à température ambiante seul la première raie est toujours présente pour un paramètre de maille de 12,1 nm.

En remarquant la dégradation des spectres SAXS suite au traitement des SiO_2 à température ambiante pendant 32 heures, les traitements des matériaux silicatés dans l'eau à 80 et 100°C a été effectuée sur des matériaux qui ont subi un traitement hydrothermal à 80°C pendant 48 heures. Dans le cas des mésophases SiO_2 , traitées hydrothermalement, les réflexions (100), (110) et (200) sont détectées à 10,6, 6,2 et 5,4 nm. L'immersion de ces mésophases dans l'eau à 80 et 100°C induit un léger déplacement de la première raie, de 10,6 à 11 nm, dès les premières 15 minutes. Dans ce cas la contraction de réseau est négligeable. En fonction du temps d'immersion et jusqu'à 24 heures, les spectres ne sont pas modifiés. En comparant les diffractogrammes SAXS des SiO_2 traités dans l'eau à différentes températures, nous constatons que l'organisation des mésopores est maintenue. Par conséquent, l'absence des raies secondaires sur les spectres des matériaux immergés dans l'eau à température ambiante pendant plus que 24 heures peut être due à un problème de contraste, c.-à-d. la variation de densité électronique entre la matière organique et la silice est faible.

Des analyses d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur ces silices. Les échantillons traités à température ambiante, tout comme la mésophase hybride SiO_2 , ne montrent aucune isotherme d'adsorption. Ces échantillons ne sont donc pas poreux, le P123 est resté dans les pores. Ceux traités dans l'eau à 80 et 100°C ont des isothermes de type IV,

et les distributions des diamètres de pores des matériaux immergés pendant 1, 2, 8 et 24 heures sont présentées sur la Figure 28. Les valeurs de la surface spécifique, du volume et du diamètre des pores de ces matériaux sont rassemblées dans le Tableau 3.

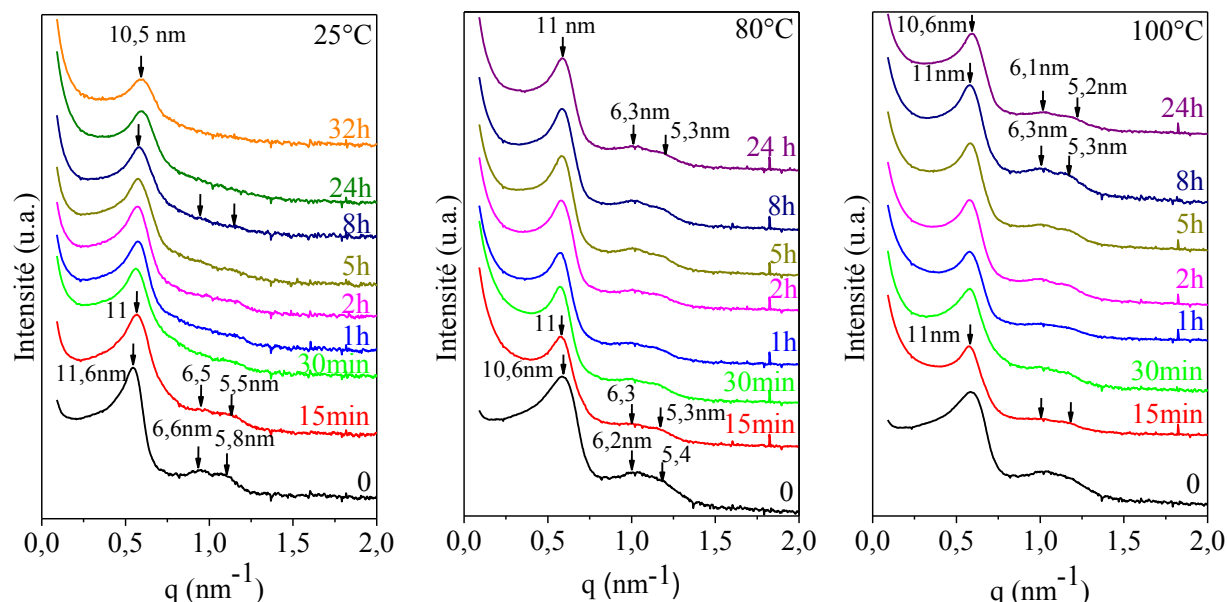


Figure 27– Diffractogrammes SAXS des matériaux SiO₂ traités dans l'eau à température ambiante, 80 et 100°C en fonction du temps.

La surface spécifique et le volume poreux des matériaux augmentent dans les 5 premières heures d'immersion dans l'eau à 80 et 100°C. Au-delà de 5 heures d'immersion la surface spécifique et le volume poreux atteignent un plateau ($\sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivement). Après 15 minutes d'immersion à 80°C, le diamètre des pores est de 6,9 nm, à 30 minutes elle passe à 7,5 nm et reste à peu près constante jusqu'à 24 heures. Dans le cas du traitement à 100°C cette taille est atteinte dès 30 minutes d'immersion.

Tableau 3– Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores obtenus par adsorption-désorption d'azote des SiO₂ traités dans l'eau à 80 et 100°C.

Temps d'immersion (h)	$S_{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
0,25	106	6,9	0,14
0,5	186	7,5	0,17
1	124	7,3	0,10
2	166	7,3	0,22
5	208	7,4	0,33
8	242	7,6	0,33
24	175	7,5	0,28

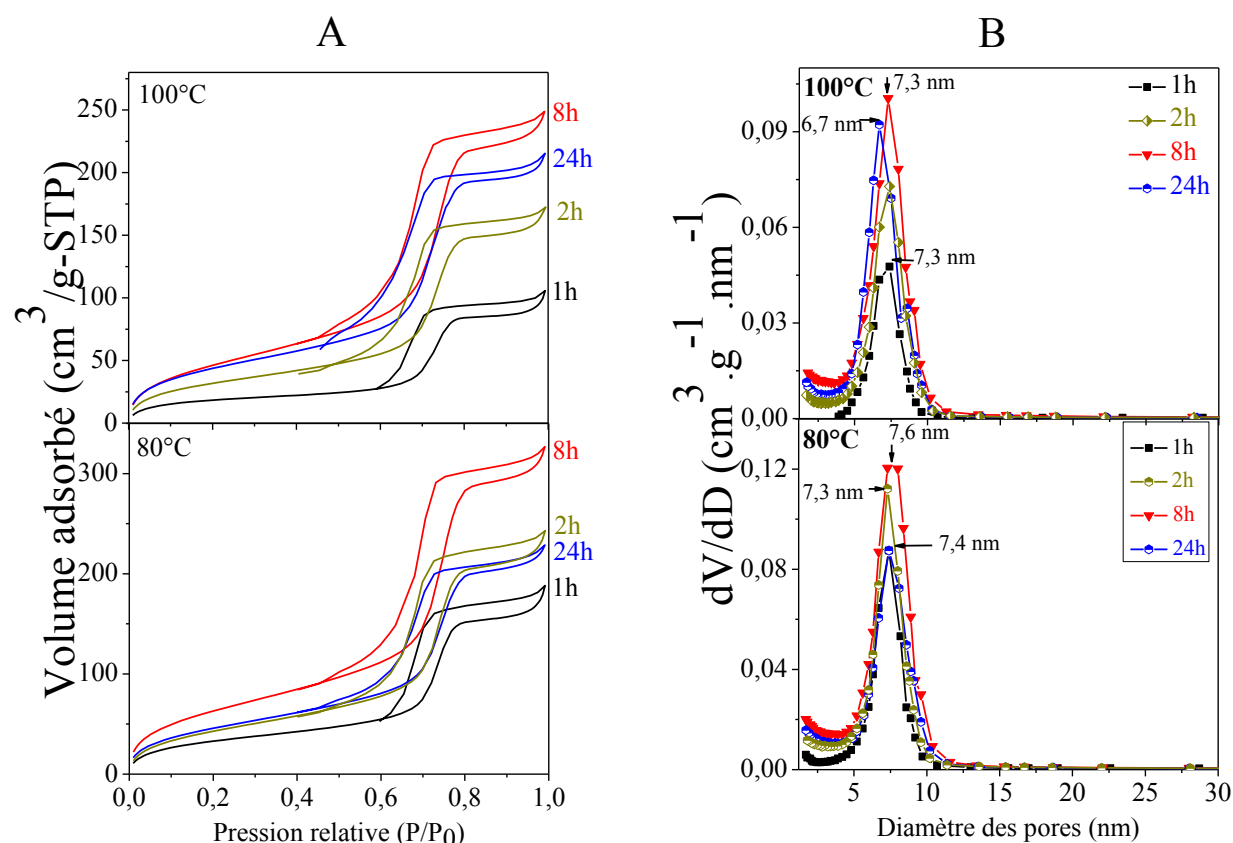


Figure 28 – Isothermes adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux SiO₂ traités dans l'eau à 80 et 100°C en fonction du temps.

1.2. Efficacité de traitement des mésophases SiO₂ dans l'eau

Pour pouvoir estimer le degré de libération des pores des silices après traitement hydrothermal la mésophase hybride SiO₂ a été extraite avec l'éthanol à l'aide d'un dispositif Soxhlet pendant 24 heures. Les propriétés structurales et texturales du matériau sont présentées sur la Figure 29. Le diffractogramme SAXS montre que le matériau SiO₂ présente une structure hexagonale. Le paramètre de maille est de 14,4 nm et la contraction du réseau par rapport à la mésophase hybride est estimée à 12% (Figure 29). L'isotherme de sorption d'azote de cet échantillon est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux et la distribution du diamètre des pores est étroite et centrée sur 8 nm. La surface spécifique est de 421 m²·g⁻¹ et le volume poreux de 0,6 cm³·g⁻¹. Ces valeurs sont 2 fois supérieures à celles obtenues après 24 heures d'immersion des SiO₂ dans l'eau à 80 et 100°C. Dans le cas du traitement dans l'eau, le diamètre des pores est inférieur à 8 nm.

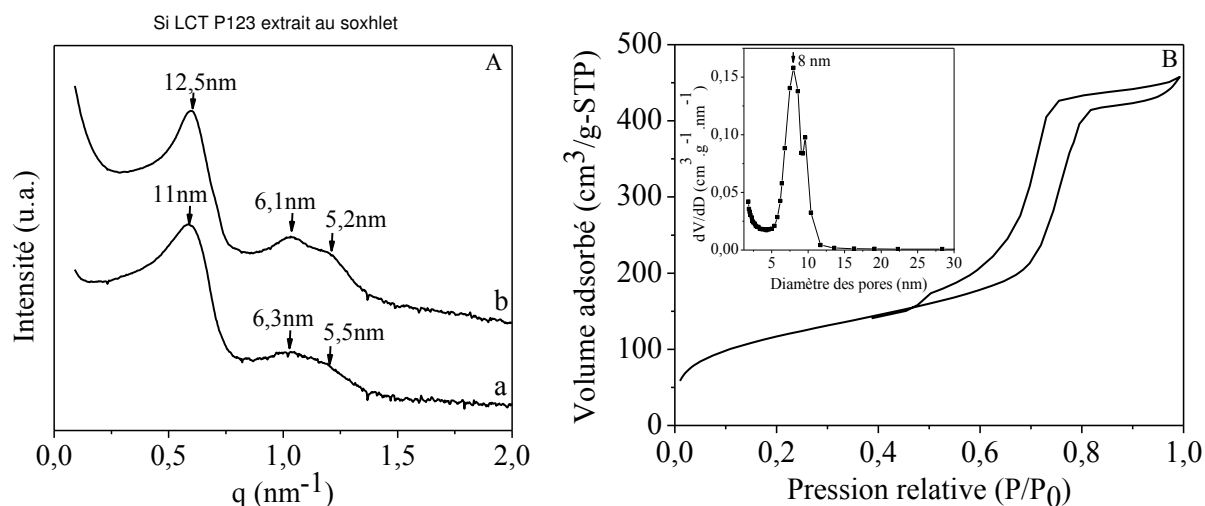


Figure 29 –Diffractogramme SAXS (A) de la mésophase (a) et du matériau SiO_2 extrait à l'éthanol pendant 24 h (b) ; isotherme adsorption-désorption d'azote et distribution du diamètre des pores (B) du matériau SiO_2 extrait à l'éthanol.

Des analyses par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont été effectuées. Les spectres obtenus (Figure 30) montrent que les bandes caractéristiques de l'élongation C-H sont présentes jusqu'à 32 heures de traitement à température ambiante et 24 heures de traitement à 80 et 100°C. Ce qui nous amène à conclure qu'une élimination partielle du P123 a bien lieu, quelles que soient la température et la durée du traitement, confirmant les résultats obtenus par adsorption-désorption d'azote. On peut donc conclure que le traitement des mésophases SiO_2 dans l'eau ne permet pas l'élimination de P123.

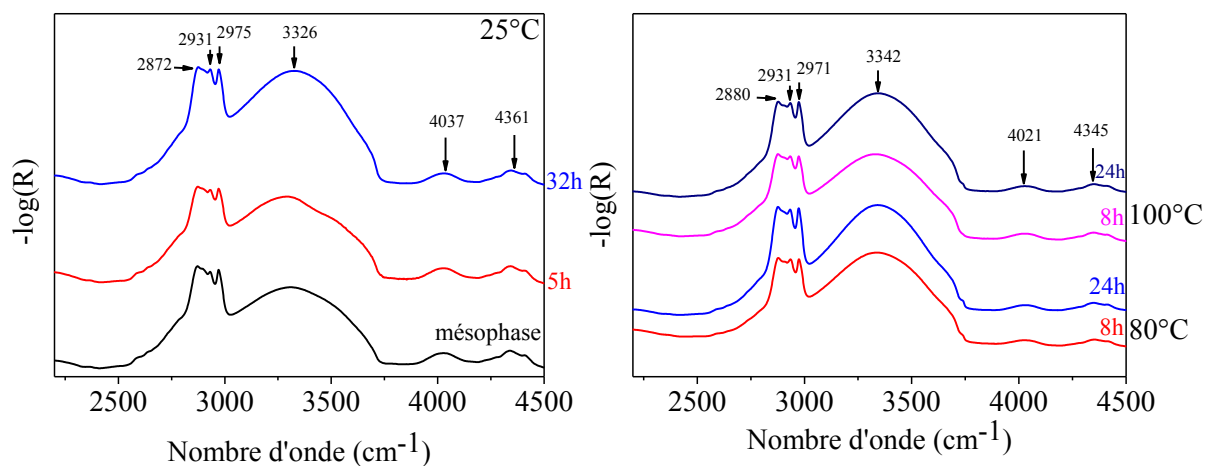
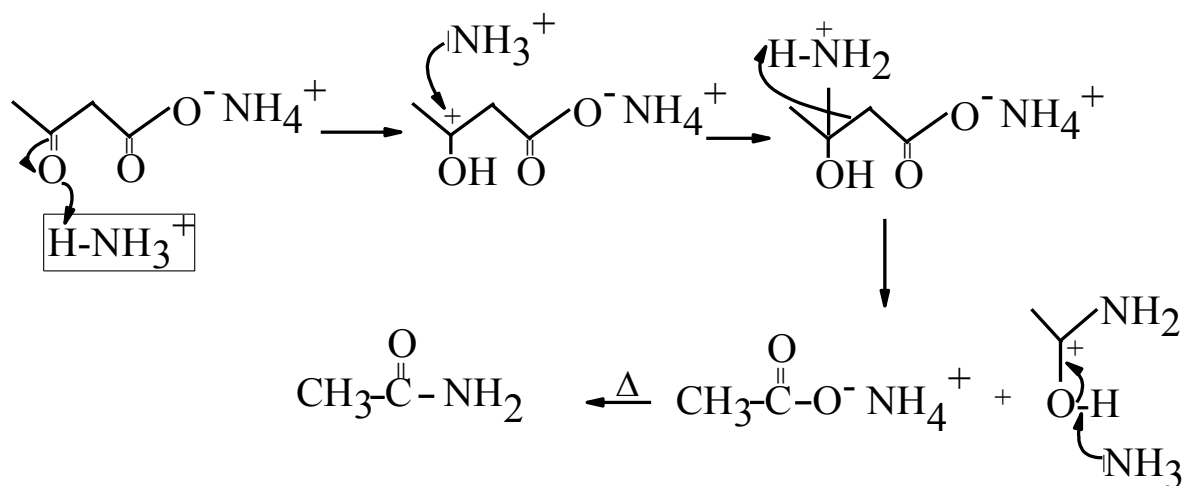
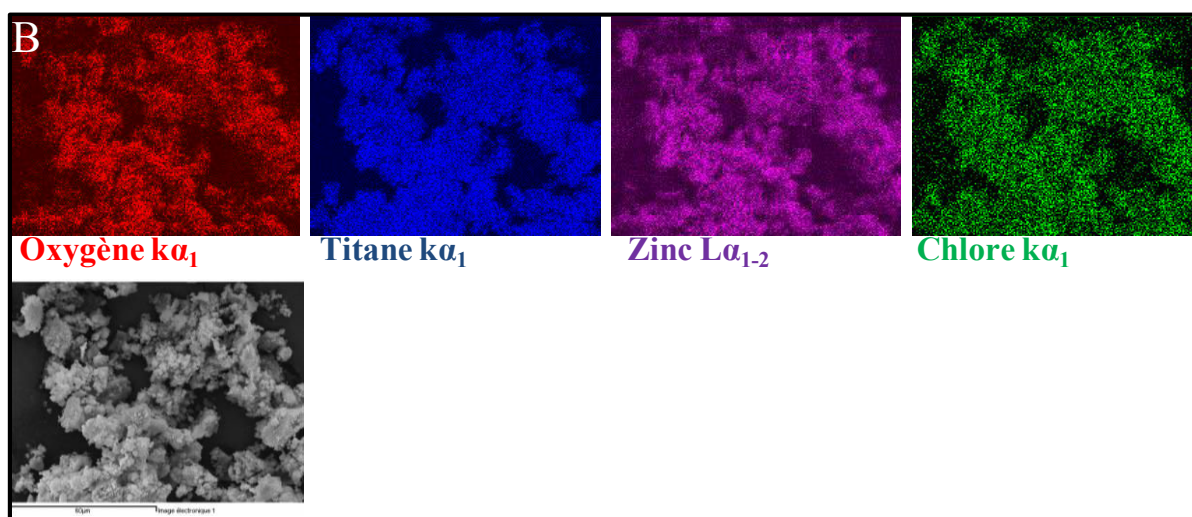
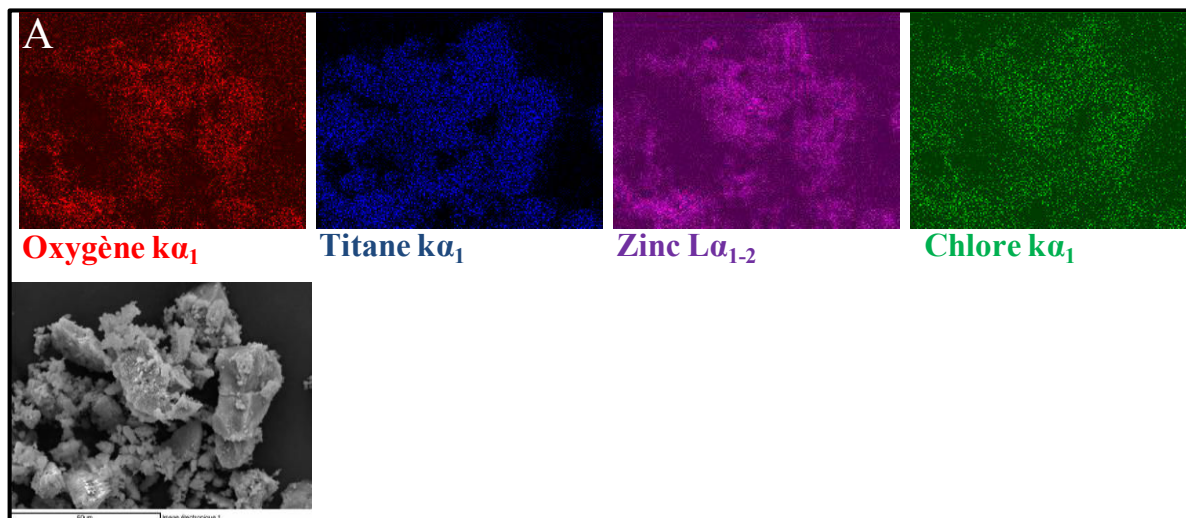


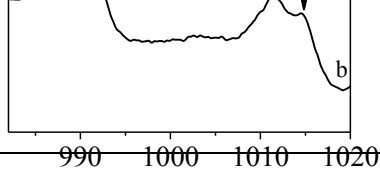
Figure 30 – Spectres IRFT des échantillons SiO_2 traités dans l'eau à différentes températures.

2. Réaction d'un acétylacétonate d'ammonium dans un milieu contenant un excès d'ammoniac donnant lieu après chauffage à un acétonamide.

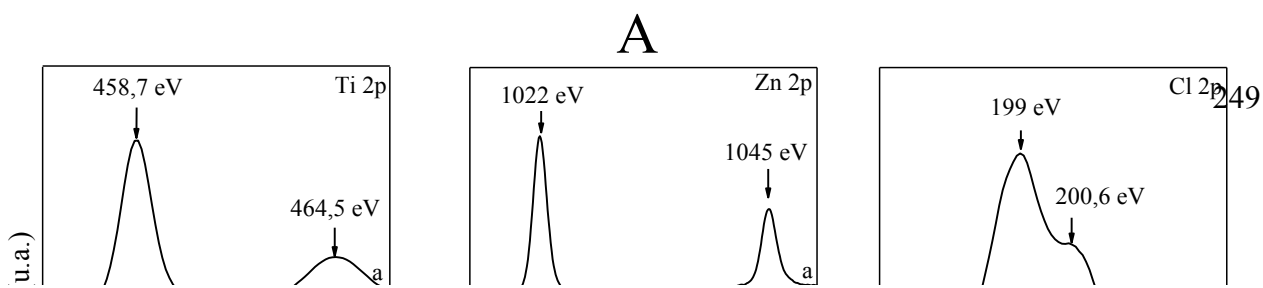
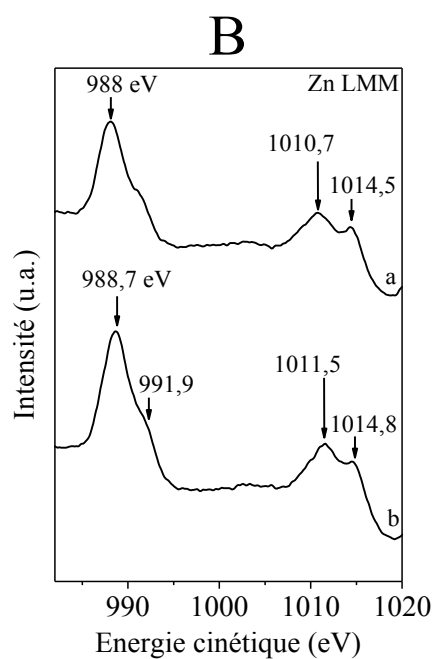
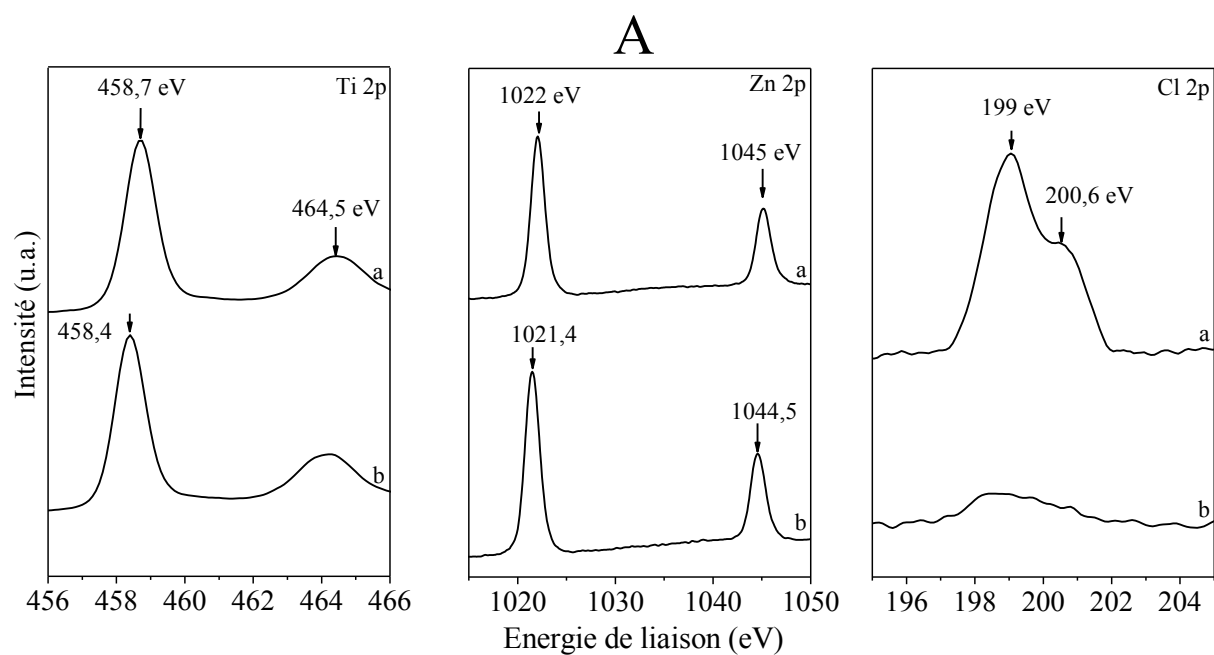


3. Cartographie EDX de $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{Four}}_{\text{MH}}$ (A) et de $\text{Zn}(\text{AcAc})_2[\text{Ti} - \text{Zn}]^{\text{IF}}_{\text{MH}}$ (B).





4. Spectres XPS (A) et Auger (B) de $\text{Zn(OAc)}_2[\text{Ti-Zn}]^{\text{four}}$ (a) et de $\text{Zn(OAc)}_2[\text{Ti-Zn}]^{\text{IF poreux}}$ (b)

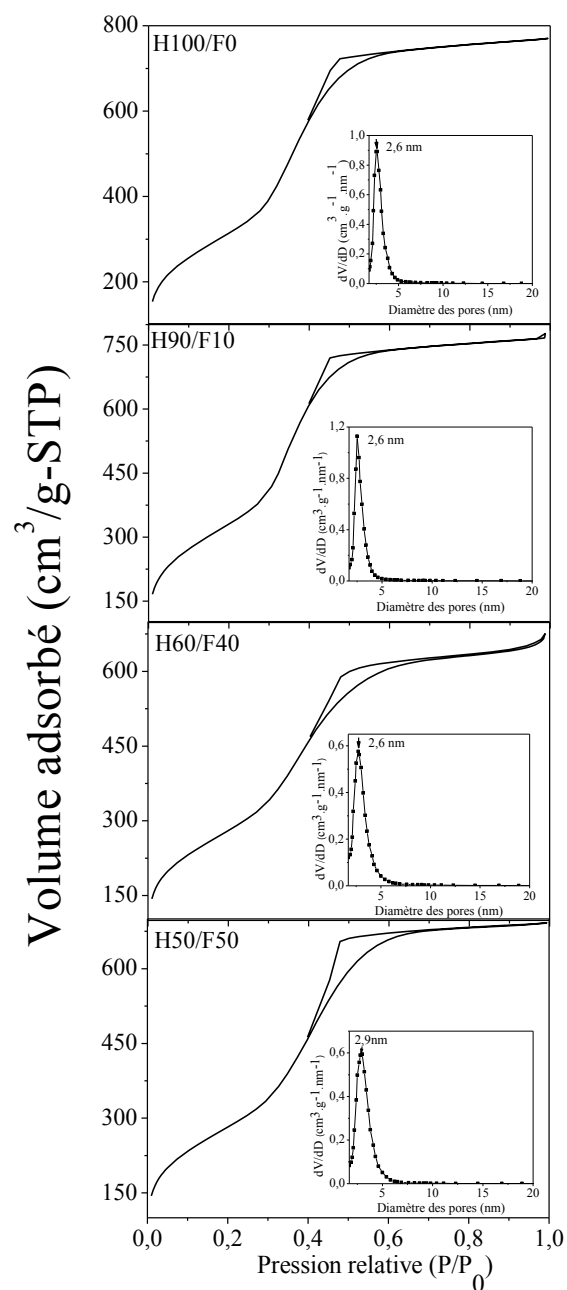
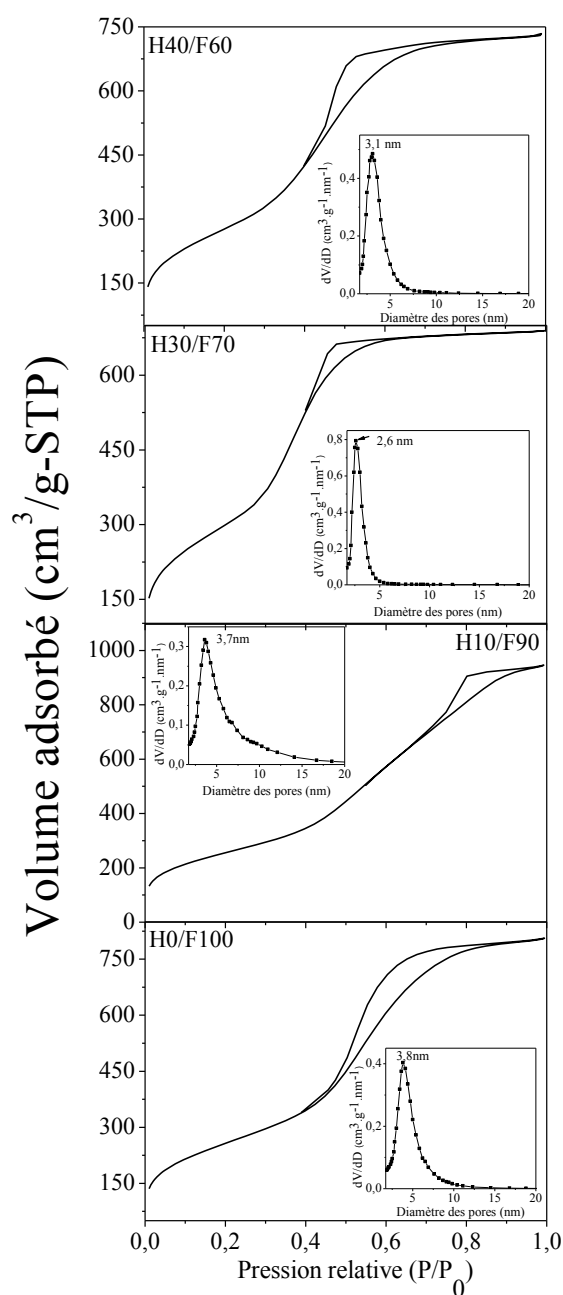


5. Masse molaire, densité et volume molaire des tensioactifs et de chacune des entités mixtes CTABr/R^F₈(EO)₉ (H/F) et P123/R^F₈(EO)₉ (P/F).

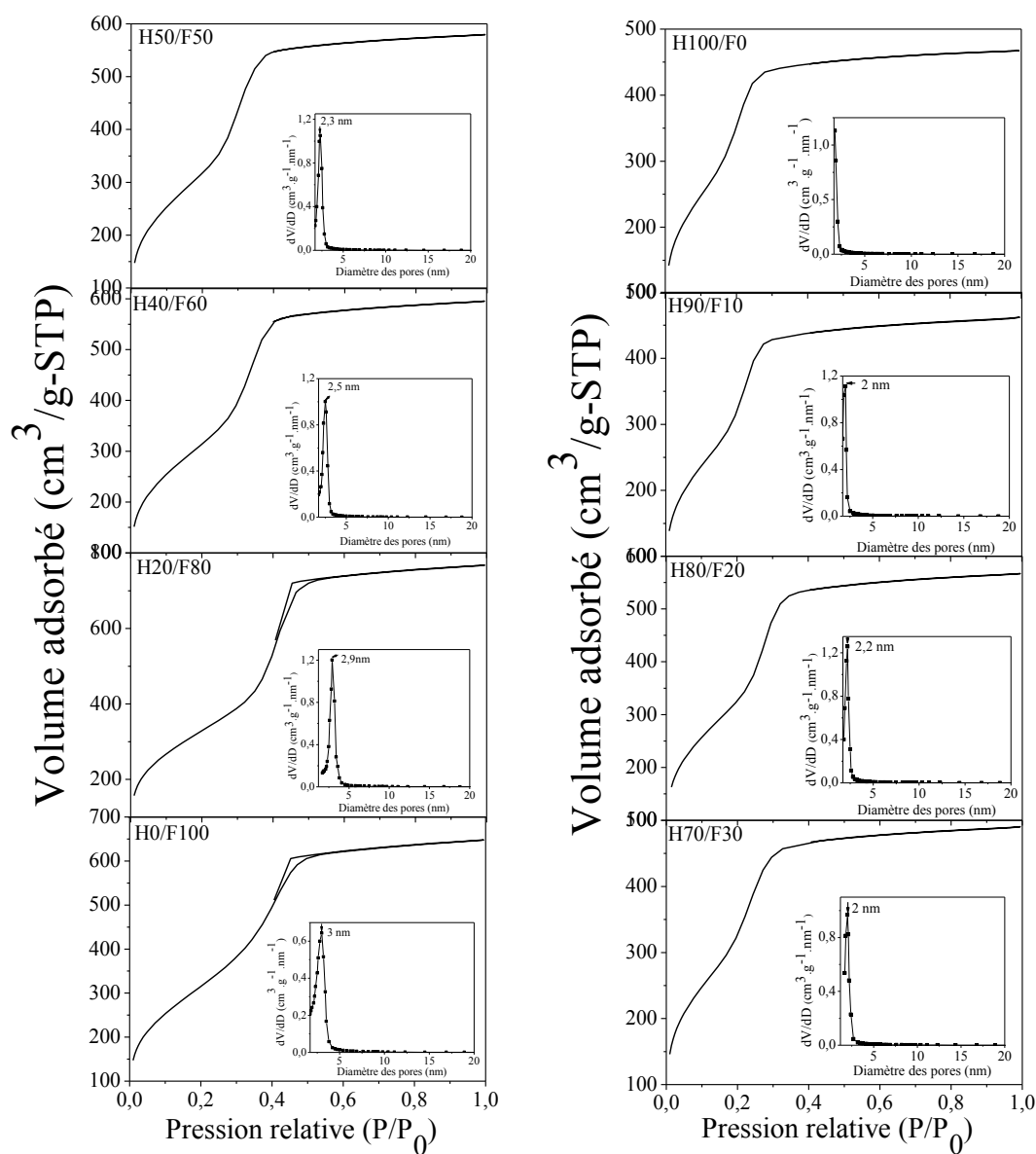
Tensioactif	M (g.mol ⁻¹)	M _{phile} (g.mol ⁻¹)	M _B (g.mol ⁻¹)	d (g.cm ⁻³)	d _{phile} (g.cm ⁻³)	d _B (g.cm ⁻³)	V (cm ³)	V _{phile} (cm ³)	V _B (cm ³)
R ^F ₈ (EO) ₉	870	413	457	1,39	1,13	1,75	626	365	261
CTABr	364	138	226	0,9	1,24	0,77	404	111	293
P123	5800	1740	4030	1,04	1,13	1	5577	1540	4030
H30/F70	626	280	346	1,21	1,15	1,25	519,4	243	276,7
H40/F60	559	244	315	1,14	1,17	1,12	490	209	281
H70/F30	440	180	261	1,01	1,2	0,9	438,2	150	288
P98/F2	5240	1613	3626	1,05	1,13	1,01	5010	1430	3600
P5/F95	908	423	485	1,37	1,13	1,67	665	375	290
P2/F98	885	417	468	1,38	1,13	1,72	642	369	272

M: masse molaire, M_{phile}: masse molaire de la partie hydrophile, M_B: masse molaire de la partie hydrophobe, d : masse volumique, d_{phile} : masse volumique de la partie hydrophile, d_B : masse volumique de la partie hydrophobe, V : volume, V_{phile} : volume de la partie hydrophile, V_B : volume de la partie hydrophobe.

6. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de la taille des pores des matériaux SiO_2 préparés selon le mécanisme CTM avec le système $\text{CTABr}/\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ (H/F) avec $R'=0,2$.



7. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote, distributions de la taille des pores et propriétés texturales obtenues pour des matériaux SiO_2 extraits obtenus par LCT avec différentes proportions CTABr/ $\text{R}_8(\text{EO})_9$ (H/F).



H/F	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
H0/F100	1192	3	0,85
H10/F90	1170	2,5	0,71
H20/F80	1230	2,9	0,70
H40/F60	1182	2,5	0,78
H50/F50	1220	2,3	0,75
H60/F40	1167	2,3	0,7
H70/F30	1367	2	0,57
H80/F20	1297	2,2	0,68
H90/F10	1400	2	0,51
H100/F0	1545	--	--

Liste des publications

- K. Assaker, C. Carteret, B. Lebeau, C. Marichal, L. Vidal, M.-J. Stébé, and J. Blin, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2013, **2**, 120–125.
- K. Assaker, B. Lebeau, C. Marichal, C. Carteret, L. Vidal, M.-J. St   , and J.-L. Blin, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 14970.
- K. Assaker, C. Carteret, P. Durand, L. Aranda, M. J. St   , and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16500–16508.
- K. Assaker, C. Carteret, T. Roques-Carmes, J. Ghanbaja, M.-J. St   , and J.-L. Blin, *New J. Chem.*, 2014, 3–11.
- K. Assaker, C. Carteret, M.-J. St   , and J.-L. Blin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **194**, 208–218.
- K. Assaker, T. Benamor, L. Michelin, B. Lebeau, C. Marichal, M.-J. St   , and J.-L. Blin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014.
DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.028>

Dans ce travail, les propriétés des oxydes de titane mésoporeux organisés ont été étudiées en détail. La synthèse de ces matériaux a été mise au point auparavant au laboratoire à l'aide d'une méthode combinant le mécanisme transcriptif à partir des cristaux liquides du copolymère bloc P123 et la méthode EISA. Tout d'abord, une optimisation des conditions d'élimination du tensioactif a été effectuée en testant des méthodes d'extraction à partir de solvant et des méthodes thermiques. L'élimination du P123 par l'eau suivie d'un rinçage à l'acétone est efficace, simple et rapide et en même temps favorise la formation de la phase anatase du TiO_2 . Par contre, les propriétés photocatalytiques de ces TiO_2 extraits à l'eau sont médiocres et ne sont améliorées qu'après calcination. En combinant une extraction du P123 à l'eau avec une calcination les oxydes de titane mésoporeux possèdent une meilleure activité photocatalytique que celle de l'anatase commercial. Dans un second temps l'incorporation du zinc et du tungstène dans les TiO_2 mésoporeux organisés a été investie dans le but d'améliorer leur activité photocatalytique. L'introduction de faibles quantités de zinc (<10% mol) augmente la surface spécifique ; au-delà la mésostructuration est perdue. L'incorporation du tungstène dans le TiO_2 mésoporeux n'a pas d'influence sur l'organisation des mésopores, mais des agrégats de WO_3 orthorhombique coexistent avec le réseau mésoporeux de TiO_2 anatase. Même si la présence d'oxyde de zinc ou de tungstène dans la matrice TiO_2 mésoporeux diminue bien l'énergie bandgap, l'activité photocatalytique ne s'en trouve pas améliorée. D'autre part, la synthèse de matériaux à porosité bimodale, en utilisant deux systèmes mixtes de tensioactifs hydrogéné/fluoré, CTABr/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ et P123/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$, a été explorée. Sur la base des diagrammes de phase de ces deux systèmes dans l'eau, les solutions micellaires et les cristaux liquides ont été investis pour préparer des silices mésoporeuses en utilisant les deux mécanismes CTM et LCT. Quand le CTABr est présent une seule taille de pores dans le domaine mésoporeux est observée, toutefois il est possible qu'une bimodalité de type micro-mésopores existe. Par contre, l'utilisation de la phase hexagonale du système P123/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ permet d'obtenir des matériaux à deux tailles de pores distincts dans le domaine mésoporeux.

Mots-clés : matériaux mésoporeux, oxyde de titane, cristaux liquides, bimodalité.

In this work we will study in detail the properties of the mesoporous TiO_2 materials, for which the preparation was developed previously via a method combining Liquid Crystal Templating (LCT) and EISA mechanisms, using P123 as template. We have tested, in the first time, extraction and thermal methods efficiency to eliminate surfactant in order to optimize the P123 elimination step. Removal of P123 using water followed by washing with acetone is effective, easy and promotes the formation of the anatase phase of TiO_2 . Otherwise, the photocatalytic properties of the obtained TiO_2 are not important and can be improved after calcination. Combining extraction using water and calcination give rise to mesoporous TiO_2 with better photocatalytic activity than that of commercial anatase. The incorporation of zinc and tungsten in the mesoporous well-ordered TiO_2 has been investigated in the third time, in order to improve their photocatalytic activity. The introduction of small amounts of zinc (<10 mol%) increases the surface area; beyond this amount the mesostructure is lost. The incorporation of tungsten in the mesoporous TiO_2 does not affect the mesopores organization, and orthorhombic WO_3 aggregates are formed beside the mesoporous network of anatase TiO_2 . Although, the presence of zinc or tungsten oxides in the matrix decreases the bandgap of mesoporous TiO_2 , the photocatalytic activity is not improved. In the third time, the synthesis of bimodal porosity materials, using a mixed surfactant systems hydrogenated/fluorinated, CTABr/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ and P123/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$, was explored. Based on the phase diagrams of these two systems in water, micellar solutions and liquid crystals have been investigated to prepare mesoporous silicas using two mechanisms CTM and LCT. When CTABr is present, pores of one size in the mesoporous range are observed, however, it is possible that bimodal type micro-mesopores exist. The use of the hexagonal liquid crystal phase of P123/ $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ provides two separate pore sizes materials in the mesoporous range.

Keywords: mesoporous materials, titanium oxide, liquid crystals, bimodality.

