



**HAL**  
open science

# Oxydes de titane mésoporeux : Synthèses, caractérisation et modification de surface

Ugo Lafont

► **To cite this version:**

Ugo Lafont. Oxydes de titane mésoporeux : Synthèses, caractérisation et modification de surface. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2003. Français. NNT : . tel-00422881

**HAL Id: tel-00422881**

**<https://theses.hal.science/tel-00422881>**

Submitted on 8 Oct 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU  
LANGUEDOC

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE  
DE MONTPELLIER

## THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

*Discipline : Chimie Théorique, Physique et Analytique*

*Formation Doctorale : Matériaux*

*Ecole Doctorale : Matière condensée*

## **Oxydes de titane mésoporeux : Synthèse, caractérisation et modification de surface**

présentée par

**Ugo LAFONT**

Soutenue le 17 Décembre 2003

### JURY

**Melle BABONNEAU Florence**  
**M. BUJOLI Bruno**  
**M. MUTIN Hubert**  
**M. POURCELLY Gérald**  
**M. Di RENZO Francesco**  
**Melle GALARNEAU Anne**

Directeur de recherche, CNRS, Paris  
Directeur de recherche, CNRS, Nantes  
Directeur de recherche, CNRS, Montpellier  
Professeur d'université, Montpellier  
Directeur de recherche, CNRS, Montpellier  
Chargé de recherche, CNRS, Montpellier

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Président  
Directeur de thèse  
Co-Directrice de thèse



Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier dans le Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO UMR 5618 ENSCM-CNRS).

Durant mon séjour au sein de ce laboratoire j'ai vécu un changement de direction. De ce fait je tiens à remercier vivement Monsieur François Fajula qui m'a accueilli avec enthousiasme au sein de son laboratoire et de son équipe me permettant de travailler dans d'excellentes conditions tant sur le plan matériel qu'humain. Je me souviendrais toujours de mon « entretien d'embauche » dans lequel la pratique de l'escalade et mes origines italiennes ont semblé être décisives... et si en plus j'avais été Catalan !!!! Je remercie chaleureusement Monsieur Bernard Coq, actuel directeur du laboratoire pour m'avoir gardé dans cette grande famille en perpétuant une mentalité de travail humaine et donc efficace.

Je remercie vivement le Docteur Babonneau Florence et le Professeur Bujoli Bruno d'avoir accepté avec un certain enthousiasme de juger ce travail en tant que rapporteur. Je tiens également à les remercier pour leurs qualités de lecteur /correcteur.

Que le Professeur Gérard Pourcelly et le Docteur Hubert Mutin trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être membres actifs de ce Jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse : Il Signore Dottore Francesco Di Renzo. Mille merci pour les discussions dans lesquelles nous nous plaisions à pousser le vice scientifique afin d'en extraire l'essence même de ce que représente un travail de recherche, mille merci pour avoir su (peut être sans le savoir) me montrer la beauté « cachée » de ce type de travail...

Un grand merci au Docteur Anne Galarneau pour avoir co-encadrée malgré ses nombreuses occupations scientifiques mon travail de thèse, pour m'avoir fait une entière et aveugle confiance et pour tout le savoir qu'elle a su me transmettre sur les matériaux mésoporeux.

Le mot merci ne suffirait pas à exprimer toute la reconnaissance que j'ai envers le Docteur Daniel Brunel, un homme qui, que se soit sur le plan scientifique ou humain, est toujours disponible, toujours de bonne humeur et a toujours une histoire à raconter, enrichissant ainsi votre vie quelle que soit votre mentalité. Merci donc pour l'aide non négligeable voire indispensable en chimie organique pour la partie fonctionnalisation et les tests catalytiques.

Je voudrais également adresser toute ma sympathie et un bouquet d'éloge au Docteur Patricia J. Kooyman de l'Université de Delft aux Pays-Bas pour l'admirable qualité de son travail en microscopie électronique à transmission.

Je voudrais mettre sur un piédestal, les forces vivantes du laboratoire, les travailleuses de l'ombre : Christine Biolley, Marie-France Driole et Hélène Cambon. Sans elles, il est clair que la plupart des travaux de ce laboratoire et donc le mien n'auraient pu être menés avec autant de facilité. Merci encore pour tout...

Je voudrais remercier chaleureusement toutes les personnes qui de près comme de loin ont participé à ce travail de thèse : Robert Durand pour la TPD  $\text{NH}_3$  et le DRIFT, Bich Chiche pour la RMN du Silicium et l'adsorption d'acétonitrile, Gilles Guerrero (UMR 5637 UM2-CNRS) pour la synthèse des greffons organophosphorés, Dan Lerner pour la photocatalyse, Françoise Quignard pour ses compétences en orthographe, Corine Gérardin pour la diffusion des neutrons, Jean-Marie Devoisselle pour ses conseils, Annie Finiels pour sa gentillesse (et ses produits chimiques), Philippe Trens pour notre collaboration « informatique » et Didier Tichit pour son humour.

Je n'oublierais pas d'effectuer une révérence pour Madame Claude Godfroy, Mademoiselle Hélène Ournat et Madame Claudette Di Legghio qui ont su fournir à tout moment matériel et bonne humeur.

Pour terminer, je remercie tous les étudiants ayant travaillé et travaillant dans ce laboratoire, avec qui, bonne humeur, entraide et joie de vivre étaient notre mot d'ordre. Un grand merci aux anciens : Anne, Thierry, Alice, Lydie, Pascal, Christelle, Alex, Jana et Nicolai. Un grand merci à Nicolas, Stéphanie, Jean-Marie, Philippe, Romain, Michel, les Mexicains (Maria, Ariel, Enrique et Enrique), les Italiennes (Carolina, Ketty et Carrrrlotta).

Je n'oublierai pas de remercier du fond du cœur Magali pour tout...et pour m'avoir motivé à mener ce travail à bien du début à la fin.

# Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : Les oxydes de titane poreux

<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>5</b>
<b>2 GENERALITE SUR LA SYNTHESE D'OXYDES METALLIQUES POREUX - DES TROUS ET ENCORE DES TROUS .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Les différentes voies de synthèse .....</b>	<b>6</b>
2.1.1 Processus Solide – Solide .....	6
2.1.2 Processus Gaz – Solide .....	6
2.1.3 Processus Liquide – Solide.....	7
<b>2.2 Pour l'oxyde de titane .....</b>	<b>7</b>
2.2.1 Processus Solide-Solide pour la formation de TiO <sub>2</sub> .....	7
2.2.2 Processus Gaz-Solide pour la formation de TiO <sub>2</sub> .....	8
2.2.3 Processus Liquide-Solide pour la formation de TiO <sub>2</sub> .....	8
<b>3 CHIMIE DU TITANE EN SOLUTION .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 Comportement du titane métallique en solution aqueuse.....</b>	<b>10</b>
3.1.1 Le solvant H <sub>2</sub> O .....	10
3.1.2 Propriétés et comportement du cation Ti(IV) en solution .....	11
<b>3.2 Phase solide.....</b>	<b>12</b>
3.2.1 Les différentes formes cristallines .....	13
3.2.2 Formation de la phase solide en solution .....	14
<b>3.3 Les Alcoolates de titane en solution .....</b>	<b>18</b>
3.3.1 Transformation chimique des solutions d'alcoolates (alkoxydes) .....	18
3.3.2 Hydrolyse et Condensation des alcoolates métalliques .....	19
3.3.3 Nature et comportement du précurseur métallique.....	21
<b>3.4 Contrôle de la dispersion de l'oxyde de titane .....</b>	<b>23</b>
3.4.1 Synthèse par précipitation et réaction Sol-Gel.....	23
3.4.2 Utilisation de cations labiles et porogènes .....	24
3.4.3 Influence du mode de mûrissement.....	25
<b>4 COMMENT STRUCTURER LA MESOPOROSITE : L'EXEMPLE PRECURSEUR DE LA SILICE.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Qu'est ce qu'un MTS ?.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Interactions entre tensioactifs et phase inorganique.....</b>	<b>27</b>
4.2.1 Les Tensioactifs : théorie d'agrégation .....	30
4.2.2 Les différentes mésophases .....	31
<b>4.3 Libération de la porosité.....</b>	<b>33</b>
<b>5 LES OXYDES DE TITANE MESOPOREUX.....</b>	<b>35</b>
<b>5.1 Adaptation du schéma de synthèse des MTS.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2 Les oxydes de titane mésoporeux mésostructurés : un défi de la fin du XXème siècle .....</b>	<b>37</b>

5.2.1 Evolution du schéma de synthèse des MTS .....	37
5.2.2 Les oxydes de titane mésoporeux avec liaisons Ti-O-P .....	38
5.2.3 Les oxydes de titane mésoporeux purs .....	42
<b>5.3 La mésoporosité organisée dans les oxydes de titane ? .....</b>	<b>55</b>
5.3.1 Les oxydes de titane mésoporeux en couche mince .....	55
<b>5.4 Conclusion sur la synthèse de MTS à base de TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>56</b>
<b>6 CONCLUSION .....</b>	<b>58</b>
<b>7 BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>59</b>

## **Chapitre II : Techniques de caractérisation**

---

<b>1 AVANT PROPOS .....</b>	<b>67</b>
<b>2 ANALYSE VOLUMETRIQUE .....</b>	<b>68</b>
2.1 Méthode d'analyse expérimentale .....	68
2.2 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77k .....	68
2.2.1 Les différents types d'isotherme de physisorption .....	69
2.2.2 Calcul du volume poreux (mésoporeux) .....	70
2.2.3 Calcul de la surface spécifique : la théorie BET .....	71
2.2.4 Calcul de la surface - Courbe t .....	73
2.2.5 Calcul de la taille des pores .....	76
2.3 Conclusion .....	77
<b>3 LA DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE .....</b>	<b>78</b>
3.1 Méthode expérimentale .....	78
3.2 Caractérisation des MTS .....	79
3.2.1 Diffraction des rayons X aux grands angles .....	79
3.2.2 Diffraction des rayons X aux petits angles .....	80
3.3 Discussion sur la DRX aux petits angles .....	82
3.3.1 Interprétation triviale d'un diffractogramme .....	83
3.3.2 Interprétation d'un diffractogramme comportant un seul pic .....	83
<b>4 L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....</b>	<b>88</b>
<b>5 CALCUL GEOMETRIQUE DE LA TAILLE DES PORES .....</b>	<b>89</b>
5.1 Calcul de la taille des pores pour un MTS de synthèse (DRX + ATG) .....	90
5.2 Calcul de la taille des pores pour un MTS calciné (DRX + volumétrie) .....	91
<b>6 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET) .....</b>	<b>91</b>
<b>7 CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES .....</b>	<b>93</b>
7.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	93
7.2 Spectroscopie UV-Vis .....	93
<b>8 BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>95</b>

# Chapitre III : Synthèse et caractérisation de TiO<sub>2</sub> à grande surface spécifique

<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>99</b>
<b>2 SYNTHÈSE DE TiO<sub>2</sub> – ETUDE PRELIMINAIRE</b>	<b>100</b>
<b>2.1 Caractérisation d'oxydes de titane commerciaux</b>	<b>100</b>
2.1.1 Analyses volumétriques	101
2.1.2 Spectroscopie FTIR	102
<b>2.2 Etude sur l'hydrolyse-condensation d'un alcoolate de titane</b>	<b>103</b>
2.2.1 Formation de TiO <sub>2</sub> en milieu H <sub>2</sub> O/EtOH	103
2.2.2 Précipitation de TiO <sub>2</sub> en milieu H <sub>2</sub> O/EtOH/Acide	106
<b>2.3 Conclusion</b>	<b>110</b>
<b>3 SYNTHÈSE DE TiO<sub>2</sub> EN PRESENCE D'AGENT STRUCTURANT TENSIOACTIF</b>	<b>111</b>
<b>3.1 Synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence de CTABr – la voie « Atrane »</b>	<b>111</b>
3.1.1 Formation du titanatrane	111
3.1.2 Mode de synthèse de TiO <sub>2</sub> avec le titanatrane	113
3.1.3 Caractérisation des solides	114
3.1.4 Conclusions	127
<b>3.2 Synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence de (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>x</sub> et BCS</b>	<b>128</b>
3.2.1 Origine du mode de synthèse de TiO <sub>2</sub> en présence de BCS	128
3.2.2 Synthèse en utilisant (EO) <sub>x</sub> (PO) <sub>y</sub> (EO) <sub>x</sub> (P123) avec du BCS	130
3.2.3 Conclusion	141
<b>4 SYNTHÈSE DE TiO<sub>2</sub> SOL-GEL AVEC POROGENE</b>	<b>143</b>
<b>4.1 Mode de synthèse de TiO<sub>2</sub> par voie Sol-Gel avec porogène</b>	<b>143</b>
<b>4.2 Les aérogels de TiO<sub>2</sub></b>	<b>144</b>
4.2.1 Obtention de l'aérogel de TiO <sub>2</sub>	144
4.2.2 Caractérisation des aérogels de TiO <sub>2</sub>	145
<b>4.3 Les xérogels de TiO<sub>2</sub></b>	<b>149</b>
4.3.1 Libération de la porosité du xérogel de TiO <sub>2</sub>	149
4.3.2 Caractérisation structurale des xérogels de TiO <sub>2</sub>	150
4.3.3 Caractérisation texturale des xérogels de TiO <sub>2</sub>	152
<b>4.4 Conclusions</b>	<b>154</b>
<b>5 RECOUVREMENT DE MTS SILICIQUES PAR TiO<sub>2</sub> (TST)</b>	<b>156</b>
<b>5.1 Synthèse du MTS silicique</b>	<b>156</b>
<b>5.2 Recouvrement du SBA-15 par TiO<sub>2</sub> : TST</b>	<b>157</b>
<b>5.3 Caractérisation des TST</b>	<b>159</b>
5.3.1 Diffraction des rayons X	159
5.3.2 Analyses de volumétrie	160
5.3.3 Analyses infrarouge	163
5.3.4 Spectroscopie UV-Vis	166
5.3.5 Microscopie électronique à transmission	167
<b>5.4 Conclusion</b>	<b>169</b>
<b>6 CONCLUSIONS</b>	<b>170</b>
<b>7 BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>172</b>

# Chapitre IV : Modification des oxydes de titane poreux par des alkylphosphonates

---

<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>177</b>
<b>2 LES AGENTS DE COUPLAGE ORGANOPHOSPHORES .....</b>	<b>178</b>
<b>2.1 Mode d'ancrage sur TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>178</b>
<b>2.2 Synthèse de l'agent de greffage.....</b>	<b>180</b>
2.2.1 Synthèse de l'agent de greffage (Me <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> (PO)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -TBD .....	180
2.2.2 Synthèse de l'agent de greffage C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> PO(OH) <sub>2</sub> .....	182
<b>3 TiO<sub>2</sub> FONCTIONNALISE PAR TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.....</b>	<b>183</b>
<b>3.1 La catalyse basique hétérogène .....</b>	<b>183</b>
3.1.1 Rappel sur les catalyseurs solides basiques et leur utilisation.....	183
3.1.2 Greffage de fonction basique sur les MTS siliciques et applications en catalyse basique hétérogène. ....	185
<b>3.2 Greffage de TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> et TST .....</b>	<b>190</b>
3.2.1 Protocole de greffage.....	190
3.2.2 Caractérisation des solides greffés .....	191
<b>3.3 Conclusion .....</b>	<b>194</b>
<b>4 TiO<sub>2</sub> FONCTIONNALISE PAR C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-PO(OH)<sub>2</sub>.....</b>	<b>196</b>
<b>4.1 Greffage de C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-PO(OH)<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> et TST.....</b>	<b>197</b>
<b>4.2 Caractérisation des oxydes de titane hydrophobes .....</b>	<b>198</b>
<b>5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>199</b>
<b>6 BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>200</b>

## Conclusion générale

---

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>203</b>
---------------------------------	------------

## Annexes

---

<b>ANNEXES.....</b>	<b>205</b>
---------------------	------------

## Introduction

---

La découverte des Matériaux aux Tensioactifs Structurants (MTS) par les chercheurs de Mobil en 1992 a très rapidement développé l'enthousiasme de la communauté scientifique. Les communautés des zéolithes et de la catalyse hétérogène s'intéressèrent immédiatement à l'apparition de ces matériaux poreux organisés qui offrent l'opportunité d'étendre le champ d'application des solides poreux organisés. L'utilisation de silice comme précurseur inorganique pour la formation de ces matériaux permet d'obtenir des matériaux ayant une surface spécifique et un volume poreux élevés ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $1 \text{ ml/g}$ ), d'autre part, la présence d'une mésostructure dans le domaine des mésopores fait de ces matériaux d'excellents candidats pour de nombreuses applications notamment en tant que support. Rapidement, conscients du potentiel de pouvoir mésostructurer la matière afin d'obtenir des surfaces spécifiques élevées et un contrôle sur l'organisation, la taille et la distribution des mésopores, les chercheurs ont adapté le schéma de synthèse des MTS siliciques à de nombreux autres oxydes.

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique. Ainsi, il serait intéressant d'obtenir des matériaux alliant les propriétés structurales et texturales des MTS et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane.

C'est pourquoi, après un état de l'art sur la synthèse d'oxydes de titane poreux, l'étude présentée dans ce manuscrit portera sur différentes voies de synthèse en vue de structurer l'oxyde de titane afin d'en augmenter la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores dans le domaine des mésopores. Dans une deuxième partie nous étudierons la modification de la surface de ces oxydes de titane par greffage de fonctions organophosphorées afin d'obtenir des matériaux hybrides pouvant être utilisés en tant que catalyseurs basiques ou possédant des propriétés hydrophobes.



# Chapitre I : Les oxydes de titane poreux

---

<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>5</b>
<b>2 GENERALITES SUR LA SYNTHÈSE D'OXYDES METALLIQUES POREUX - DES TROUS ET ENCORE DES TROUS .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Les différentes voies de synthèse .....</b>	<b>6</b>
2.1.1 Processus Solide – Solide .....	6
2.1.2 Processus Gaz – Solide .....	6
2.1.3 Processus Liquide – Solide .....	7
<b>2.2 Pour l'oxyde de titane .....</b>	<b>7</b>
2.2.1 Processus Solide-Solide pour la formation de TiO <sub>2</sub> .....	7
2.2.2 Processus Gaz-Solide pour la formation de TiO <sub>2</sub> .....	8
2.2.3 Processus Liquide-Solide pour la formation de TiO <sub>2</sub> .....	8
<b>3 CHIMIE DU TITANE EN SOLUTION .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 Comportement du titane métallique en solution aqueuse.....</b>	<b>10</b>
3.1.1 Le solvant H <sub>2</sub> O .....	10
3.1.2 Propriétés et comportement du cation Ti(IV) en solution .....	11
<b>3.2 Phase solide .....</b>	<b>12</b>
3.2.1 Les différentes formes cristallines .....	13
3.2.2 Formation de la phase solide en solution .....	14
<b>3.3 Les Alcoolates de titane en solution .....</b>	<b>18</b>
3.3.1 Transformation chimique des solutions d'alcoolates (alcoxydes) .....	18
3.3.2 Hydrolyse et Condensation des alcoolates métalliques .....	19
3.3.2.1 L'hydrolyse.....	19
3.3.2.2 La condensation .....	20
3.3.3 Nature et comportement du précurseur métallique.....	21
<b>3.4 Contrôle de la dispersion de l'oxyde titane.....</b>	<b>23</b>
3.4.1 Synthèse par précipitation et réaction Sol-Gel :.....	23
3.4.2 Utilisation de cations labiles et porogènes .....	24
3.4.3 Influence du mode de mûrissement.....	25
<b>4 COMMENT STRUCTURER LA MESOPOROSITE : L'EXEMPLE PRECURSEUR DE LA SILICE .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Qu'est ce qu'un MTS ?.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Interactions entre tensioactifs et phase inorganique.....</b>	<b>27</b>
4.2.1 Les Tensioactifs : théorie d'agrégation .....	30
4.2.2 Les différentes mésophases : .....	31
<b>4.3 Libération de la porosité.....</b>	<b>33</b>
<b>5 LES OXYDES DE TITANE MESOPOREUX.....</b>	<b>35</b>
<b>5.1 Adaptation du schéma de synthèse des MTS.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2 Les oxydes de titane mésoporeux mésostructurés : un défi de la fin du XX<sup>ème</sup> siècle .....</b>	<b>37</b>
5.2.1 Evolution du schéma de synthèse des MTS .....	37
5.2.2 Les oxydes de titane mésoporeux avec liaisons Ti-O-P .....	38
5.2.2.1 Etat de l'art : .....	38
5.2.2.2 Conclusion.....	40
5.2.3 Les oxydes de titane mésoporeux purs.....	42
5.2.3.1 Synthèse avec agent structurant neutre de type alkylamine .....	42
5.2.3.2 Synthèse avec agent structurant non-ionique.....	45
5.2.3.3 Synthèse avec agent structurant cationique.....	51

<b>5.3 La mésoporosité organisée dans les oxydes de titane ? .....</b>	<b>55</b>
5.3.1 Les oxydes de titane mésoporeux en couche mince .....	55
<b>5.4 Conclusion sur la synthèse de MTS à base de TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>56</b>
<b>6 CONCLUSION .....</b>	<b>58</b>
<b>7 BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>59</b>

# 1 Introduction

« Créer » de la porosité dans des oxydes de métaux de transition (OMT) est depuis longtemps un sujet de recherche fondamental dans le domaine de la physico-chimie des solides. Rendre les matériaux poreux est la condition pour avoir à disposition beaucoup de surface en peu de volume. On peut facilement comprendre que tous les phénomènes ayant lieu à l'interface entre l'OMT et le milieu extérieur (liquide ou gaz) seront sensibles à cette augmentation de la surface spécifique. En utilisant différentes stratégies de synthèse, nous pouvons changer le type de porosité, la taille des pores et la distribution de la porosité et ainsi jouer sur la surface spécifique. Pour le même oxyde métallique, de nombreuses propriétés différant tant sur le plan chimique que physique peuvent être atteintes. Cependant une augmentation de la surface spécifique d'un OM ne va pas de pair avec une évolution proportionnelle de ses propriétés physico-chimiques. Néanmoins, ces matériaux poreux trouveront leur utilité comme catalyseurs, supports pour la catalyse, électrodes, capteurs chimiques, matériaux pour l'optique etc....

Dans ce chapitre nous allons présenter comment il est possible d'engendrer de la porosité lors de la synthèse d'oxydes métalliques et plus particulièrement nous étudierons le cas le l'oxyde de titane. Nous ferons de fréquentes comparaisons entre titane et silicium. En effet, depuis plus de dix ans les travaux de recherche sur l'oxyde de silicium ont permis de synthétiser toute une gamme de matériaux de très grande surface spécifique, d'en maîtriser la porosité (mésoporosité) et la texture. Ces différents acquis ont été, comme il se doit, utilisés pour la création de porosité dans d'autres oxydes. C'est pourquoi nous consacrerons un paragraphe entier aux oxydes de silicium mésoporeux (§4).

Avant d'exposer les différentes méthodes de synthèse qui nous mèneront à l'obtention d'oxyde de titane à grande surface spécifique, il serait intéressant de comprendre et de maîtriser la chimie des différents précurseurs inorganiques qui nous conduiront à la formation de l'oxyde. Il s'avère que c'est une chimie en **solution** qui est le plus souvent à l'origine de la formation d'oxydes poreux et notamment la voie **sol-gel** : nous présenterons dans le paragraphe 3 comment se comportent les précurseurs inorganiques pour passer de « la solution à l'oxyde ».

Nous finirons ce chapitre sur l'état de l'art de la synthèse d'oxyde de titane en présence d'agents structurants tensioactifs. Ce type de synthèse permet d'augmenter la surface spécifique grâce aux phénomènes de mésostructuration.

## 2 Généralités sur la synthèse d'oxydes métalliques Poreux - Des trous et encore des trous ...

Selon la nature de la porosité, on peut classer les matériaux en trois grandes familles :

- Les pores sont formés par l'arrangement spatial de petites particules solides de formes différentes (micro ou nano particules). Leur agrégation entraîne une porosité dite **intergranulaire** ou **de texture**.
- Les pores sont des canaux ou des cavités formés par un agent structurant de type organique. La solidification autour de cet agent structurant et son extraction donnent lieu à une **méso** ou **macro porosité** de type **structurale**.
- Les pores sont des canaux à l'intérieur de la maille d'un matériau cristallin de type zéolithe et engendrent une **micro porosité structurale**.

---

### 2.1 Les différentes voies de synthèse

Les différentes méthodes utilisées pour la préparation d'oxydes métalliques poreux peuvent être classées selon le type de phase (Liquide-Solide-Gaz) impliquées entre le précurseur et le matériau final. La phase finale est celle de l'OMT donc une phase solide (S). En revanche, le précurseur utilisé pour l'OMT sera soit sous forme liquide (L) - dissous, gazeuse (G) – évaporé ou solide (S) – condensé. Il en résulte alors trois différents processus :

- Solide → Solide (SS)
- Gaz → Solide (GS)
- Liquide → Solide (LS)

---

#### 2.1.1 Processus Solide – Solide

Pour ce type de processus on pourra agir selon trois voies différentes :

- par thermolyse du précurseur solide
- par réactions chimiques des oxydes solides (oxydation du métal, décomposition de sels métalliques, pyrolyse de composés organométalliques)
- par réduction d'oxyde métallique (vaporisation puis condensation par excitation laser ou par plasma)

---

#### 2.1.2 Processus Gaz – Solide

Dans ce type de processus le réactif doit se trouver sous forme gazeuse, et il s'apparente aux techniques de CVD (Chemical Vapor Deposition). On peut également effectuer des réactions de condensation en phase vapeur par décomposition pyrolytique ou oxydation de vapeurs métalliques ou de composés organométalliques (alcoxydes ou alcoolates).

### **2.1.3 Processus Liquide – Solide**

La solidification est effectuée directement dans la phase homogène de la solution : par précipitation directe du précurseur, par procédé Sol-Gel, par assemblage coopératif d'espèces, par synthèse hydrothermale ou par synthèse de sels en fusion.

Pour ce type de processus la phase liquide peut être de deux sortes : soit elle est homogène et continue (comme les exemples ci-dessus) soit elle comporte des « gouttelettes » dispersées dans lesquelles la solidification aura lieu.

Ces « gouttelettes » peuvent se créer et se trouver selon différents processus :

- Avec aide de tensioactifs dans des milieux de type émulsion, micellaire ou cristalline lyotropique.
- Par vaporisation, séchage ou pyrolyse d'une dispersion en phase gazeuse.
- Dispersion dans une matrice rigide de polymères organiques.

Les oxydes métalliques poreux seront formés à partir du précurseur correspondant

---

## **2.2 Pour l'oxyde de titane**

Nous avons vu dans le paragraphe 2.1 qu'il existe plusieurs processus de synthèse envisageables pour la formation d'oxydes poreux qui sont tous applicables à l'oxyde de titane. Lors de notre étude, nous nous sommes focalisés sur des synthèses par processus liquide-solide. En effet, dans notre laboratoire, ce processus de synthèse nous a permis d'acquérir une certaine maîtrise dans la synthèse d'oxyde de silicium à haute surface spécifique. De ce fait il nous semblait évident d'appliquer ce savoir-faire à la création de porosité (donc d'augmenter la surface spécifique) dans les oxydes de titane.

Il sera décrit dans ce paragraphe un bref état de l'art sur la synthèse d'oxyde de titane poreux par processus Solide-Solide, Gaz-Solide et Liquide-Solide. Le processus Liquide-Solide par voie d'auto assemblage coopératif sera traité plus en détail dans le paragraphe 4 pour l'oxyde de silicium (qui est le point de départ de ce savoir-faire) et dans le paragraphe 5 pour l'oxyde de titane.

---

### **2.2.1 Processus Solide-Solide pour la formation de TiO<sub>2</sub>**

Il est rapporté dans la littérature que l'oxydation du titane métallique à 10°C dans une solution aqueuse à 50% de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permet la formation d'un gel de titane contenant des groupements peroxydes [1, 2]. En remplaçant le solvant aqueux de cette solution par de l'éthanol (dialyses successives dans des bains de concentration croissante en éthanol) on pourra effectuer une extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique. Il en résulte la formation d'un aérogel d'oxyde de titane amorphe avec une taille de particules comprise entre 2 et 5 nm et une surface spécifique de l'ordre de 350 m<sup>2</sup>/g [3]. Le traitement thermique de ce

gel entre 200 et 700°C donne lieu à une cristallisation de l'oxyde de titane dans sa phase rutile et une diminution de la surface spécifique (80 – 20 m<sup>2</sup>/g).

---

### 2.2.2 Processus Gaz-Solide pour la formation de TiO<sub>2</sub>

L'introduction de vapeur de Ti<sup>0</sup> dans une atmosphère d'oxygène produit un oxyde de titane avec une taille moyenne de particule de 35 nm et une surface spécifique de 40 m<sup>2</sup>/g [4]. L'oxydation par flamme de TiCl<sub>4</sub> et son injection dans des mélanges gazeux de CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> [5], H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> [6], CO-O<sub>2</sub> [7] à des températures >1000°C donnent lieu à la formation de TiO<sub>2</sub> nanostructuré de surface spécifique de l'ordre de 19-22 m<sup>2</sup>/g (pour le mélange TiO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>). Par contre si on fait un mélange gazeux de TiCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> et qu'on le met en contact avec du CH<sub>4</sub> [5], la surface spécifique sera alors de l'ordre de 162-260 m<sup>2</sup>/g avec des tailles de particules inférieur à 10 nm. Il est également décrit que le traitement par CVD d'un mélange de TiCl<sub>4</sub>-Ti(OiPr)<sub>4</sub> dans un milieu O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O produit des oxydes de titane cristallins de type anatase avec une structure fractale et de morphologie différente [8]. L'oxydation par flamme de Ti(OiPr)<sub>4</sub> en présence de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, produit à 900-1430°C un mélange de TiO<sub>2</sub> anatase/rutile et à 1500-1570°C des particules sphériques d'anatase (6-16 nm de diamètre) [9].

---

### 2.2.3 Processus Liquide-Solide pour la formation de TiO<sub>2</sub>

Nous venons de traiter les processus Solide-Solide et Gaz-Solide pour la formation d'oxyde de titane poreux. On constate que ces types de processus permettent de disperser de l'oxyde de titane avec des surfaces spécifiques non négligeables. Cependant ce type de processus est souvent coûteux en énergie et lourd à mettre en œuvre. C'est pourquoi la plupart des travaux visant à créer de la porosité se font par une chimie en solution.

Dans ce processus nous pouvons distinguer plusieurs approches en fonction du type de précurseur utilisé et du type de structurant. Cependant, la majeure partie des ces réactions sont des procédés Sol-Gel modifiés. La création de porosité et la structuration peuvent être attribuées lors de la gélification à la présence d'ions, de molécules organiques, à l'utilisation de différents solvants ou à la présence dans le milieu d'une matrice organique.

Lors de ce type de synthèse, il est également évident que le mode de mûrissement, de séchage et de libération de porosité va jouer un rôle primordial sur la structure et la texture des matériaux et donc sur la surface spécifique.

C'est pourquoi avant de se lancer dans l'étude bibliographique sur les synthèses d'oxyde de titane poreux par processus Liquide-Solide, il sera intéressant de comprendre et maîtriser la chimie des différents précurseurs de titane en solution.

Certaines approches permettent de créer de la porosité par solidification autour d'une « matrice ». L'oxyde de titane se formera autour d'un moule. La structure poreuse provient de la structure initiale du moule.

L'utilisation de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  dissous en milieu  $\text{CO}_2$  supercritique, permet le recouvrement de la surface des pores de charbon actif par les précurseurs de titane. La calcination du charbon actif donne lieu à des matériaux mésoporeux cristallins (anatase) de surface spécifique de  $387 \text{ m}^2/\text{g}$  et de volume poreux de  $0,68 \text{ ml/g}$  [10]. L'hydrolyse de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  autour de sphères de polystyrène (latex) suivie d'une combustion à  $575^\circ\text{C}$  crée un matériau cristallin de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  de surface spécifique, de volume poreux de  $0,26 \text{ ml/g}$  et un réseau interconnecté de macropores de  $100\text{-}200 \text{ nm}$  [11]. La solidification de sol d'oxyde de titane dans les pores cylindriques d'une membrane d'oxyde d'aluminium donne lieu après calcination sous air à  $400^\circ\text{C}$  à des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  de  $200 \text{ nm}$  [12]. En utilisant  $\text{TiF}_4$  comme précurseur, toujours en présence d'une matrice aluminique, on obtient des nanotubes d'une centaine de nanomètres de long et de  $2,5\text{-}5 \text{ nm}$  de diamètre [13]. Il est également possible de créer un oxyde de titane poreux organisé en mettant en présence des sphères de polystyrène de quelques centaines de nanomètres et une suspension colloïdale de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [14].

## 3 Chimie du titane en solution

Cette chimie est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires inorganiques. Ces réactions ont été largement étudiées dans le cas de la silice. Deux voies différentes sont décrites dans la littérature en utilisant comme précurseurs en solution aqueuse soit des sels métalliques soit des composés organométalliques de type alcoolate. Nous allons nous pencher plus particulièrement sur la chimie des alcoolates métalliques appelés également alcoxydes métalliques en solution aqueuse.

---

### 3.1 Comportement du titane métallique en solution aqueuse

Les éléments tétravalents ne sont solubles que dans d'étroits domaines d'acidité, ce qui leur confère une chimie en solution compliquée et relativement mal connue.

Le titane, comme tous les éléments  $d^0$  de faible électronégativité, n'est soluble qu'en milieu fortement acide, dans lequel il subit une hydrolyse spontanée. Il sera en solution sous forme de cations monomères ou condensés aquo-hydroxo.

---

#### 3.1.1 Le solvant $H_2O$

L'eau est le liquide le plus couramment utilisé comme milieu de dispersion en chimie inorganique du fait de son exceptionnel pouvoir de dissolution. L'aptitude de l'eau à dissoudre des solides ioniques et ionocovalents provient de la forte polarité de la molécule ( $\mu = 1,84$  Debye) et de la constante diélectrique élevée du liquide ( $\epsilon = 78,5$ ). Cette forte polarité lui confère la capacité de se fixer sur les ions par le biais d'interactions dipolaires. De plus avec une constante diélectrique aussi élevée, l'eau est un liquide fortement dissociant (abaissement des forces électrostatiques entre les cations et les anions, ce qui entraîne une meilleure dispersion).

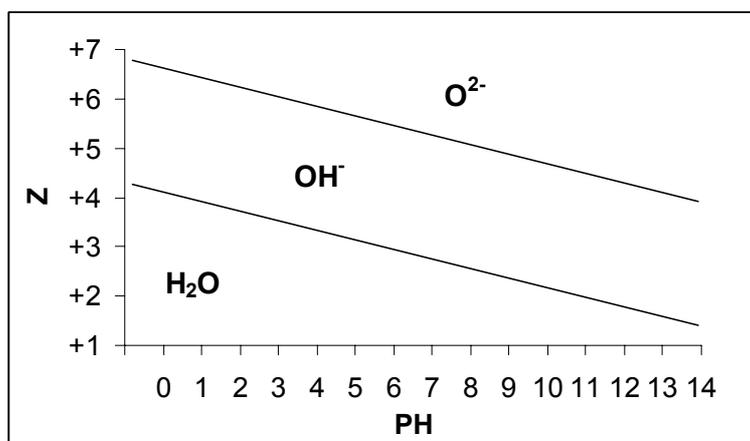
Sur des cations de charge élevée (cations de métaux de transition), la molécule d'eau se comporte comme un ligand car en plus des interactions dipolaires s'ajoute un effet donneur  $\sigma$  vers les orbitales  $d$  vides du cation. C'est pourquoi le cation retient un certain nombre de molécules autour de lui pour former des complexes de type aquo  $[M(OH_2)_N]^{Z+}$ . Selon la taille, la charge et l'acidité du milieu, les molécules d'eau de solvatation peuvent être plus ou moins stables : certaines molécules d'eau pourront perdre des protons et se transformer en ligand hydroxo (OH) ou oxo ( $O^{2-}$ ).

### 3.1.2 Propriétés et comportement du cation Ti(IV) en solution

Le recouvrement des orbitales de valence du cation solvaté et des molécules d'eau permet le transfert électronique depuis l'orbitale moléculaire  $3a_1$  de l'eau vers les orbitales atomiques vides ou partiellement remplies du cation Ti(IV). Le transfert est d'autant plus important (la liaison M-O est d'autant plus forte) que le cation est plus polarisant, c'est à dire qu'il possède une charge élevée et un petit rayon ionique. Le transfert  $\sigma M \leftarrow OH_2$  a pour effet d'abaisser la densité électronique dans l'orbitale moléculaire liante  $3a_1$ , donc d'affaiblir la liaison O-H. Le caractère ionique de la liaison O-H s'accroît et la charge positive portée par les atomes d'hydrogène augmente. Corrélativement, la charge positive portée par le cation s'abaisse. Les différentes charges portées par les atomes du complexe de titane hexahydraté sont représentées ci-dessous :

$$[Ti(OH_2)_6]^{3+} : \chi = 2,848 ; \delta(M) = +0,98 ; \delta(O) = -0,25 ; \delta(H) = +0,38 ; \delta(H_2O) = +0,51$$

L'acidité de l'aquo-ion dépend directement de l'importance du transfert  $\sigma$ . Le cation peut être coordonné à trois types de ligands : aquo ( $H_2O$ ), hydroxo ( $OH^-$ ) et oxo ( $O^{2-}$ ). Il est ainsi possible de modifier la nature de la sphère de coordination du cation en fonction de sa charge formelle (Figure 3-1).



**Figure 3-1 : Diagramme indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle  $Z$  et le pH du milieu [15].**

A mesure que la charge du cation croît, le nombre de ligands oxo coordonnés à l'élément central augmente aux dépens des ligands hydroxo et l'acidité de ces derniers augmente. En milieu acide, pour le titane la forme aquo-hydroxo  $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$  est la plus acide alors que pour le silicium c'est la forme  $[Si(OH)_3(OH_2)]^{3+}$ . La différence de taille de leur rayon ionique  $Ti^{4+} = 0,68\text{\AA}$  et  $Si^{4+} = 0,41\text{\AA}$  et par conséquent de leur coordinence ( $N_{Ti}=6$  et  $N_{Si}=4$ ) explique le plus fort pouvoir polarisant du silicium. En milieu alcalin, les formes les plus basiques pour le titane et le silicium en solution, seront :  $TiO(OH)_3^-$  et  $SiO_2(OH)_2^{2-}$ .

On constate que le ligand hydroxo est majoritaire dans la sphère de coordination sur un large domaine de pH et, de ce fait, le titane présente une forte tendance à précipiter. Le diagramme charge-électronégativité [15] prévoit la formation d'oxyde pour le titane et de polyanions pour le silicium. Les hydroxydes  $M(OH)_4$  ne sont en général pas stables. Ils se déshydratent spontanément pour former des oxydes hydratés  $MO_2 \cdot nH_2O$  souvent polymorphes.

Les cations tétravalents à cause de leur charge formelle élevée, subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide pour donner des polycations. L'ion Ti(IV) existe à  $pH = 0$  sous la forme  $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$ . La charge positive du ligand OH ( $\delta = +0,06$ ) ne permet pas la condensation et cet ion, acide, qui est en équilibre avec le complexe  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ . Ce complexe dans lequel les ligands hydroxo portent une faible charge négative ( $\delta = -0,01$ ) semble demeurer monomère en solution, en équilibre avec l'ion titanyle  $[TiO(OH_2)_5]^{2+}$  formé par oxolation intramoléculaire. Il n'y a cependant aucune preuve expérimentale qui permette d'affirmer l'existence de cet ion en milieu non complexant. En milieu d'acidité moins élevée, l'ion  $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$  doit vraisemblablement donner lieu à des phénomènes de condensation comme pour l'octamère  $[Ti_8O_8(OH)_{12}(OH_2)_X]^{4+}$ .

### 3.2 Phase solide

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques [16]. L'oxyde TiO appartient à la grande famille des oxydes  $Ti_nO_{2n-1}$  qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS [17], et qui inclut la phase Magnéli ( $4 \leq n \leq 9$ ). L'oxyde  $TiO_2$  existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression. Pour ajouter à cette complexité, le  $TiO_2$  peut accepter les formes non stœchiométriques de type  $TiO_{2-x}$  ou  $TiO_{2+x}$  [15]. Il a été montré par Marchand *et al* [18] que l'oxyde de titane peut également cristalliser sous une autre forme appelée  $TiO_2$ -B. Cette phase, qui n'existe pas dans la nature, est obtenue en chauffant à  $500^\circ C$  le composé  $Ti_4O_7(OH)_2(OH_2)_2$  résultant du traitement acide de  $K_2Ti_4O_9$ . L'oxyde  $TiO_2$  peut donc se trouver à l'état solide, dans deux états : amorphe ou cristallin.

La phase rutile est la phase haute température de l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ). Elle est thermodynamiquement stable. L'anatase est la phase basse température. Ci-dessous sont représentées les différentes températures auxquelles ont lieu les transitions de phase pour l'oxyde de titane (Figure 3-2).

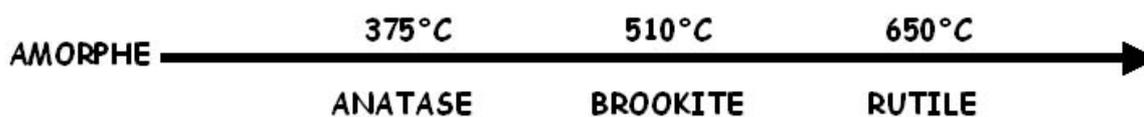


Figure 3-2 : Transitions de phase de l'oxyde de titane  $TiO_2$

### 3.2.1 Les différentes formes cristallines

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (Figure 3-3). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre  $TiO_6$  partage une arête commune le long de l'axe  $[001]$  et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation - anion - cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $Ti^{3+}$ , la conductivité électrique peut être induite *via* des interactions cation - cation ou  $Ti^{3+}$  - anion -  $Ti^{4+}$  [19]. La distance inter-ionique moyenne [20] dans le rutile est de  $1,959\text{\AA}$  pour la liaison Ti-O ainsi que  $2,96\text{\AA}$  et  $3,57\text{\AA}$  pour les liaisons Ti-Ti.

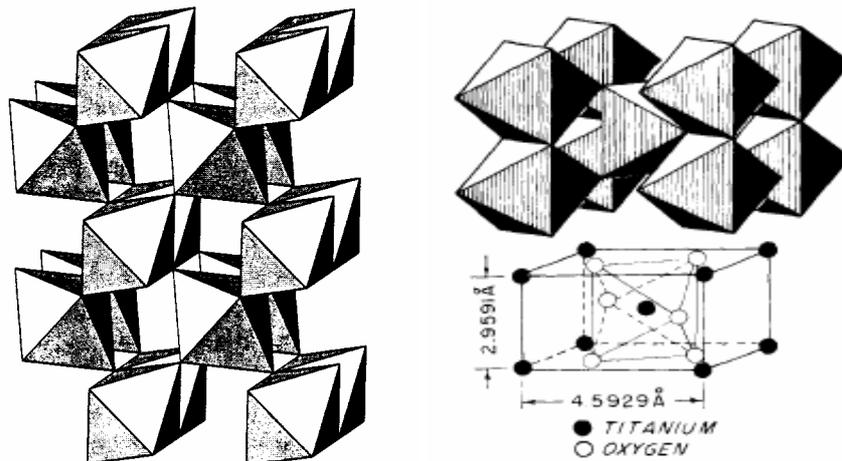


Figure 3-3 : Structure cristalline de la phase rutile de l'oxyde de titane

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (Figure 3-4).

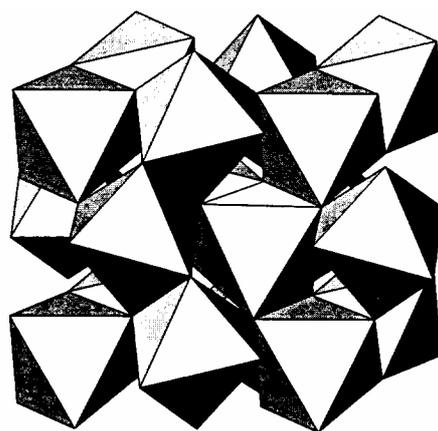


Figure 3-4 : Structure cristalline de la phase brookite de l'oxyde de titane

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O ( $1,917\text{\AA}$  de moyenne) sont sensiblement égales (Figure 3-5).

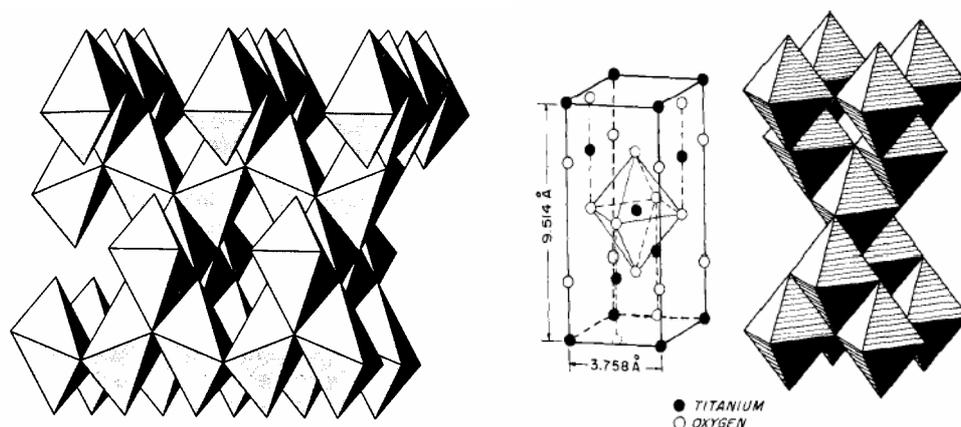


Figure 3-5 : *Structure cristalline de la phase anatase de l'oxyde de titane*

Les phases haute pression ont une structure columbite ( $\alpha\text{-PbO}_2$ ), avec des octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui partagent deux arêtes. Les arêtes partagées présentent des distances O-O plus petites (Figure 3-6).

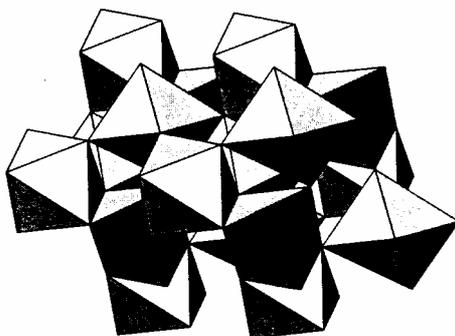


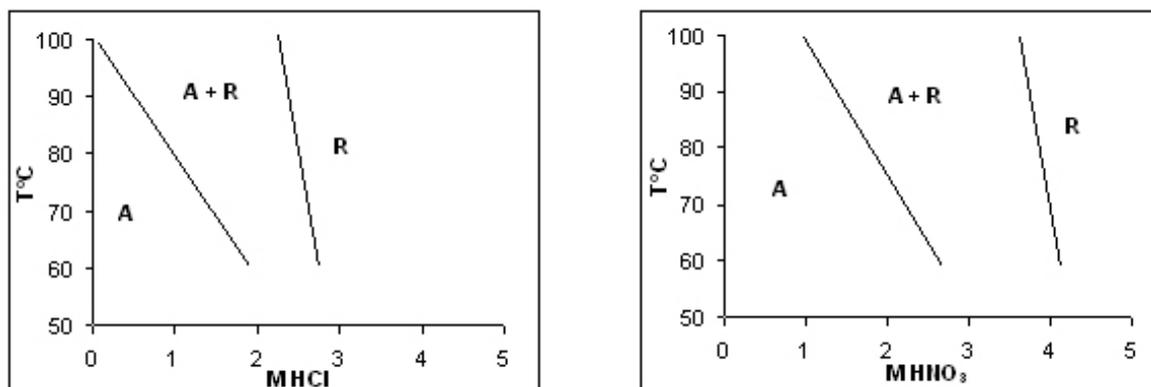
Figure 3-6 : *Structure cristalline des phases haute pression.*

### 3.2.2 Formation de la phase solide en solution

L'ion  $\text{Ti(IV)}$  est trop polarisant pour former des hydroxydes  $\text{Ti(OH)}_4$  stables ; il se déshydrate spontanément par oxolation pour former l'oxyde  $\text{TiO}_2$  selon la réaction générale suivante :



Selon les conditions expérimentales de précipitation en milieu peu ou non complexant (solution d'acide chlorhydrique ou nitrique), le titane forme l'oxyde  $\text{TiO}_2$  de variété rutile en milieu très acide et à température élevée. La variété anatase est obtenue dans des conditions d'acidité moins forte et de température plus basse (Figure 3-7).



**Figure 3-7 : Domaine de précipitation du rutile (R) et de l'anatase (A) en fonction de la molarité en HCl ou HNO<sub>3</sub> et de la température des solutions [15].**

Le comportement du titane peut être interprété en considérant que le premier stade de condensation par ololation du précurseur de charge nulle  $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$  est la formation du dimère  $[\text{Ti}_2(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_2]^0$  dans lequel les deux octaèdres partagent une arête (double pont hydroxo). La croissance de cet « embryon » par ololation avec des monomères peut conduire à des germes de géométries distinctes qui pourront être des chaînons rectilignes ou coudés. La condensation ultérieure des « embryons » par oxolation est alors susceptible d'amorcer la cristallisation du rutile ou de l'anatase (Figure 3-8). Compte tenu des positions relatives possibles des deux molécules d'eau dans le dimère, la probabilité pour que la croissance de l'« embryon » s'effectue selon le partage d'arêtes dans un même plan pour former des chaînons rectilignes est minimisée. De ce fait, la cristallisation de l'anatase paraît plus probable que celle du rutile et cela quelles que soient les conditions expérimentales. Le rutile étant la phase thermodynamiquement la plus stable, sa cristallisation doit avoir lieu selon un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald (dissolution-cristallisation) et cela aux dépens de la phase anatase.

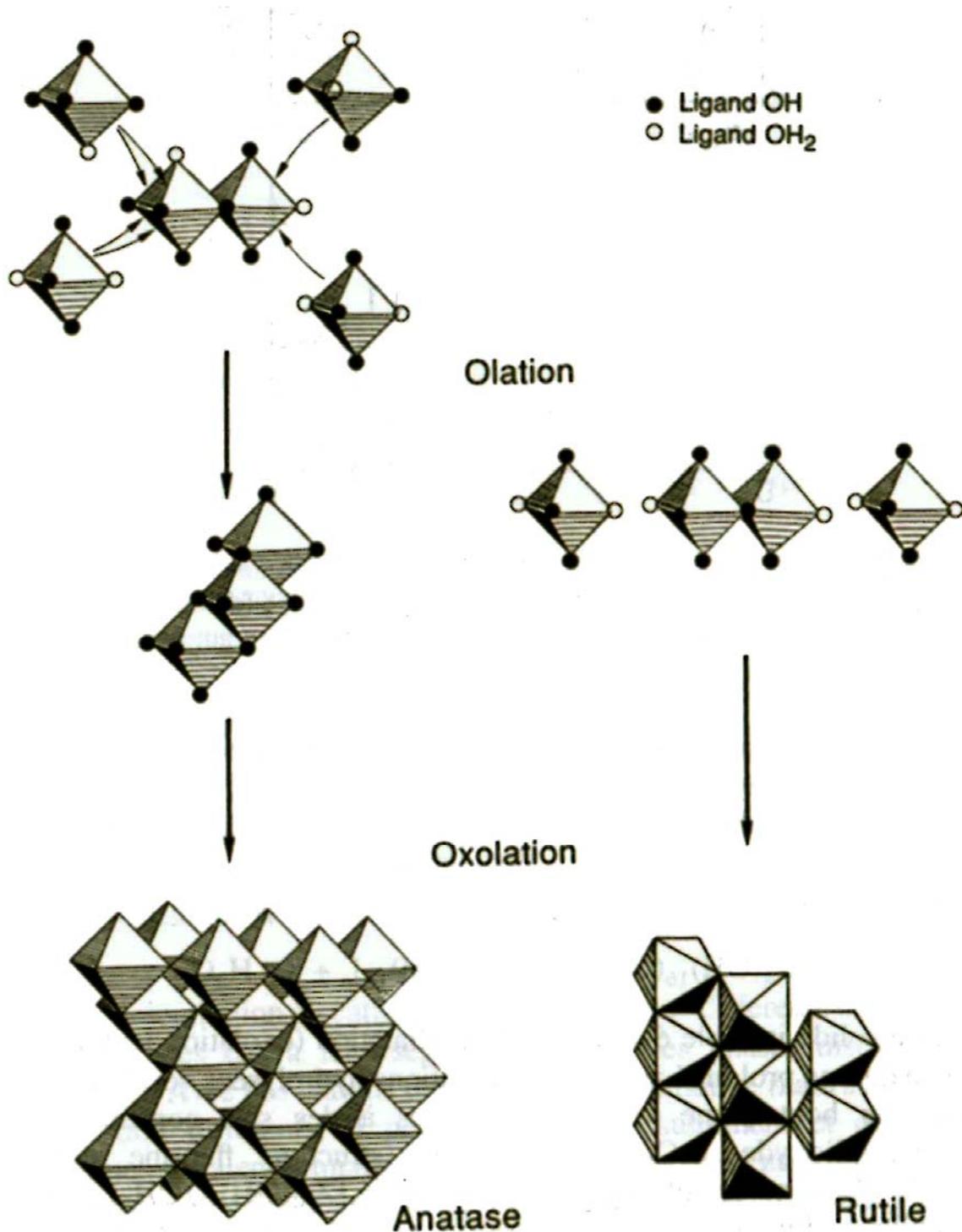
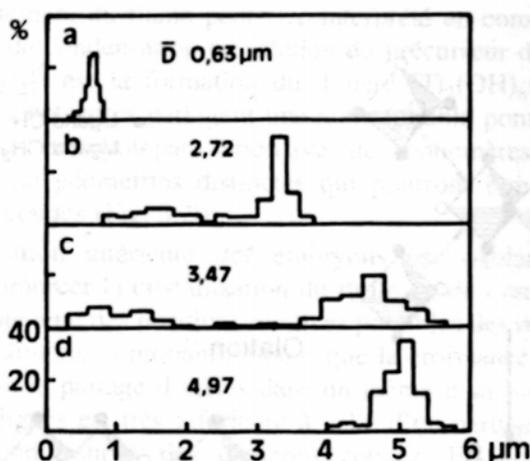


Figure 3-8 : Formation des phases rutile et anatase de l'oxyde de titane à partir de solutions aqueuses [15]

L'anatase cristallise effectivement sous forme de petites particules à basse température et en milieu le moins acide (Figure 3-7), conditions où le solide est le moins soluble. En milieu plus acide, il est probable que la phase anatase soit certes formée, mais la solubilité plus marquée de l'oxyde favorise les équilibres de dissolution-cristallisation et donc la formation de la phase rutile [15]. L'accroissement considérable de la taille des particules avec la durée de la

thermo-hydrolyse (Figure 3-9) montre clairement l'intervention d'un tel mécanisme. On observe également la formation exclusive de la phase anatase lors de l'hydrolyse de  $\text{TiCl}_4$  en phase vapeur. Dans ces conditions, l'absence de solvant ne permet pas l'évolution vers la phase rutile.



**Figure 3-9 : Distribution de taille des particules de rutile en fonction du temps de chauffage à 95°C. Durée (a) 0 ; (b) 1 heure ; (c) 3 heures ; (d) 6 heures. ( $\text{HCl}$  : 2,13 mol/l et  $\text{Ti}$  : 0,22 mol/l)[15]**

Les phénomènes d'hydrolyse et de condensation qui régissent la réactivité de nos précurseurs inorganiques en solution pour la formation de l'oxyde ont été analysés en prenant en compte le rôle des ligands aquo et hydroxo de la sphère de coordination du  $\text{Ti(IV)}$ . On comprend qu'une substitution de ces ligands par des molécules ou des anions présents en solution peut modifier le comportement et la réactivité du cation vis-à-vis des réactions de condensation et de précipitation.

Comme nous l'avons vu précédemment, en présence de chlorures ou de nitrates, la thermolyse vers 100°C de solutions acides de  $\text{Ti(IV)}$  conduit aux phases rutile ou anatase. Les milieux fortement acides (>2 mol/L) et l'élévation de température privilégient la formation de rutile aux dépens de l'anatase. En présence de sulfates ou de fluorures en solution, la réaction ne produit que la phase anatase, sous forme de petites plaquettes irrégulières. Avec le sulfate, leur taille moyenne n'évolue pratiquement pas avec le vieillissement. Avec le fluorure, les particules sont plus petites mais leur taille évolue en fonction du temps de réaction (Figure 3-10). La complexation du titane par le sulfate et le fluorure peut être efficace en milieu fortement acide. Elle ne l'est pas par le chlorure. Le précurseur complexé non chargé s'écrit  $[\text{Ti}(\text{OH}_3)_x(\text{OH}_2)_n]^0$  ( $X = [\text{HSO}_4^-]$ ,  $\text{F}^-$ ) avec  $n = 2$  ou  $1$  selon que le ligand est bi- ou monodentate. Avec le fluorure, monodentate, la possibilité d'avoir deux ligands  $\text{H}_2\text{O}$  en trans, permettant une condensation par des arêtes opposées, est faible. Ce mode de condensation est impossible avec un ligand bidentate qui ne laisse qu'une seule molécule d'eau dans la sphère de coordination. En conséquence, seule la phase anatase va se former. Dans les deux cas ce mécanisme ne peut être invoqué que si les complexes sont suffisamment stables. Finalement, les ions complexants du titane empêchent les équilibres de dissolution-cristallisation et stabilisent la phase anatase.

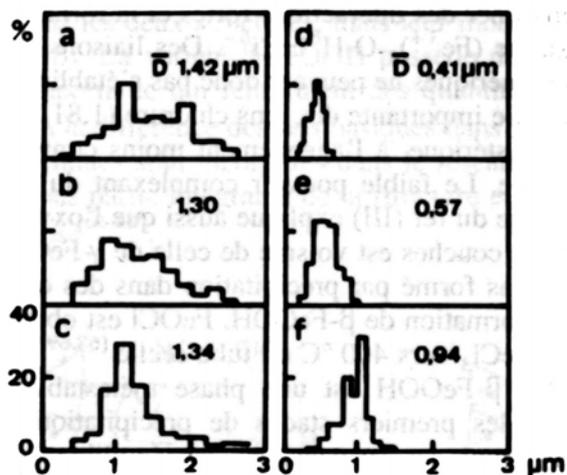


Figure 3-10 : Distribution de taille des particules d'anatase en fonction du temps de chauffage à 95°C (a-c) en milieu sulfate, (d-f) en milieu fluorure. Durée du chauffage (a)(d) 1 heure ; (b)(e) 3 heures ; (c)(f) 6 heures. HCl : 2,3 mol/l Ti : 0,22 mol/l ; (a-c)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,48 mol/l ; (d-f) NaF 0,112 mol/l [15]

### 3.3 Les Alcoolates de titane en solution

Lors de notre étude sur la synthèse d'oxyde de titane à grande surface spécifique, les précurseurs inorganiques les plus utilisés seront des alcoolates (ou alcoxydes) de titane. De ce fait, une bonne compréhension de leur réactivité est nécessaire.

#### 3.3.1 Transformation chimique des solutions d'alcoolates (alcoxydes)

Les alcoolates ou alcoxydes métalliques  $\text{M}(\text{OR})_n$  sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. Lorsqu'ils sont en solution dans leur alcool ROH, ils apparaissent en général polymérisés. Le groupement alcoxyde OR (R =groupement organique saturé ou insaturé) est un fort donneur d'électrons  $\pi$ , ce qui stabilise le haut degré d'oxydation du métal. Par comparaison avec les sels métalliques, la « contamination » qu'ils peuvent introduire dans une réaction ne peut provenir que des groupements organiques d'où leur utilisation en chimie Sol-Gel. Ces derniers doivent donner une stabilité et une volatilité suffisantes à l'alcoolate pour pouvoir être manipulés, mais ils doivent également se prêter à des ruptures nettes des liaisons M-OR ou MO-R afin de produire un oxyde pur. Le degré d'ionocité de la liaison M-O, qui dépend de la taille et de l'électronégativité de l'atome métallique, est un facteur important. Selon les règles de Pauling, une différence d'électronégativité de 1,7 entre le métal et l'oxygène indique une liaison ionique à 50%, ce qui serait le cas pour beaucoup d'alcoolates. Mais on considère qu'un grand nombre d'entre eux sont « suffisamment » covalents, ce qui est le cas pour les alcoxydes de titane. La réactivité des

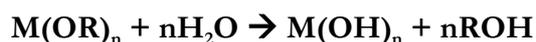
alcoxydes de titane pourra être comparée à celle des alcoxydes de silicium mais avec deux différences majeures :

- la plus faible électronégativité du titane par rapport au silicium qui donne au titane un caractère électrophile
- la possibilité pour le titane d'augmenter son degré de coordination qui n'est pas totalement atteint dans le précurseur moléculaire.

De ce fait, les alcoolates métalliques sont très sensibles à l'humidité, la chaleur et la lumière. La chimie d'hydrolyse et de condensation de ces alcoolates est aussi complexe que celle des sels métalliques, et le modèle de charge partielle s'applique comme dans le cas des cations.

### 3.3.2 Hydrolyse et Condensation des alcoolates métalliques

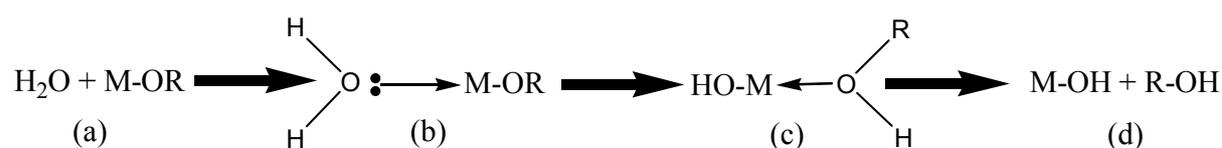
Le groupement (OR) étant électronégatif, le métal sera sujet à des attaques nucléophiles. Les alcoxydes métalliques réagissent facilement avec l'eau pour former des hydroxydes. Le mécanisme réactionnel s'écrit de la façon suivante :



Cependant, cette réaction est beaucoup plus complexe. En effet, deux processus sont impliqués dans la formation d'un réseau d'oxyde métallique : l'hydrolyse et la condensation.

#### 3.3.2.1 L'hydrolyse

L'hydrolyse d'un alcoxyde métallique a lieu lorsqu'il se forme des groupements hydroxo M-OH en présence d'eau.



(a) : Addition nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique chargé positivement.

(b) : Etat de transition dans lequel le degré de coordination du métal a augmenté d'une unité.

(c) : Le proton de la molécule d'eau est transféré sur l'atome d'oxygène d'un groupement (OR) chargé négativement. Dans cet état de transition, le groupe partant sera celui portant la plus grande charge positive.

Ce mécanisme ((a)→(d)) est un mécanisme de substitution nucléophile. La distribution des charges régit la thermodynamique de cette réaction qui sera fortement favorisée lorsque :

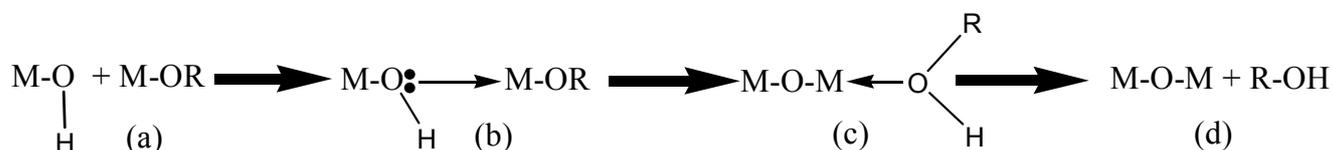
- le caractère nucléophile de la molécule entrante et le caractère électrophile de l'atome métallique sont forts :  $\delta(\text{O}) \ll 0$  et  $\delta(\text{M}) \gg 0$
- le caractère nucléofuge de la molécule partante est fort :  $\delta(\text{ROH}) \gg 0$

- la différence d'énergie entre le degré maximum de coordination du métal avec son état d'oxydation (N-z) est élevée (faible énergie d'activation pour l'étape (a))
- le caractère acide du proton est fort (faible énergie d'activation dans l'étape (b)).

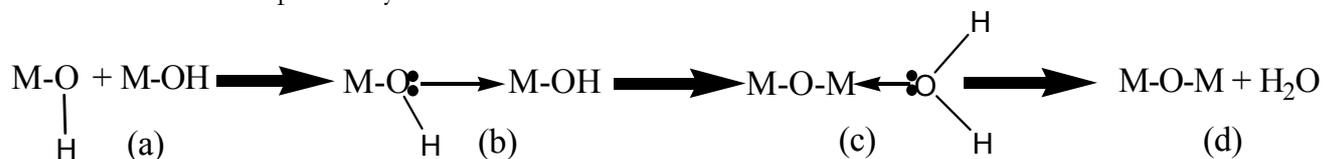
### 3.3.2.2 La condensation

D'un autre côté, l'étape de condensation est également un mécanisme complexe qui a lieu dès que des groupements hydroxo sont formés. On doit considérer, lors de la condensation, trois mécanismes compétitifs : l'alcoxolation, l'oxolation et l'olation.

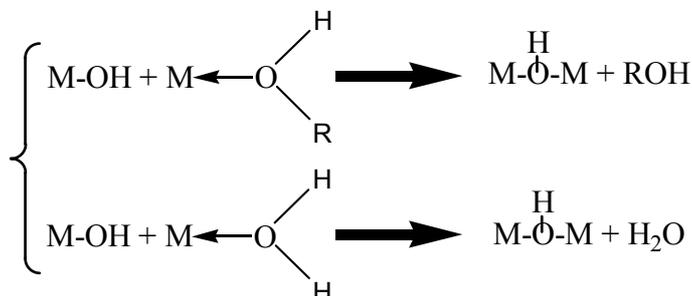
- L'alcoxolation est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M). Le mécanisme réactionnel est identique à celui de l'hydrolyse en remplaçant le proton (H) par un atome métallique (M).



- L'oxolation suit le même mécanisme que l'alcoxolation mais, le groupe R de la molécule partante est un proton. On aura donc élimination d'une molécule d'eau : condensation par déshydratation.



- L'olation, en revanche, aura lieu si l'atome métallique sous sa forme alcoxyde n'a pas atteint son degré de coordination maximum. Il se crée alors des ponts « hydroxo » entre les atomes métalliques (liaison M-OH-M) par l'élimination d'une molécule de solvant. Cette dernière peut être, soit H<sub>2</sub>O, soit ROH, ce qui dépendra de la concentration en eau dans le milieu réactionnel.



La thermodynamique de cette substitution nucléophile est régie par les distributions de charge. La réaction est fortement favorisée si le caractère électrophile du métal et le caractère nucléophile du groupe entrant sont forts :  $\delta(\text{O}) \ll 0$  et  $\delta(\text{M}) \gg 0$ .

Ces quatre réactions (l'hydrolyse, l'alcoxolation, l'oxolation et l'olation) jouent un rôle déterminant lors de la transformation du précurseur métallique en un réseau d'oxyde métallique. En effet, la structure et la morphologie de cet oxyde dépendent de la contribution relative de chaque réaction. De ce fait, lors de l'expérimentation, on peut jouer sur la contribution de telle ou telle réaction en faisant varier les paramètres de type interne (nature de l'alcoxyde, des groupements R et de sa structure) et les paramètres de type externe (température, concentration, type de solvant, rapport eau/alcoxyde) afin de contrôler cette transformation.

### 3.3.3 Nature et comportement du précurseur métallique

Comme les métaux de transition sont plus électropositifs que la silice, l'hydrolyse des alcoxydes de titane sera plus facile. Le tableau ci-dessous nous montre la forte différence entre le titane et la silice pour ce qui est de la charge partielle portée par l'atome métallique.

Alcoxyde	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Si(OEt) <sub>4</sub>
$\delta(M)$	+ 0,63	+ 0,32

De ce fait, on comprend que les alcoxydes de titane réagissent plus « rapidement » que ceux de silice lorsqu'ils sont en contact avec l'eau. Une autre particularité des alcoxydes de métaux de transition est qu'ils peuvent augmenter leur degré de coordination lors de l'hydrolyse. On peut s'attendre à ce que le taux d'hydrolyse soit plus élevé qu'avec des alcoxydes de silicium dont le degré de coordination maximum est satisfait. Le fait que dans les alcoxydes de titane, le degré de coordination maximal ne soit pas atteint va permettre aux orbitales d vacantes de pouvoir accepter un doublet électronique (de l'oxygène ou de l'azote). Par conséquent, lorsqu'un alcoxyde se trouve dans un solvant non polaire, il va pouvoir augmenter son degré de coordination par la formation de ponts alcoxy. Il en résulte alors la formation d'oligomères plus ou moins condensés. Les alcoxydes de titane comportant des groupements alkyles primaires sont des trimères, car l'atome de titane opte pour une coordinence cinq, alors que ceux comportant des groupes alkyl secondaires ou tertiaires seront des monomères se trouvant dans un environnement tétraédrique. Il en résulte des différences de réactivité en fonction des différentes structures (ramification de l'alcoxyde).

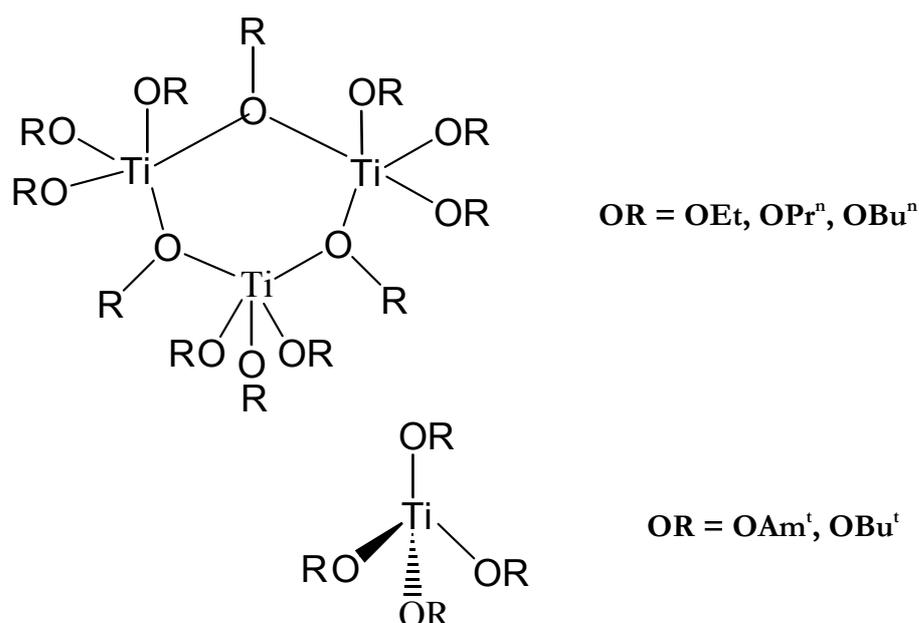


Figure 3-11 : Structure moléculaire des précurseurs de type  $\text{Ti}(\text{OR})_4$

L'hydrolyse de l'éthylate (ou éthoxyde) de titane  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , de l'isopropylate (ou isopropoxyde) de titane  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  et du butylate (ou butoxyde) de titane  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , sont des réactions très exothermiques. Des complexes peroxy, dont la principale espèce est  $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{\text{aq}}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , se forment en donnant une couleur orange intense [15]. Les produits solides finaux de l'hydrolyse devraient être l'acide métatitanique  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  ou l'acide orthotitanique  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . On considère pourtant que les alcoolates de titane sont des précurseurs dont l'hydrolyse et la condensation peuvent être contrôlées aisément en jouant sur le rapport d'eau d'hydrolyse  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alk}]$  ainsi que sur la concentration des réactifs. Il a été montré, que pour un rapport d'hydrolyse  $h \geq 3$  des groupes alkyles restent présents dans un solide qui n'est réellement aucun des deux acides précédents. De plus la nature du groupe alkyle est importante puisqu'un groupe alkyle plus gros ralentit l'hydrolyse et la cinétique de diffusion, ce qui a pour effet de produire par condensation des polymères plus petits. Le taux d'hydrolyse décroît avec l'augmentation de la taille du groupement alkyle (Tableau 1).

R	$\delta(\text{Ti})$	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{H})$
$\text{CH}_3$	+0,66	-0,16	+0,12
$\text{C}_2\text{H}_5$	+0,63	-0,16	+0,10
n- $\text{C}_4\text{H}_9$	+0,61	-0,15	+0,09
n- $\text{C}_6\text{H}_{13}$	+0,60	-0,15	+0,08
n- $\text{C}_9\text{H}_{19}$	+0,59	-0,15	+0,07
$\text{Ti}(\text{OR})_4$			

Tableau 1 : Distribution de charges sur les alcoolates de titane

Le fait que la charge partielle de l'atome de titane diminue en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, le rend moins sensible à l'hydrolyse. De plus, la charge partielle portée par le proton diminue, ce qui aura pour effet de diminuer son acidité et donc sa labilité.

### 3.4 Contrôle de la dispersion de l'oxyde titane

L'oxyde de titane formé par processus liquide-liquide est la voie de synthèse la plus douce et la plus évidente pour créer de la porosité d'une manière contrôlée. Les synthèses permettant de disperser l'oxyde de titane en créant de la porosité suivent les voies de la chimie Sol-Gel. L'état de l'art décrit ci-dessous traitera des différentes synthèses dans lesquelles le précurseur de titane est en solution. Ce type de synthèses reste à ce jour le meilleur moyen pour disperser l'oxyde de titane tout en créant de la porosité et par conséquent augmenter la surface spécifique.

#### 3.4.1 Synthèse par précipitation et réaction Sol-Gel :

En solution aqueuse,  $\text{TiCl}_4$  est violemment hydrolysé à température ambiante (réaction très rapide et exothermique) et précipite sous forme d'hydroxyde avec formation d'acide chlorhydrique. L'abaissement de la température est nécessaire pour stabiliser le titane sous forme d'un sol de  $\text{TiOCl}_2$ . Lors de la réaction de gélification, le contrôle de l'hydrolyse-condensation se fera par élévation de la température et/ou ajout d'une base. La gélification à  $70^\circ\text{C}$  ainsi que l'utilisation de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou de  $\text{NaOH}$  permet la formation de xérogel de  $420 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $320 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivement [21]. La dialyse par du butanol du gel de titane hydraté  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$  suivie d'une extraction à  $325^\circ\text{C}$  en milieu supercritique donne lieu à la formation d'un aérogel de  $167 \text{ m}^2/\text{g}$  et de volume poreux de  $1,3 \text{ ml/g}$  [22]. Le xérogel correspondant séché à l'air à température ambiante a une surface de  $52 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume poreux de  $0,06 \text{ ml/g}$ . Le traitement thermique à  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  de ces xérogels a pour effet une perte de la surface spécifique de  $20\text{-}80 \text{ m}^2/\text{g}$ . Il en résulte la cristallisation de l'oxyde de titane sous sa forme anatase avec des tailles de particule de l'ordre de  $8\text{-}10 \text{ nm}$ . Si le processus de gélification est effectué dans des conditions hydrothermales (autoclave) il se forme des particules d'anatase de  $8\text{-}20 \text{ nm}$  en forme d'aiguilles. L'augmentation du pH dans ces conditions a pour effet un changement de forme des cristaux d'anatase (sphères) [23].

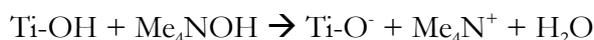
La texture et la structure des oxydes de titane poreux synthétisés par des réactions Sol-Gel à partir d'alcoxydes de titane peuvent être contrôlées en ajustant le taux d'hydrolyse/condensation en fonction de l'alcoxyde utilisé, du type de solvant et du rapport  $h = \text{H}_2\text{O}/\text{alcoxyde}$ .

En fonction des différents solvants utilisés (méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol et butan-2-ol) la vitesse de gélification varie : par exemple la formation d'un gel à partir du butoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{n-BuO})_4$ ), est la plus rapide dans le méthanol (40 s). En augmentant le taux d'hydrolyse au-delà des conditions stœchiométriques ( $h=4$ ), on constate une diminution de la surface spécifique de  $200$  à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  des aérogels d'oxyde de titane calcinés à  $500^\circ\text{C}$  [24]. Si on augmente la température de  $20$  à  $80^\circ\text{C}$  lors de la gélification de  $\text{Ti}(\text{n-PrO})_4$  la surface spécifique augmente considérablement de  $8$  à  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  [25].

En faisant subir un traitement hydrothermal (80-240°C) à des gels de type  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$ , il se forme des nanocristaux d'anatase. Si on augmente la température du traitement hydrothermal (180-250°C), il se forme alors en milieu acide des nanocristaux de rutile [26].

### 3.4.2 Utilisation de cations labiles et porogènes

La redissolution du gel obtenu par l'hydrolyse de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) suivi d'un traitement hydrothermal conduit à la structuration en phase hexagonale de cristaux d'anatase [27, 28]. Les analyses par microscopie électronique à transmission montrent clairement une structuration en « nid d'abeille » de l'oxyde de titane. L'utilisation du TMAOH engendre la formation d'espèces  $\text{TiO}^-$  à fort caractère nucléophile.



Chemsddine *et al.* [28] expliquent que la structuration hexagonale est due à des interactions électrostatiques entre les cations  $\text{Me}_4\text{N}^+$  et les espèces négatives de titane de type polyanion. La taille et la forme des nanocristaux d'anatase dans cette structure hexagonale peuvent être ajustées en jouant sur le traitement hydrothermal, le rapport TMA/Ti et la concentration en alcoxyde. Cependant aucune information concernant les propriétés de texture sur ce type de solide n'a été publiée.

L'hydrolyse du  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  en présence d'une autre base de type  $\text{NH}_4\text{OH}$  a également été étudiée par Khalil *et al.* [29] en fonction de la polarité du solvant : elle engendre des cristaux d'anatase mésoporeux. Dans l'isopropanol (polaire), une augmentation du rapport  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Ti}$  (0,125 à 1) et une calcination à 400°C augmente la surface spécifique de 23 à 67  $\text{m}^2/\text{g}$ . En revanche, dans le n-heptane (non polaire) la surface diminue de 73 à 30  $\text{m}^2/\text{g}$ . Plus le solvant est polaire plus il faut augmenter le taux d'ammonium dans la solution. En effet, lors de l'hydrolyse du  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  des analyses par spectrométrie infrarouge montrent qu'une grande quantité de cations  $\text{NH}_4^+$  restent à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Cela a pour effet une déprotonation de la surface qui affaiblit le taux de liaisons hydrogène et par conséquent les possibilités lors du traitement thermique de condenser le système. L'introduction d'eau dans ce type de synthèse permet d'augmenter la surface spécifique jusqu'à 125 et 102  $\text{m}^2/\text{g}$  dans le n-heptane et l'isopropanol respectivement [30]. Toujours dans le même registre, l'hydrolyse du  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  en présence d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) donne lieu en présence d'eau et après calcination à 450°C à un matériau mésoporeux de 105  $\text{m}^2/\text{g}$  [31]. Dans l'éthanol, après calcination la surface spécifique est de 34  $\text{m}^2/\text{g}$ . Si on fait précéder cette calcination d'un traitement hydrothermal la surface augmente à 64  $\text{m}^2/\text{g}$ . Rodriguez-Clementez *et al.* [31] montrent que la mésostructure disparaît après la calcination et que la porosité est une mésoporosité inter-particulaire pour ce type de matériaux.

La création de porosité par les voies sol-gel décrites ci-dessus en utilisant des alcoolates de titane donne de bons résultats en terme de dispersion et de surface spécifique mais ne permet pas un contrôle sur la régularité de la porosité. Zheng *et al.* [32] ont introduit dans une réaction sol-gel acido-catalysée des composés organiques non tensioactifs comme générateurs de porosité (« porogènes »). En incorporant des « porogènes » (acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique, glycérol ou pentaérythritol dans un mélange eau/éthanol) à une solution

éthanolique de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  traitée par de l'HCl à 60°C, un gel se forme au bout de 24H à température ambiante. L'extraction à l'eau à chaud du xérogel correspondant (gel séché mais non calciné) donne des solides présentant une isotherme d'adsorption-désorption de type IV avec une surface spécifique de l'ordre de 300 m<sup>2</sup>/g et une étroite distribution de taille des pores centrée sur 3,4 nm pour les solides utilisant le glycérol comme porogène. L'utilisation d'urée comme porogène [33, 34] permet la formation d'un xérogel de 350 m<sup>2</sup>/g et une taille de pores de l'ordre de 5,4 nm. L'utilisation de polymères comme le polyéthylène glycol (PEG) et le polyacrylamide (PAA) comme porogène en présence de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  permet la synthèse d'oxyde de titane mésoporeux cristallin (anatase) de 116 et 155 m<sup>2</sup>/g respectivement après calcination à 400°C [35]. En présence de PAA le diamètre moyen des pores diminue de 7,5 à 4,2 nm avec l'augmentation du taux de PAA (0,5% à 3% en masse). Avec le PEG le diamètre moyen des pores passe de 6,5 à 3,7 nm pour des gels contenant de 1% à 3% de polymère. Sato *et al.* [36, 37] ont utilisé  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  en présence d'acide stéarique comme régulateur de porosité dans du propan-1-ol. Après calcination à 400°C pendant 4 heures sous air pour un rapport Ti/acide stéarique décroissant de 3,33 à 0,83, les solides obtenus présentent une augmentation proportionnelle de la taille des pores (6 à 16 nm) et de la surface spécifique (80 à 120 m<sup>2</sup>/g). Si la calcination a lieu à 600°C pendant 4 heures, les solides subissent un changement de phase cristalline de l'anatase vers le rutile. Il en résulte un effondrement de la surface spécifique (1 m<sup>2</sup>/g).

---

### 3.4.3 Influence du mode de mûrissement

Le mode de séchage de ces gels d'oxyde de titane joue un rôle primordial sur la texture et la stabilité des matériaux. Les aérogels obtenus par des extractions par solvant en milieu super critique à haute température ont des surfaces spécifiques comprises entre 100 et 350 m<sup>2</sup>/g [25, 38] alors que ceux obtenus par des extractions en milieu CO<sub>2</sub> supercritique (basse température) donnent des solides dont la surface spécifique est supérieure à 400 m<sup>2</sup>/g [39]. La calcination à 400-500°C a pour effet une diminution de la surface spécifique due aux phénomènes de cristallisation et de frittage. Les matériaux ainsi traités montrent néanmoins des surfaces spécifiques de 200-300 m<sup>2</sup>/g [38, 39].

## 4 Comment structurer la mésoporosité : l'exemple précurseur de la silice

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que de nombreuses voies de synthèse nous permettent de créer, structurer et contrôler la porosité des oxydes. Parmi les différents chemins existants à ce jour, il en existe un, qui, pour le cas particulier de la silice, a permis d'ouvrir la voie d'une chimie bien particulière basée sur une organisation coopérative d'espèces organiques (micelles de tensioactifs) et inorganiques (la silice) autour d'une mésostructure. Cette voie d'auto assemblage (processus Liquide-Solide) donne des matériaux appelés Matériaux aux Tensioactifs Structurants (**MTS**).

---

### 4.1 Qu'est ce qu'un MTS ?

En 1992, les chercheurs de la société Mobil [40] ont pour la première fois mis en évidence une structuration de matériaux siliciques et aluminosiliciques autour d'agrégats de tensioactifs (halogénure d'alkyltriméthylammonium). Les matériaux ainsi obtenus, dénommés MCM (Mobil Composition of Matter) présentent après l'élimination de la partie organique des caractéristiques inhabituelles : une grande surface spécifique, un grand volume poreux, une porosité régulière et de taille ajustable. La porosité est organisée par la phase du tensioactif et peut présenter plusieurs symétries différentes : hexagonale, cubique ou lamellaire. Le tensioactif, dans cette synthèse, joue le rôle **d'agent structurant**. Cependant, les premiers MTS ont été découverts bien avant 1992 sans avoir été identifiés : Chiola *et al.*[41] ont déposé un brevet en 1971 revendiquant la synthèse de silice de faible densité par hydrolyse et condensation de tétraorthosilicate (TEOS) en présence de divers tensioactifs cationiques. De plus, Di Renzo *et al.* [42] ont récemment montré qu'un tel procédé conduit à des MTS parfaitement organisés, tels que ceux re-découverts par les chercheurs de la société Mobil. De même, en 1990, des chercheurs japonais ont décrit la synthèse de matériaux siliciques à faible densité par introduction de tensioactifs cationiques dans des feuillettes de kanémité. Ces matériaux se sont ensuite révélés avoir les mêmes caractéristiques que les MTS revendiqués par le brevet de Mobil.

C'est donc par le nom générique de MTS qu'est défini ce type de matériau. Sous ce nom se cache une voie de synthèse bien particulière mettant en interaction un précurseur inorganique et des agents structurants de type tensioactif.

L'étude de ces matériaux s'est depuis largement développée et la nature des systèmes utilisés a été très diversifiée tant au niveau des précurseurs inorganiques sources de silice que des tensioactifs. De plus, cela fait une dizaine d'années que les chercheurs se sont efforcés de comprendre le (ou les) mécanisme(s) de formation des MTS. Cela reste à ce jour un sujet de débat même si la grande variété des techniques mises en œuvre permet aujourd'hui une meilleure compréhension des phénomènes. Dans ce paragraphe, sera présenté un bref aperçu

des différents MTS siliciques publiés dans la littérature ainsi que leur mécanisme de formation schématisé ci dessous.

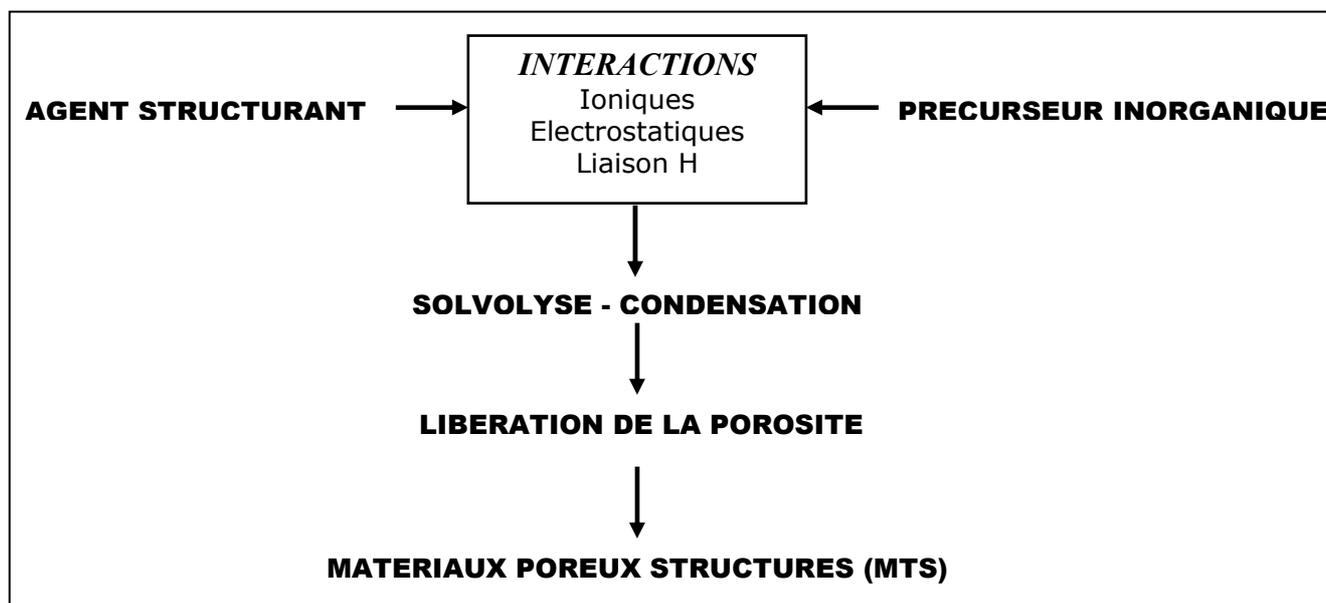


Figure 4-1 : Mode de synthèse des MTS

Les différentes étapes de ce schéma réactionnel (Figure 4-1) montrent que les différents matériaux que l'on peut obtenir dépendent :

- du type de précurseur inorganique
- du type d'agent structurant et donc des différentes interactions entre les 2 précurseurs
- du mode de libération de la porosité

De ce fait, il existe aujourd'hui une gamme de matériaux dont les noms « symboliques » sont représentatifs du type d'agent structurant utilisé et des conditions de synthèse.

D'après la Figure 4-1, on constate également qu'il est intéressant de comprendre la chimie d'agrégation des tensioactifs ainsi que les différentes interactions en résultant. En effet ce sont ces interactions qui détermineront les propriétés texturales du futur oxyde.

## 4.2 Interactions entre tensioactifs et phase inorganique

Les tensioactifs sont formés d'une tête polaire et d'une chaîne hydrophobe. Cette nature leur confère des propriétés très particulières puisqu'elle leur permet d'interagir aussi bien avec des milieux polaires qu'avec des milieux non polaires. Cette propriété amphiphile leur fait ainsi jouer un rôle particulier à toute interface entre différents milieux. De ce fait, ils ont fait l'objet de très nombreuses études et il en existe aujourd'hui une très vaste gamme disponible [43]. Cependant, pour leur utilisation en tant qu'agents structurants dans la synthèse des MTS, nous pouvons les classer en quatre classes selon la nature de leur tête polaire :

- Les tensioactifs cationiques possédant une tête polaire cationique et qui ont été les premiers utilisés dans la synthèse des MTS (ammoniums quaternaires à longue chaîne alkyle).
- Les tensioactifs non-ioniques possédant une tête polaire non chargée formée d'une chaîne poly(éthylène oxyde). La chaîne hydrophobe peut être une chaîne alkyle ou une chaîne poly(propylène oxyde).
- Les tensioactifs anioniques possédant une tête polaire anionique et une longue chaîne alkyle.
- Les amines à longue chaîne ont également été utilisées en synthèse de MTS bien que ne formant des micelles en solution aqueuse qu'en conditions particulières de pH, de force ionique et de solvant.

La synthèse des MTS est réalisée grâce aux interactions qui s'établissent entre la tête polaire du tensioactif (S) et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être présente sous diverses formes : dans le cas de la silice, la phase inorganique peut être chargée négativement ( $I^-$ ) ou positivement ( $I^+$ ) selon les conditions de synthèse (pH supérieur ou inférieur à 2, point isoélectrique de la silice) ou peut se présenter sous forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés ( $I^0$ ). La nature des interactions mises en jeu entre tensioactifs et phase inorganique peut donc prendre les formes suivantes :

Electrostatique :

Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique et de charges opposées  $S^+I^-$  ou  $S^-I^+$ .

Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique de même charge et l'interaction se fait par l'intercalation d'un contre ion ( $X^-$  ou  $M^+$ ) :  $S^+XI^-$  ou  $SM^+I$ .

La phase inorganique est chargée positivement, et le tensioactif se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion :  $(S^0H^+)(XI^+)$ . C'est le type d'interaction proposé pour les tensioactifs non ioniques en milieu très acide.

Liaisons hydrogène :

Le tensioactif est non-ionique et le précurseur inorganique est sous forme hydroxyde très faiblement chargé (après hydrolyse de l'alcoxyde) :  $S^0I^0$ .

Le tensioactif est neutre (amine à longue chaîne) et le précurseur inorganique est sous forme hydroxyde :  $N^0I^0$ . La notation utilisée est différente du cas précédent, les amines pouvant être partiellement protonées, selon les conditions de synthèse.

Liaisons covalentes :

Une partie du précurseur inorganique contient une chaîne alkyle hydrophobe qui joue le rôle de tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique.

Ces différents types d'interactions sont schématisés dans la Figure 4-2, où les sigles des différents MTS obtenus par ces interactions sont indiqués ainsi que les références bibliographiques s'y rapportant.

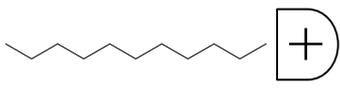
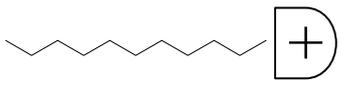
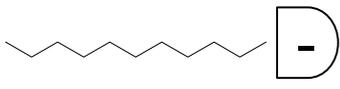
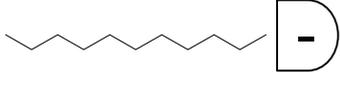
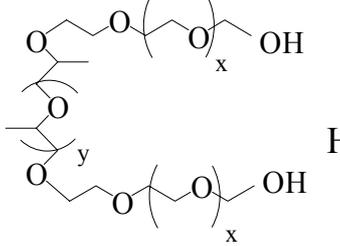
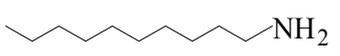
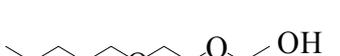
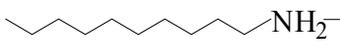
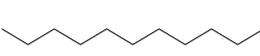
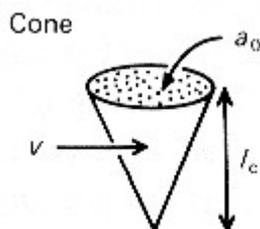
<u>Interactions</u>	<u>Tensioactifs</u>	<u>Phase inorganique</u>	<u>Nomenclature des MTS</u>
$S^+I^-$			MCM-41, MCM-48 [40, 44], SBA-2 [45], KIT [46], SBA-8 [47]
$S^+X^-I^+$		$X^-$ 	SBA-1, SBA-3 [45, 48]
$S^-I^+$			
$S^-M^+I^-$		$M^+$ 	Oxydes Métalliques (Pb, Fe, Mn, Mg, Co, Ni, Zn, Al, Sb, Ga) [49]
$(S^0H^+)(X^-I^+)$		$H^+$ $X^-$ 	SBA-15, SBA-16[50, 51]
$N^0I^0$			HMS[52]
$S^0I^0$			MSU[53]
$S-I$			TMS-1[54]
$S-I$			

Figure 4-2 : Les différents types de MTS en fonction des interactions entre agent structurant et précurseur inorganique.

### 4.2.1 Les Tensioactifs : théorie d'agrégation

Une molécule de tensioactif peut se schématiser sous forme d'un cône de la manière suivante :



où  $a_0$  représente la surface de la tête polaire,  $v$  le volume de la chaîne hydrophobe et  $l_c$  la longueur de cette chaîne.

Au-dessus de la concentration micellaire critique (c.m.c.), les molécules de tensioactifs s'agrègent pour former des micelles afin de minimiser les interactions avec la phase aqueuse. La forme de ces micelles est prédite par le facteur géométrique  $g$  [55] défini comme suit :

$$g = \frac{v}{a_0 \cdot l_c}$$

Ce facteur  $g$  permet ainsi de décrire l'empilement le plus favorable aux molécules de tensioactifs et de déduire la géométrie des micelles formées (Figure 4-3)

Critical packing parameter $v/a_0 \cdot l_c$	Critical packing shape	Structures formed	Critical packing parameter $v/a_0 \cdot l_c$	Critical packing shape	Structures formed
$< 1/3$	Cone 	Spherical micelles 	$\sim 1$	Cylinder 	Planar bilayers 
$1/3-1/2$	Truncated cone 	Cylindrical micelles 	$> 1$	Inverted truncated cone or wedge 	Inverted micelles 
$1/2-1$	Truncated cone 	Flexible bilayers, vesicles 			

Figure 4-3 : Différentes géométries de micelles en fonction des valeurs du facteur géométrique  $g$  [55]

### 4.2.2 Les différentes mésophases :

Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la distance entre les micelles diminue et ces dernières forment des mésophases. Pour chaque tensioactif, on peut tracer un diagramme de phase en fonction de la concentration en tensioactif et de la température (Figure 4-4).

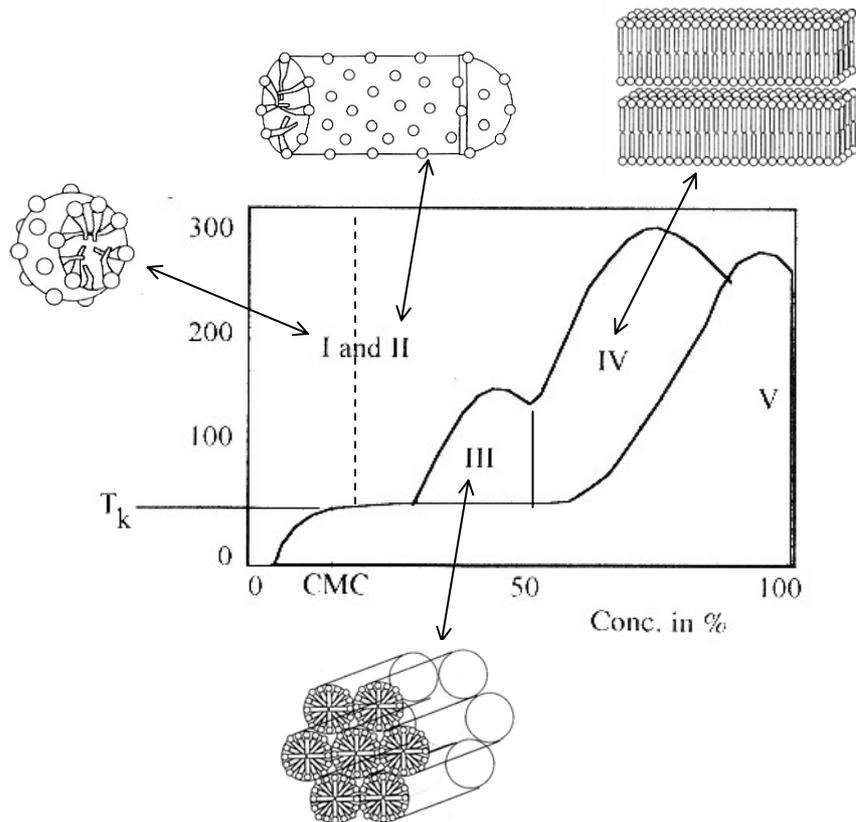


Figure 4-4 : *Diagramme de phase général d'une solution de tensioactifs ioniques avec une représentation schématique des différentes phases présentes [43] : Micelles sphériques (I) et cylindriques (II) en système monophasique, séparation d'une mésophase hexagonale (III), ou lamellaire (IV), phase cristalline de tensioactif non soluble (V). La température minimale de dissolution est appelée température de Kraft ( $T_k$ ).*

Ce diagramme est schématique et général. Il peut exister des phases de transition telles que les phases cubiques  $Ia3d$  ou  $Pm3n$ , qui peuvent aussi être rencontrées dans les MTS comme les MCM-48 ou les SBA-1 respectivement. De plus, les diagrammes de phase peuvent présenter des allures très différentes selon la nature du tensioactif (Figure 4-5).

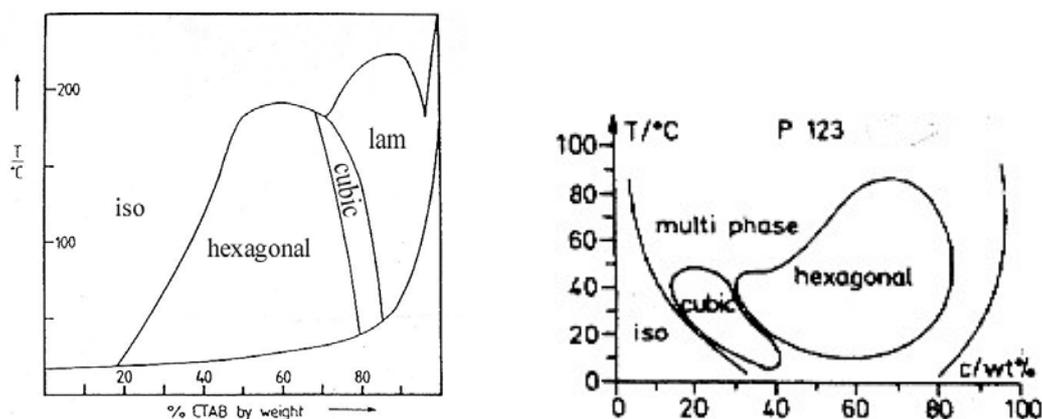


Figure 4-5 : *Diagramme de phase d'un tensioactif cationique: le CTAB (gauche) (adapté de [56]) et d'un tensioactif non-ionique, le Pluronic 123 (droite) [57].*

Les diagrammes de phase sont fortement modifiés par l'introduction de sels, polyélectrolytes ou autres composés pouvant interagir avec le tensioactif. Cependant, les mêmes types d'organisation sont présents, comme le prouvent les géométries des différents matériaux mis en évidence par les chercheurs de la société Mobil [44, 58, 59] à partir d'héxadécyltriméthylammonium. En modifiant le rapport tensioactif/silicate ( $CTA^+/SiO_2$ ) dans le gel de synthèse, on obtient ainsi différentes structures de MTS (Figure I.5) :

- $CTA^+/SiO_2 < 1$ , une phase hexagonale (MCM-41) de symétrie P6mm
- $CTA^+/SiO_2 = 1$ , une phase cubique (MCM-48) de symétrie Ia3d
- $1 < CTA^+/SiO_2 < 2$ , une phase lamellaire
- $CTA^+/SiO_2 = 2$ , des octamères non condensés organo-siliciques.

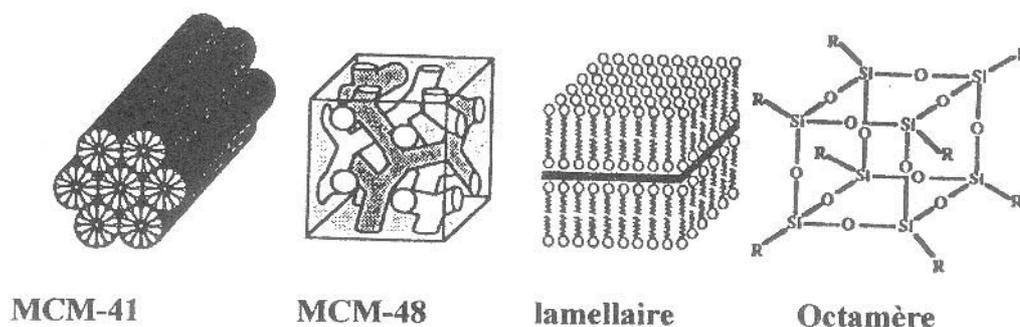


Figure 4-6 : *Différentes structures de MTS (famille des M41S) [58]*

La phase hexagonale qui constitue une large zone du diagramme de phase pour plusieurs tensioactifs (Figure 4-5) permet la formation d'un matériau de même symétrie dans une large gamme de conditions expérimentales. En revanche, pour la plupart des tensioactifs, les phases cubiques possèdent un domaine de stabilité plus réduit et les MTS de symétrie cubique demandent des conditions très précises de synthèse. L'utilisation de tensioactifs qui forment

des mésophases cubiques dans un vaste domaine de composition tels que les ammoniums quaternaires géminés (double tête polaire avec deux chaînes alkyles), permet l'obtention de ce type de symétrie plus facilement [45, 60]. De même, d'autres symétries peuvent être obtenues par l'utilisation d'autres tensioactifs comme par exemple une structure rectangulaire (SBA-8) avec des tensioactifs bolaformes [47]. Enfin, les tensioactifs de la famille des copolymères triblocs  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$  ( $EO =$  oxyde d'éthylène et  $PO =$  Oxyde de propylène) favorisent des symétries différentes de MTS en fonction du rapport  $x/y$  [57, 61]. A faible  $x/y$ ,  $EO_5PO_{70}EO_5$ , une structure lamellaire est obtenue préférentiellement ; à moyen  $x/y$ ,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  ou  $EO_{13}PO_{30}EO_{13}$ , la phase hexagonale est favorisée (par exemple SBA-15) et à haut rapport  $x/y$ ,  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ , une structure cubique est obtenue (SBA-16) [51].

---

### 4.3 Libération de la porosité

Afin d'obtenir des matériaux poreux, il faut libérer la porosité des MTS en éliminant le tensioactif. La première méthode décrite par les chercheurs de la société Mobil [58] consiste à procéder à une calcination en deux temps : 1 heure à 540°C sous flux d'azote puis 6 heures à la même température sous flux d'air. La première partie de la calcination permet de ne pas créer de points chauds lors de la combustion sous air du tensioactif. Cependant, depuis et dans la plupart des études publiées, la calcination est effectuée directement sous flux d'air à 550°C pendant 8 heures. Une étude détaillée sur les mécanismes intervenant lors de la dégradation du CTA, a révélé une température de calcination optimale de 760°C sous flux d'air [62]. Il convient cependant de noter qu'il serait inadéquat de tirer des conclusions générales sur l'ensemble des MTS. Ainsi, il a été montré que certains matériaux sont stables thermiquement jusqu'à des températures allant jusqu'à 800°C [63] et d'autres se dégradent dès 550°C. Les conditions de synthèse jouent un rôle primordial sur la stabilité du matériau. Par exemple, dans la synthèse de MCM-41, l'alcalinité du milieu de synthèse influe sur l'épaisseur des parois et par conséquent sur la stabilité du matériau formé [64] : à faible alcalinité, les parois des MCM-41 sont plus épaisses et les matériaux plus stables à la calcination. Lors du procédé de calcination, la condensation de la silice se poursuit et le réseau inorganique se contracte. Cette contraction est d'autant plus importante que la température de calcination est élevée [63] et que le matériau initial est peu condensé [64]. Dans le cas de tensioactif non ionique, la température nécessaire pour éliminer le tensioactif est inférieure à celle nécessaire pour des tensioactifs ioniques. Par analyse thermogravimétrique, on constate que la dégradation du composé organique commence à 150°C pour les MTS synthétisés en présence de tensioactifs non ioniques (SBA-15) au lieu de 350°C pour les MCM-41 synthétisés en présence de tensioactifs cationiques [50].

Une voie alternative est l'extraction des tensioactifs à l'aide d'un solvant. Selon la nature de l'interaction entre les tensioactifs et la phase inorganique, cette étape est plus ou moins facile. Elle s'avère efficace dans le cas d'un tensioactif neutre, ne développant que des interactions faibles avec la phase inorganique. Ainsi, une extraction à l'alcool à reflux est possible dans le cas de MTS siliciques de type MSU [53], HMS [52] et SBA-15 [50]. Dans ce dernier cas, les auteurs signalent qu'ils ont pu recycler le tensioactif extrait et reproduire un même matériau à

l'aide de celui-ci. De même, une étude plus récente montre qu'une extraction par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique d'un HMS permet la réutilisation des amines extraites pour synthétiser un nouveau matériau [65]. En revanche, l'extraction est plus difficile dans le cas de MCM-41 où les tensioactifs sont plus fortement liés à la surface : 85% des chaînes CTA peuvent être extraites par une solution d'acide acétique dans l'éthanol à reflux [66]. Cette extraction des tensioactifs à reflux en présence d'acide [63, 66, 67] entraîne une augmentation du taux de condensation des silanols de surface et confère à ces matériaux une plus grande stabilité à la calcination.

Une autre méthode, décrite dans la littérature, est l'extraction par ozonolyse de MTS purement siliciques [68, 69]. Cette méthode permet l'élimination du tensioactif directement dans le milieu de synthèse. La particularité de ce traitement est de ne pas favoriser la condensation de la silice. Le matériau ne subit pas de contraction du réseau hexagonal et possède une concentration en silanols de surface plus importante.

## 5 Les oxydes de titane mésoporeux

Comme nous l'avons vu avec la silice depuis 1992, l'utilisation de structurants organiques pour le contrôle de la porosité a permis, d'une part de créer des matériaux à morphologie et texture contrôlées, et d'autre part d'étendre le domaine des propriétés des supports pour la catalyse. La synthèse de cette nouvelle classe de matériaux est basée sur une organisation coopérative d'espèces inorganiques et organiques (tensioactifs) dans une mésostructure di ou tridimensionnelle. A la vue des résultats exceptionnels obtenus pour les silices, les chercheurs ont immédiatement essayé d'adapter ce mode de synthèse tout d'abord aux oxydes mixtes Si-M et ensuite à d'autres oxydes (Ti, Zr, Mo, Al, V, Mg, Fe, Nb, Sn, W, Hf, Y)[70, 71]. Le but de ces synthèses est bien sûr de contrôler la structure et la taille des pores des matériaux afin de pouvoir les utiliser comme : support pour greffage, catalyseur, photo-catalyseur, tamis moléculaire ou pour leurs propriétés magnétiques ou électroniques.

Avant de se plonger dans l'étude bibliographique sur les oxydes de titane mésoporeux mésostructurés en poudre, il faut garder à l'esprit que pour un oxyde de titane mésoporeux qui aurait la même structure qu'un MCM-41 la surface et le volume attendus seront deux fois plus petits. En effet, compte tenu de la densité environ deux fois plus grande de  $\text{TiO}_2$  par rapport à  $\text{SiO}_2$  ( $\rho_{\text{TiO}_2}=4$  et  $\rho_{\text{SiO}_2}=2,2$  g/cm<sup>3</sup>), pour un MTS formé à partir d'un tensioactif cationique comportant 16 atomes de carbone, la surface spécifique de l'oxyde de titane sera de 400 m<sup>2</sup>/g et le volume poreux de 0,35 ml/g. De ce fait, l'obtention d'un MTS à base d'oxyde de titane possédant une mésoporosité organisée et structurée comme les MTS siliciques de 1000 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique mésoporeuse n'est pas concevable en l'état actuel des recherches.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'adaptation du schéma de synthèse des MTS siliciques aux oxydes de titane. Quelles sont ou quelles seraient les applications envisageables d'un oxyde de titane mésoporeux/mésostructuré? L'oxyde de titane étant un semi-conducteur, il est connu pour être actif en photo-catalyse (dépollution des eaux par photo-dégradation) et pour des réactions d'oxydations sélectives. Depuis une dizaine d'années dans la conversion de l'énergie solaire, l'oxyde de titane poreux est également intéressant en tant qu'électrode pour cellules photovoltaïques. Les oxydes de titane mésoporeux trouveraient également de bonnes applications en tant que support de catalyseurs basique. En effet les silices mésoporeuses montrent un grand intérêt en tant que support de catalyseurs acides ou d'oxydation, mais ne sont pas suffisamment stables chimiquement pour la catalyse basique.

## 5.1 Adaptation du schéma de synthèse des MTS

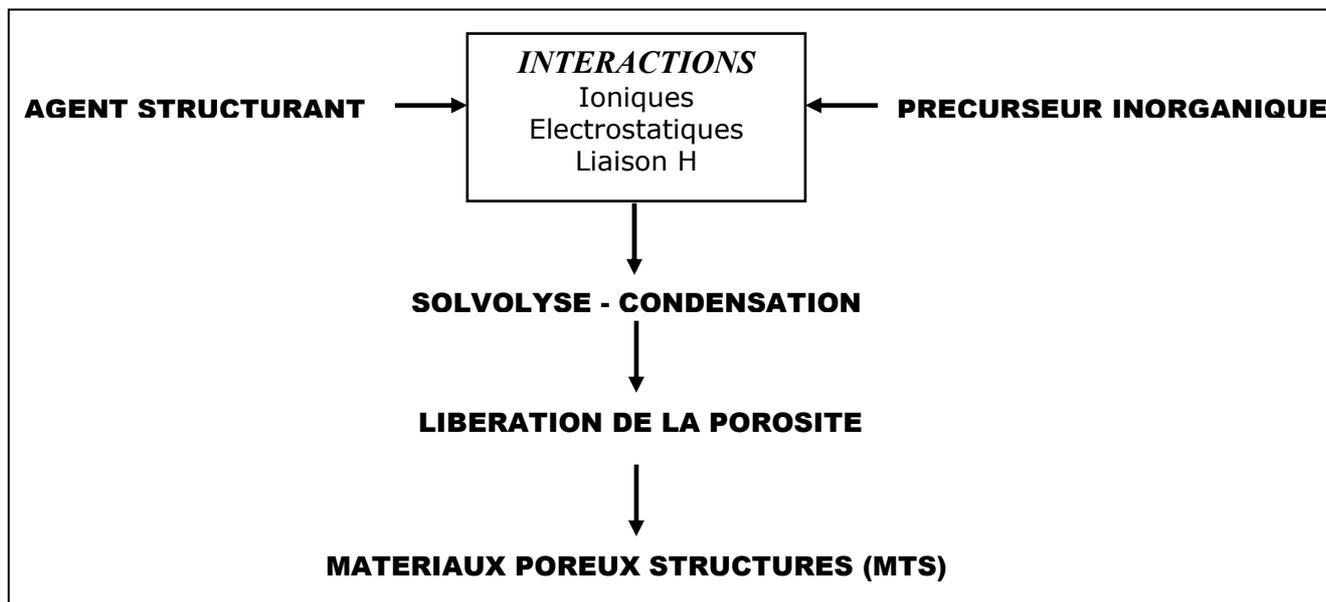


Figure 5-1 : Schéma de synthèse des MTS

Reprenons la Figure 5-1 ci-dessus sur le schéma de synthèse des MTS siliciques. L'adaptation de ce schéma de synthèse est à première vue évidente. Nous avons besoin d'un précurseur inorganique comme source de titane et d'agents structurants organiques de type tensioactif. A ce stade, en connaissant les différentes synthèses qui donnent lieu à des MTS siliciques, on imagine très bien que tous les agents structurants tensioactifs puissent être utilisés pour structurer l'oxyde de titane. De ce fait, l'utilisation du panel de tensioactifs cationiques, anioniques, non-ioniques et neutres sera une étape évidente dans l'adaptation du schéma de synthèse. En revanche, nous avons vu dans le chapitre précédent que les précurseurs inorganiques du titane ne réagissaient pas de la même manière que ceux à base de silicium. Alors comment remédier à la trop forte réactivité des précurseurs inorganiques du titane face à l'hydrolyse et à la condensation ? Il est évident que cette différence de comportement chimique ne nous permet pas d'adapter ce schéma tel qu'il se présente. Le processus d'auto-assemblage fonctionnant si bien avec des précurseurs à base de silice sera perturbé et ne donnera pas de bons résultats en utilisant les précurseurs de titane en l'état. Cette première différence entre les précurseurs siliciques et ceux à base de titane est un point important dans l'adaptation du schéma de synthèse. On verra par la suite en étudiant la bibliographie sur la synthèse d'oxyde de titane mésoporeux par processus d'auto-assemblage que cette différence est le problème majeur que les chercheurs s'efforcent de contourner depuis plus d'un lustre. Un deuxième problème existe rendant difficile cette adaptation : le fait que l'oxyde de titane ait une forte tendance à cristalliser alors que l'oxyde de silicium reste parfaitement stable dans un état amorphe. Cette différence aura des effets néfastes sur la stabilité structurale du MTS au cours de l'étape de libération de la porosité.

Avant même de se lancer dans l'expérimentation, il est prévisible que l'adaptation du schéma de synthèse des MTS siliciques aux MTS à base d'oxyde de titane sera délicate. Il faudra se munir de précautions notamment pour essayer de maîtriser la réactivité des précurseurs inorganiques à base de titane (in fine avoir des précurseurs inorganiques se comportant comme ceux du silicium) et pour libérer la porosité en évitant que l'oxyde de titane ne cristallise au détriment de la mésostructure.

Avant de décrire l'état de l'art sur la synthèse de MTS à base d'oxyde de titane, il serait intéressant que le lecteur comprenne la complexité « cachée » de ce schéma de synthèse. La difficulté inhérente à ce schéma est qu'il faut contrôler plusieurs réactions compétitives entre l'agent structurant et le précurseur inorganique :

- Interactions inorganique-inorganique provenant des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs inorganiques.
- Interactions organique-organique provenant du processus d'auto-assemblage des agents structurants.
- Interactions organique-inorganique à l'interface entre les deux phases déterminant l'effet structurant du tensioactif sur l'organisation de l'oxyde. Elles déterminent également la facilité à libérer la porosité de l'oxyde.

---

## 5.2 Les oxydes de titane mésoporeux mésostructurés : un défi de la fin du XX<sup>ème</sup> siècle

---

### 5.2.1 Evolution du schéma de synthèse des MTS

La première publication sur la synthèse d'oxydes de titane mésoporeux par Antonelli *et al* en 1995 [72] revendique l'obtention d'un matériau nommé Ti-TMS possédant une surface spécifique élevée de 200 m<sup>2</sup>/g, avec une taille de pores de 3,2 nm ainsi qu'une organisation hexagonale des pores. Mais la forte tendance à recristalliser de l'oxyde de titane rend ces matériaux extrêmement instables au cours de leur activation thermique. Dès lors, la préparation de poudres d'oxydes de titane mésostructurés stables reste un défi. Dans cette première synthèse de TiO<sub>2</sub> mésoporeux le précurseur inorganique était un alcoolate de titane de type Ti(OiPr)<sub>4</sub> et l'agent structurant était un tensioactif anionique à chaîne hydrophobe à 16 carbones comportant une tête hydrophile de type phosphate. Pour pallier la trop forte réactivité de l'alcoxyde de titane Antonelli *et al.* se basèrent sur des travaux de Debsikdar [73] dans lesquels il stabilisait des gels d'alcoxyde de zirconium par ajout d'acétylacétone (2,4 pentanedione). Le traitement de l'isopropoxyde de titane par une molécule chélatante comme l'acétylacétone forme un complexe de type Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub> (acac=acétylacétone). En présence de tensioactifs anioniques comportant des groupements phosphates, à pH = 5, ce complexe donne lieu au premier oxyde de titane mésoporeux structuré en phase hexagonale. Cette synthèse a été essayée avec des tensioactifs cationiques et des tensioactifs anioniques avec des têtes sulfates ou carboxylates mais n'a donné aucun résultat satisfaisant. La libération

de la porosité par calcination à 350°C/4 H sous flux d'air a pour effet un effondrement partiel voire total de la mésostructure de l'oxyde. Cette première publication fut sujette à débat. En effet, en 1997 Putman *et al.* [74] reprennent les travaux d'Antonelli et affirment que l'oxyde mésoporeux formé n'est pas structuré selon une phase hexagonale mais selon une phase lamellaire. Un an plus tard, Stone *et al.* [75] réaffirment qu'il s'agit bien d'une phase hexagonale qui structure l'oxyde de titane synthétisé par cette méthode.

En analysant cette publication, on voit ici que le contrôle de la forte réactivité des alcoolates (alcoxydes) de titane est maîtrisé par des molécules complexantes. Ces molécules ayant un certain pouvoir chélatant font office de « retardateur d'hydrolyse-condensation ». C'est grâce à l'utilisation de ce type de molécules que les chercheurs vont contourner le premier problème de l'adaptation du schéma de synthèse. On constate également que la mésostructuration est effective seulement avec des tensioactifs avec une tête phosphate. Il y a un certain effet stabilisant de l'atome de phosphore sur l'oxyde de titane dû à la formation de liaisons Ti-O-P très stables [76]. De ce fait, les matériaux de type Ti-TMS ne sont pas de purs oxydes de titane mais comportent des atomes de phosphore en surface. Cela nous amènera à faire la différence entre les oxydes purs de titane mésoporeux et ceux comportant des atomes de phosphore.

Il y a donc une évolution intuitive du schéma de synthèse mettant en jeu deux nouveaux paramètres :

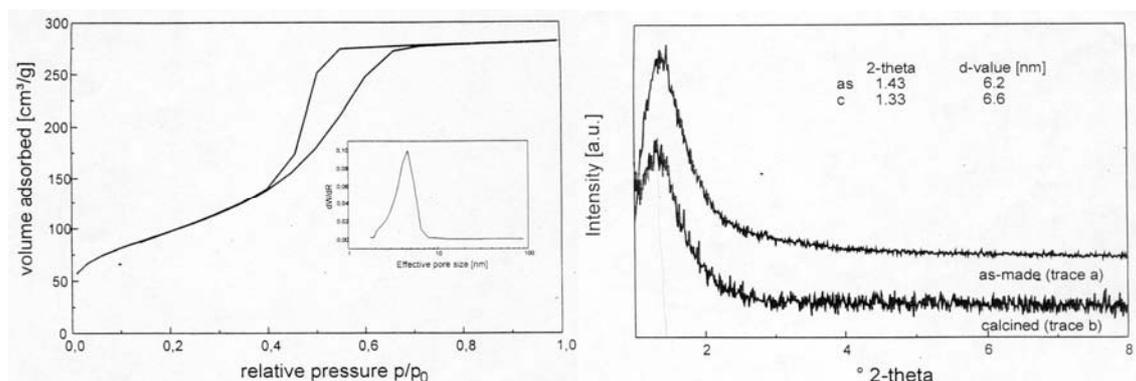
- L'utilisation de molécules complexantes pour contrôler la réactivité des précurseurs inorganiques de type alcoolates (alcoxydes) de titane.
- Une certaine prudence lors de la libération de porosité par des calcinations à des températures plus basses (350°C) et la volonté de stabiliser la mésostructure de l'oxyde par divers traitements.

---

## 5.2.2 Les oxydes de titane mésoporeux avec liaisons Ti-O-P

### 5.2.2.1 Etat de l'art :

A partir du mode de synthèse des Ti-TMS, Fröba *et al* [77] ont utilisé deux nouveaux complexants bidentés : le 1,3-propanediol et le 1,5-pentanediol. L'analyse des matériaux obtenus par DRX aux petits angles montre une mésostructure hexagonale avant calcination. Des analyses EXAFS montrent que l'oxyde de titane n'est pas bien condensé ce qui explique l'effondrement partiel de la mésostructure à la calcination. Ils montrent également que l'évolution du taux de condensation se fera avec l'augmentation de la force du traitement hydrothermal 80°C/2 j < 80°C/5 j < 120°C/5 j. Thieme et Schüth [78] se basant sur une synthèse d'Attard *et al* [79] pour des silices ont fait réagir du Ti(OMe)<sub>4</sub> avec un tensioactif non ionique de type C<sub>12</sub>(EO)<sub>5</sub> à pH=0-1. La poudre obtenue est traitée par de l'acide phosphorique concentré [76]. Après traitement thermique à 500°C/4 h il en résulte un matériau mésoporeux présentant une isotherme de type IV, de surface spécifique de 350 m<sup>2</sup>/g et des pores de 4,5 nm (Figure 5-2).



**Figure 5-2 : A gauche isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K (Type IV). A droite DRX du solide de synthèse (a) et calciné (b) [78]**

Ils montrent ainsi l'effet stabilisant de l'atome de phosphore. La présence de liaisons Ti-O-P empêche la transformation de phase de l'oxyde de titane en anatase et cela même à 500°C. De ce fait l'agent structurant peut être retiré sans crainte d'amorcer la cristallisation et donc de conserver la mésostructure. L'équipe de Shüth a également synthétisé des oxydes de titane de 350 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique en utilisant des tensioactifs cationiques de type bromure d'alkyltriméthylammonium avec différentes longueurs de chaîne carbonée [80] en milieu acide sulfurique à pH=0. Les ions sulfates dans cette synthèse dissolvent les polymères de titane de type [Ti(OH)<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub>]<sub>n</sub>. Les groupements SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> complexent ensuite les cations [Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. Un traitement à l'acide phosphorique forme des entités de type TiO<sub>n</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,3</sub>. Les groupements phosphates, une fois de plus, ont un effet pontant entre les Ti-OH par création de liaisons Ti-O-P. Dans cette synthèse l'utilisation de tensioactifs comportant 20 atomes de carbone engendre la formation d'une phase lamellaire alors que pour des chaînes carbonées de 16 et 18 atomes, c'est une mésophase hexagonale qui se forme. Après calcination à 400°C ces matériaux présentent une isotherme de type I (microporeux) avec rétention partielle de la mésostructure. En présence de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (C<sub>16</sub>TABr) l'utilisation de Ti(OiPr)<sub>4</sub> à pH=3 suivie d'un traitement à l'acide phosphorique donne lieu à la formation de phases ordonnées mixtes de type lamellaire, cubique déformé et « empreinte digitale ». La libération de la porosité par calcination à 540°C ou par extraction en milieu alcoolique acide donne des solides dont les surfaces sont de 290 et 700 m<sup>2</sup>/g respectivement [81]. L'utilisation de TiCl<sub>4</sub> comme précurseur donne en présence de tensioactifs anioniques (dodécylsulfates) des matériaux présentant après traitement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> une phase lamellaire à basse température [82]. En revanche l'utilisation de Ti(OiPr)<sub>4</sub> avec des tensioactifs cationiques (C<sub>16</sub>TABr) en présence d'isopropanol donne des phases localement hexagonales de 420-548 m<sup>2</sup>/g et de diamètre de pores de 2,7 à 3,1 nm. Alors que l'utilisation de TiCl<sub>4</sub> comme précurseur est préférable avec des tensioactifs anioniques, les alcoxydes de titane restent les précurseurs idéaux en présence de tensioactifs cationiques [82]. Des mesures en TPD-NH<sub>3</sub> (Thermodésorption d'ammoniac) montrent que les matériaux traités par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> présentent une forte acidité due à la présence en surface de groupements P(OH) et P(OH)<sub>2</sub> [81]. Dans les matériaux lamellaires le titane se trouve en coordination tétraédrique. Serre *et al.* [83] ont utilisé TiF<sub>4</sub> comme précurseur en présence d'un bromure d'alkyltriméthylammonium (cationique) et d'une alkylamine (neutre). La différence entre les deux types de tensioactifs et le précurseur inorganique engendre la formation de deux types de solides comportant, soit une phase hexagonale, soit une phase lamellaire, respectivement. En effet la nature de la phase dépend fortement de la tête polaire.

Une petite tête polaire (alkylamine (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) à pH<1) donne une phase lamellaire alors qu'une tête polaire plus grosse (alkyltriméthylammonium (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>)) donne des composés hexagonaux, en accord avec l'évolution de l'empilement des tensioactifs prédit par le facteur géométrique  $g$  (cf §4.2.1). Les solides présentant une phase hexagonale montrent après traitement hydrothermal et calcination à 350°C un caractère semi-cristallin et une surface spécifique de 330-410 m<sup>2</sup>/g. Cependant en plus des atomes de phosphore, il subsiste dans le réseau de nombreux atomes de fluor. En utilisant un tensioactif tri-bloc de type HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>70</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H (P123 BASF PO<sub>20</sub>EO<sub>70</sub>PO<sub>20</sub>) en milieu alcoolique avec Ti(OiPr)<sub>4</sub>, Yu *et al.* [84] obtiennent des oxydes de titane mésoporeux. En fonction de la température de calcination (400, 500 et 600°C/3H), ils observent une décroissance de la surface spécifique de 137 à 54 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'une augmentation de la taille des grains (9 à 21 nm). Si les solides sont traités avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, la surface spécifique passe de 301 à 168 m<sup>2</sup>/g, le volume poreux de 0,58 à 0,47 ml/g et la taille des grains reste sensiblement la même (6,5 nm). Dans tous les cas, les solides présentent en DRX la phase anatase de l'oxyde de titane.

### 5.2.2.2 Conclusion

Nous venons de voir dans ce paragraphe que le traitement par l'acide phosphorique des oxydes de titane stabilise la mésostructure. D'une part cela permet une meilleure condensation des Ti-OH de surface et d'autre part la création de liaisons Ti-O-P inhibe la croissance cristalline des nanocristaux d'oxyde de titane. En effet, on comprend bien que si l'oxyde de titane restait totalement amorphe lors de la libération de la porosité il n'y aurait aucun effondrement de la structure. Cependant, on remarque très souvent que les mésostructures obtenues sont semi-cristallines. L'initialisation de la croissance de ces grains cristallins est un phénomène qui est thermodynamiquement favorisé. Les atomes de phosphore bloquent donc ce phénomène et permettent ainsi de conserver en grande partie la mésostructure après libération de la porosité.

Néanmoins, on constate qu'il est difficile de conserver la mésostructure existante des solides de synthèse. Après libération de la porosité par calcination sous air, calcination plus douce (première étape sous N<sub>2</sub> puis sous air [83]) ou extraction en milieu alcoolique acide, les diffractogrammes des rayons X aux petits angles montrent toujours une détérioration de la mésophase initiale. Cependant les solides dont la libération de la porosité a été effectuée par extraction, ont des surfaces spécifiques plus élevées que ceux calcinés. De plus, les isothermes des solides extraits se rapprochent du type I. On constate également que certains chercheurs préfèrent contrôler la réactivité des précurseurs inorganiques en se plaçant en milieu acide ou très acide alors que d'autres optent pour l'utilisation de complexants « retardateur d'hydrolyse-condensation » (Tableau 1). Les différentes caractéristiques des oxydes de titanes mésoporeux comportant des liaisons Ti-O-P provenant soit d'un traitement à l'acide phosphorique, soit de l'utilisation de tensioactifs avec un groupement polaire phosphate, sont représentées dans le Tableau 2 ci-après :

Précurseur	Retardateur	Tensioactif	pH	Traitement Hydrothermal	Libération porosité	Type d'isotherme	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>poreux</sub> ml/g	D <sub>pores</sub> nm	d <sub>RX</sub> nm	Phase	Ref
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	2,4 pentanedione	C <sub>16</sub> PO <sub>4</sub>	3-6	non	350°C/4H	IV	200	0,23	3,2	3,6	Hex	[72]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	1,3 propanediol	C <sub>12</sub> PO <sub>4</sub>	6	80°C/1-5j	non	?	?	?	?	3,15	Hex	[77]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	1,5 pentanediol	C <sub>12</sub> PO <sub>4</sub>	6	80°C/1-5j	non	?	?	?	?	3,35	Hex	[77]
Ti(MeO) <sub>4</sub>	HCl	C <sub>12</sub> (EO) <sub>5</sub>	0-1	non	500°C/4H	IV	350	0,42	4,5	6,6	Hex	[78]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> TABr	0	non	350°C/4H	I	340	0,18	?	3,3	Hex	[80]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> TABr	0	non	350°C/4H	I	360	0,25	?	4,1	Hex	[80]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> TABr	0	non	Non	?	?	?	?	4,7	Lam	[80]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		C <sub>16</sub> TABr	3	120°C/1j	Ext	IV	650	0,40	2,5	?	?	[81]
TiCl <sub>4</sub>		C <sub>16</sub> TABr	3	65°C/2j	Ext	IV	740	0,68	2,3	?	?	[81]
TiCl <sub>4</sub>		C <sub>16</sub> TABr	3	65°C/2j	Ext + 400°C	IV	493	0,62	2,8	?	?	[81]
TiCl <sub>4</sub>		C <sub>16</sub> TABr	3	65°C/2j	Ext + 540°C	IV	291	0,52	5,1	?	?	[81]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		C <sub>18</sub> TABr	4	75°C/1j	Ext	IV	420	0,38	2,7	?	Hex	[82]
TiF <sub>4</sub>		C <sub>16</sub> TABr	>1	110°C/2j	350°C/16H	IV	410		2,2	3,4	Hex	[83]
TiF <sub>4</sub>		C <sub>14</sub> NH <sub>2</sub>	>1	110°C/2j	Non	?	?	?	?	3,0	Lam	[83]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		PO <sub>20</sub> EO <sub>70</sub> P O <sub>20</sub>	?	non	500°C/3H	IV	224	0,50	5,2	8,1	Verm	[84]

Tableau 2 : Oxydes de titane mésoporeux comportant des liaisons Ti-O-P. Tous les matériaux ont subi un traitement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sauf les trois premiers.

### 5.2.3 Les oxydes de titane mésoporeux purs

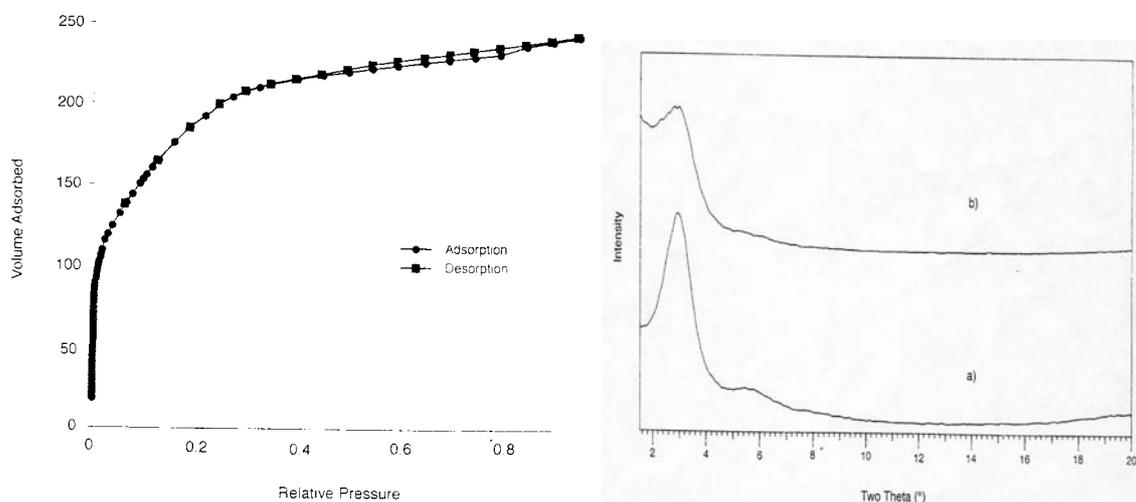
La description de l'état de l'art sur les MTS en pur  $\text{TiO}_2$  sera divisé en plusieurs parties en fonction du type de tensioactif utilisé. On distinguera trois grandes familles : les tensioactifs cationiques de type  $\text{C}_{16}\text{TABr}$ , les tensioactifs non ioniques de type P123,  $\text{PO}_{20}\text{EO}_{70}\text{PO}_{20}$ , et les tensioactifs neutres de type alkylamine  $\text{C}_n\text{NH}_2$ .

#### 5.2.3.1 Synthèse avec agent structurant neutre de type alkylamine

##### Etat de l'art :

L'utilisation de tensioactifs neutres peut se révéler avantageuse au moment de la libération de la porosité. En effet, la décroissance de la force des interactions organiques-inorganiques ainsi que la diminution du taux d'organiques restant dans le matériau final seront effectives en utilisant des alkylamines comme agent structurant.

Au début de l'année 1999, Antonelli [85] revendique « la première synthèse d'oxyde de titane mésoporeux sans phosphate... » en utilisant des interactions de type  $(S^\circ)(I^\circ)$ . L'utilisation de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  en présence de la dodécylamine forme un gel dont le traitement thermique à  $180^\circ\text{C}/10$  j en milieu hermétique suivi d'une extraction en milieu alcoolique acide donne lieu à un matériau de «  $710 \text{ m}^2/\text{g}$  » de surface mais présentant une isotherme d'adsorption-désorption de type I (Figure 5-3)



**Figure 5-3 : A gauche isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K (Type I). A droite DRX du solide de synthèse (a) et calciné (b) [85]**

La calcination sous air à  $300^\circ\text{C}$  engendre une perte de surface ( $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ainsi qu'une atténuation des pics caractéristiques ( $d=3,2 \text{ nm}$ ) de diffraction des rayons X aux petits angles avec apparition de la phase anatase. Il est clair pour l'auteur, que l'effondrement de la structure est dû à une mauvaise condensation de l'oxyde de titane. Cependant l'utilisation de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  en présence d'un cosolvant et d'alkylamines pour la synthèse d'oxyde de titane poreux à grande surface spécifique avait déjà été envisagée [86]. Elle permet la formation de matériaux de  $300$  à  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  de surface spécifique et de diamètre de pore compris entre 2 et

5 nm selon la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif. Néanmoins, aucune caractérisation ni structurale ni texturale n'est disponible dans ce brevet. En utilisant le mode de synthèse d'Antonelli avec différentes longueurs de chaîne carbonée pour l'agent structurant ( $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ), Yoshitake *et al* [87] ont fait subir plusieurs traitements thermiques avant d'enlever le tensioactif par extraction avec de l'acide p-toluènesulfonique. Tout d'abord un traitement hydrothermal pendant 4 jours à 100°C suivi d'un traitement consistant à chauffer en milieu hermétique le solide de synthèse pendant 10 jours à 180°C. Les solides obtenus après libération de la porosité présentent des surfaces spécifiques revendiquées jusqu'à 1200 m<sup>2</sup>/g. L'originalité de cette synthèse consiste en un traitement par CVD (vapeur de  $Ti(OiPr)_4$ ) des solides extraits. Il en résulte une meilleure stabilité thermique vis à vis d'une calcination à 300°C/12 H (563 m<sup>2</sup>/g avec CVD et 384 m<sup>2</sup>/g sans CVD).

Dans ce type de synthèse deux voies sont possibles :

- Le précurseur inorganique et l'alkylamine sont mélangés dans un milieu alcoolique et ensuite l'eau est ajoutée [85, 87-90]
- L'alkylamine est introduite dans un mélange eau/alcool et ensuite le précurseur inorganique est ajouté [91, 92].

Afin d'augmenter le taux de condensation de l'oxyde de titane pour rigidifier le réseau, deux types de traitement sont utilisés :

- Traitement hydrothermal en autoclave (milieu hermétique) à des températures de 100°C environ [85, 87, 88]
- Traitement par ultra-sons. Dans ce type de traitement la solution subit également une augmentation de température à 80°C environ [89, 91].

Les différents oxydes de titane mésoporeux synthétisés en utilisant un tensioactif neutre de type alkylamine sont répertoriés dans le Tableau 3 ci-après :

Précurseur	Tensioactif	Type de synthèse	Traitement Hydrothermal	Libération porosité	Type d'isotherme	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>poroux</sub> ml/g	D <sub>poros</sub> (nm)	d <sub>RX</sub> (nm)	Phase	Ref
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	A	100°C/1j	Ext	I	710	non	2,70	3,30	Hex	[85]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	A	100°C/1J	300°C	non	180	non	Non	Non	non	[85]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> NH <sub>2</sub>	A	Ultra Son	Ext	I	853	0,53	1,50	3,85	Verm	[87]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> NH <sub>2</sub>	A	Ultra Son	350°C/8 H	I	467	Non	Non	Non	Verm	[87]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> NH <sub>2</sub>	A	Ultra Son	450°C/4 H	IV	79	Non	Non	Non	Verm	[87]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> NH <sub>2</sub>	B	Ultra Son	Ext	I	612	0,52	2,10	3,68	Verm	[85]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> NH <sub>2</sub>	B	Ultra Son	350°C/8 H	I	403	0,23	1,78	Non	Verm	[85]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> NH <sub>2</sub>	B	Ultra Son	450°C/4 H	I	35	0,04	Non	Non	Verm	[85]
Ti(BuO) <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	A	100°C/2j	Ext	Non	Non	Non	Non	3,11	Hex	[88]
Ti(BuO) <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	A	100°C/2j	300°C/1 H	Non	246	Non	2,98	3,05	Hex	[88]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	A	non	Ext	Non	260	non	2,90	Non	Hex	[89]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	A	100°C/4j	Ext	I	1139	0,52	2,65	3,11	Verm	[84]

**Tableau 3 : Les différents oxydes de titane mésoporeux synthétisés en présence de tensioactif de type alkylamine. \* A : alcool/amine/alcoxyde puis eau, B : alcool/amine/eau puis alcoxyde.**

*Intéactions entre tensioactifs de type alkylamine et le précurseur inorganique :*

Nous pouvons remarquer que dans le type de synthèses exposé ci-dessus, les chercheurs n'ont pas employé d'agent complexant du précurseur inorganique pour en contrôler la réactivité vis à vis de l'hydrolyse. Il a été montré que l'utilisation d'alkylamines inhibe la dimérisation de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  [90]. Des études RMN de  $^{15}\text{N}$  confirment le fait qu'il n'y a pas d'interaction évidente entre le précurseur inorganique et l'alkylamine. Ces interactions très faibles permettent la dispersion des monomères d'alcoxyde de titane et de ce fait de ralentir la réactivité. Cependant, au moment de l'hydrolyse, l'atome de titane passe d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique distordu. D'après les données reportées dans le Tableau 3, les mésostructures formées, une fois de plus, ne sont plus décelables par DRX aux petits angles après la libération de la porosité par calcination (disparition du pic caractéristique). Le plus souvent la mésostructure amorphe disparaît pour laisser place à la formation de nano-cristallites de  $\text{TiO}_2$ . Il a été montré par Leroux *et al* [90] par DRX que la mésostructure est conservée jusqu'à  $260^\circ\text{C}$ . Au fur et à mesure que l'on augmente la température de calcination, la phase anatase apparaît. Des analyses thermogravimétriques sur ce type de composé montrent qu'après une perte de masse due à l'eau et l'alcool, il y a un important phénomène exothermique entre  $150$  et  $500^\circ\text{C}$  dû à la combustion de l'alkylamine et à la transformation en phase anatase. Des analyses UV-Vis et XANES montrent que la structure locale des atomes de titane est penta et hexa coordonnée principalement [87]. A la vue de ces résultats, l'obtention d'oxyde de titane mésoporeux mésostructuré n'est évidente que s'il reste dans le réseau un certain pourcentage d'atomes organiques. Cela signifie qu'un oxyde de titane pur mésostructuré n'est pas envisageable.

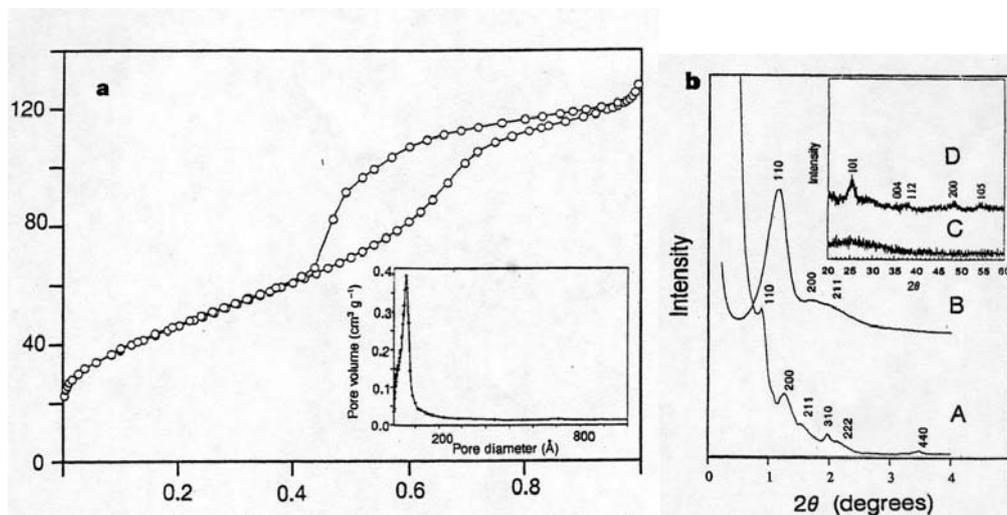
**5.2.3.2 Synthèse avec agent structurant non-ionique**

Ce type de synthèse fait intervenir des tensioactifs comportant une chaîne polyéthylène oxyde (PEO). Il existe une multitude de tensioactifs non-ionique de ce type. Qu'ils soient tri-bloc copolymère PEO-PPO-PEO (famille des Pluronic de BASF) ou comportant un seul bloc PEO-alkyl (famille des Brij, Triton et Igepal), ils seront en interaction avec les précurseurs inorganiques par des liaisons faibles, de type liaisons hydrogène.

*Etat de l'art :*

Stucky *et al.* furent les premiers à synthétiser un MTS silicique en utilisant des tensioactifs non ioniques tri-bloc copolymère comme le P123 ( $\text{PO}_{20}\text{EO}_{70}\text{PO}_{20}$ ). Ils furent également les premiers à décrire la synthèse de MTS à base d'oxydes non siliciques avec un tensioactif non-ionique en 1998 [93]. L'utilisation de  $\text{TiCl}_4$  comme précurseur en milieu alcoolique acide forme un gel. Après une période de maturation à  $40^\circ\text{C}$ , une calcination à  $400^\circ\text{C}/5\text{H}$  engendre la formation d'un oxyde de titane mésoporeux de  $205 \text{ m}^2/\text{g}$  de surface spécifique comportant la phase anatase (Figure 5-4). On pourra remarquer que dans ce type de synthèse aucune molécule d'eau n'est ajoutée. L'utilisation d'alcoxyde de titane en présence de tensioactif tri-bloc copolymère en milieu alcoolique acide permet la mésostructuration d'oxyde de titane [94, 95] en phase hexagonale de  $200$  à  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sanchez *et al.* [96, 97] ont utilisé divers alcoxydes de titane en présence de nombreux tensioactifs non-ioniques en milieu alcoolique acide. Les

matériaux obtenus n'excèdent pas 250 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique et présentent une mésophase de type vermiculaire.



**Figure 5-4 :** *A gauche isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K (Type IV). A droite DRX du solide de synthèse (A) et calciné (B) [93]*

Le traitement hydrothermal est une étape importante pour augmenter la condensation et donc la stabilité structurale thermique du MTS. Une autre façon d'augmenter la stabilité thermique notamment des oxydes de titane est l'incorporation de terres rares comme le cérium dans le réseau lors de la synthèse [94, 98].

Comme pour les MTS siliciques de type SBA-15, l'utilisation de tensioactif tri-bloc copolymère permet de contrôler la taille des pores en fonction de la température de synthèse. Il en est de même avec les MTS à base de TiO<sub>2</sub> [94].

Il est également reporté dans la littérature l'utilisation de Triton X-100 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-OH en présence d'eau et de cyclohexane pour la formation de gels de TiO<sub>2</sub> méso- et micro-structurés [99]. La calcination à 450°C ou l'extraction en milieu CO<sub>2</sub> super critique de ce type de gel conduit à des matériaux cristallins de type anatase de « 679 m<sup>2</sup>/g » ou amorphe de « 628 m<sup>2</sup>/g » respectivement.

Un dernier aspect dans la synthèse de MTS en présence de tensioactifs non-ioniques provient de l'utilisation de précurseurs de titane pré-condensés [96] de type Ti<sub>12</sub>O<sub>16</sub>(OiPr)<sub>16</sub>, Ti<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OEt)<sub>32</sub> ou Ti<sub>18</sub>O<sub>22</sub>(OBu)<sub>26</sub>(acac)<sub>2</sub> obtenus par hydrolyse d'alcoxydes en milieu aqueux avec un rapport d'hydrolyse <2.

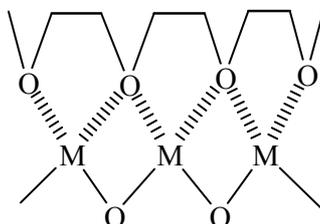
Les différentes caractéristiques des MTS synthétisés en présence de tensioactifs non-ioniques comportant une chaîne à base de PEO sont représentées dans le Tableau 4 ci-après :

Précurseur	Tensioactif	Traitement Hydrothermal	Libération porosité	Type d'isotherme	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>poreux</sub> ml/g	D <sub>pore</sub> nm	d <sub>RX</sub> nm	Phase	Ref
TiCl <sub>4</sub>	P123	non	400°C/5H	IV	205	0,18	6,5	10,1	Hex	[90]
Ti(BuO) <sub>4</sub>	P103	50°C/7j	500°C/1H	IV	603	~ 1,0	6,9	7,9	Hex	[92]
Ti(EtO) <sub>4</sub>	P123	80-180°C/1j	350°C/4H	IV	204-159	0,31-0,36	5,5-7,0	?	Verm	[91]
Ti(EtO) <sub>4</sub>	P123	80-180°C/1j	500°C/4H	IV	157-134	0,30-0,33	6,2-8,0	?	Verm	[91]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	TX-100	non	450°C	?	679	?	?	?	?	[96]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	TX-100	non	Ext S.Critiq	?	628	?	?	?	?	[96]

**Tableau 4 : Les différents oxydes de titane synthétisés avec des agents structurants non-ioniques**

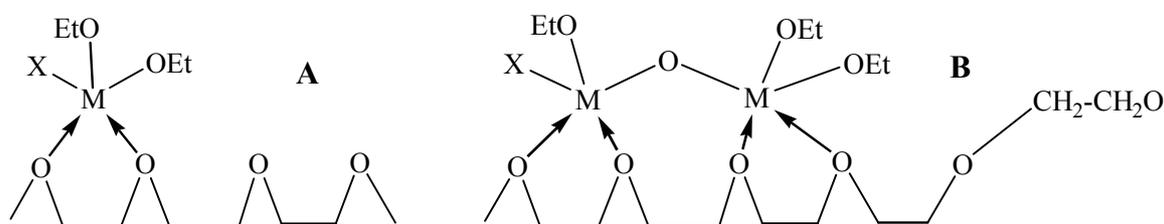
Interactions entre tensioactif de type non-ionique et le précurseur inorganique

Stucky *et al.* [93] supputaient que des interactions préférentielles se formaient entre les chaînes polyéthylène oxyde et le précurseur, ce qui dirigeait la mésostructuration de l'oxyde (Figure 5-5)

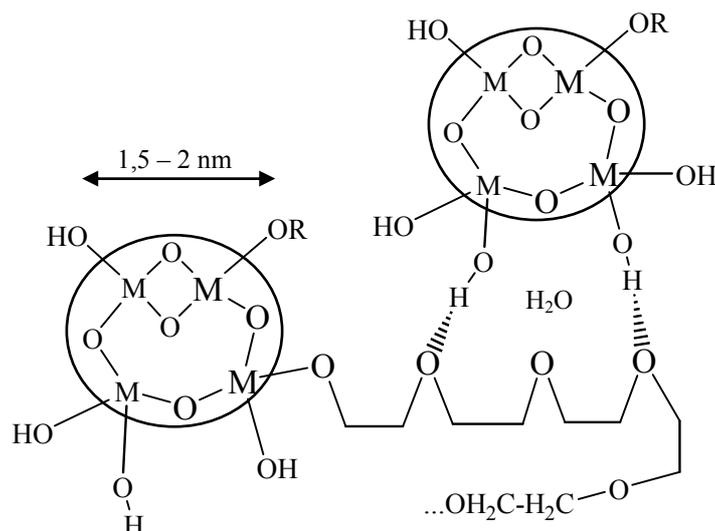


**Figure 5-5 : Interactions entre chaînes PEO et le métal**

L'utilisation de chlorure de titane en milieu non aqueux permet de ralentir les phénomènes d'hydrolyse-condensation et empêche une cristallisation brutale de l'oxyde. La synthèse de MTS à base d'oxyde de titane via ce type de méthode permet à la fois « de réguler l'hydrolyse condensation et le processus d'auto-assemblage ». L'utilisation de ce type de tensioactif permet de structurer des oxydes mésoporeux avec une épaisseur des parois importante. Soler-Illa *et al.* [96, 97, 100] ont montré qu'il y avait bien des interactions entre le métal du précurseur et les chaînes polyéthylène oxyde du tensioactif. En utilisant des alcoxydes comme précurseurs, la présence d'eau est nécessaire pour l'hydrolyse. Dans ce cas les interactions entre agent structurant et précurseur inorganique seront de natures différentes. Elles seront « fortes » et datives en milieu quasi anhydre (Figure 5-6) et « faibles » (liaisons H) en milieu aqueux (Figure 5-7).



**Figure 5-6 : Interaction entre alcoxyde et chaîne PEO en milieu anhydre. A : Chélation, B : Chélation et Condensation [97]**



**Figure 5-7 : Interaction entre alcoxyde et chaîne PEO en milieu aqueux. Les clusters de  $TiO_2$  sont soit attachés en bout de chaîne soit en interaction avec la chaîne PEO par des liaisons H. [97]**

→ Synthèse en milieu non aqueux

La voie de synthèse en milieu non aqueux (milieu alcoolique anhydre) ne permet pas la condensation du réseau de l'oxyde avant la formation de la mésophase (Figure 5-8). La grande quantité de solvant ne devrait pas autoriser la formation de la phase hybride (organique-inorganique) par chélation entre les atomes métalliques et les doublets électroniques des oxygènes des chaînes PEO. La maturation du gel, donc l'évaporation du solvant, est nécessaire à la formation de liaisons entre les têtes polaires et l'atome de titane. Ce processus d'évaporation peut être accéléré par une augmentation de la température (40-70°C). L'apparition d'un nombre croissant de ce type de liaisons aura pour effet de modifier la solubilité relative de la chaîne PEO et par conséquent d'en modifier la micellisation. Dans ce cas, les parties hydrophobes du tensioactif rétabliront cette différence de solubilité relative en concentrant les espèces hydrophobes présentes dans le milieu. Les interactions datives entre les chaînes PEO et les précurseurs de titane définissent ainsi une mésophase hybride. Il est donc confirmé que l'utilisation dans ces conditions des tensioactifs non-ioniques agit comme « retardateur d'hydrolyse condensation ».

Les sites de nucléation pour la formation de l'oxyde seront préférentiels à l'interface organique-inorganique. Le phénomène de condensation y prendra place si de l'eau est apportée au système. Cette eau peut être sous forme de traces venant de l'air, des solvants, du tensioactif ou elle peut être « ajoutée » sous atmosphère contrôlée. Ce type de système forme le plus souvent des oxydes de titane mésoporeux localement ordonnés dans une mésophase de type vermiculaire. La non apparition de cet ordre à plus grande distance est probablement due d'une part, à la viscosité intrinsèque du milieu et d'autre part, à la vitesse de condensation élevée des espèces de titane.

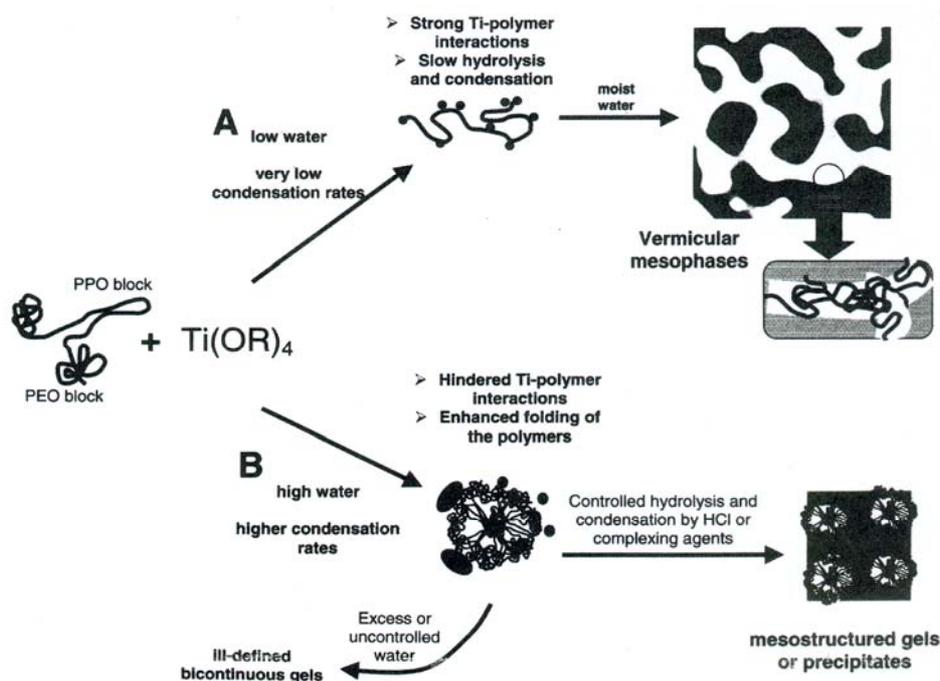


Figure 5-8 : Mécanisme de formation de la mésophase en présence de tensioactif tri-bloc copolymère reproduit à partir de [97]

#### → Synthèse en milieu aqueux

Dans ce type de synthèse, la condensation des précurseurs inorganiques sera très rapide. Il se forme alors des espèces de titane de type polymériques, clusters ou oligomères comportant des ponts oxo. Dans ce cas, il y a formation de l'oxyde avant la formation de la mésophase (Figure 5-8). Nous remarquons, encore une fois, que le problème de la haute réactivité des précurseurs de titane ne permet pas d'amorcer le processus d'assemblage coopératif avec l'agent structurant. Il est donc nécessaire de contrôler l'étape d'hydrolyse-condensation par ajout de complexant ou de travailler en milieu très acide. En milieu aqueux, les précurseurs de type alcoolate  $Ti(OR)_4$  subissent un échange de ligands avec l'alcool (EtOH) et l'acide (HCl) du milieu réactionnel. Il se forme alors des espèces de type  $Ti(X)_{n-x}(OEt)_x$  ( $X = OR$  ou  $Cl$ ). Le processus d'hydrolyse étant instantané dans ces conditions, la polycondensation peut avoir lieu. Il se forme alors des clusters de type  $TiX_x(OH)_yO_{2-(x+y)/2}$  ( $X = OR$  ou  $Cl$ ). Il a été montré par des analyses SAXS que ces clusters formés en milieu acide ont des tailles de l'ordre de 2 nm [101] et la présence de groupements OH en surface les rend hydrophiles. Ainsi, les interactions qui peuvent exister entre les chaînes PEO du tensioactif et les oxo-oligomères d'alcoxyde de titane seront de type liaison hydrogène. La co-condensation des clusters autour des micelles entraînera la formation du réseau d'oxyde structuré. Cette étape de condensation peut être freinée en milieu acide à cause de la présence des ions  $Cl^-$  à l'interface. Il en résulte une condensation du réseau incomplète ainsi qu'un certain taux de molécules d'eau ou d'alcool restant dans le réseau des solides formés. Comme nous l'avons vu dans les synthèses avec d'autres tensioactifs, il sera donc nécessaire d'achever la condensation par traitement hydrothermal afin d'augmenter la stabilité thermique de l'oxyde. Un dernier point important pour ce type de synthèse est le fait que la structuration se fasse par des liaisons faibles de type hydrogène. L'étape de libération de la porosité sera facilitée par rapport à des solides

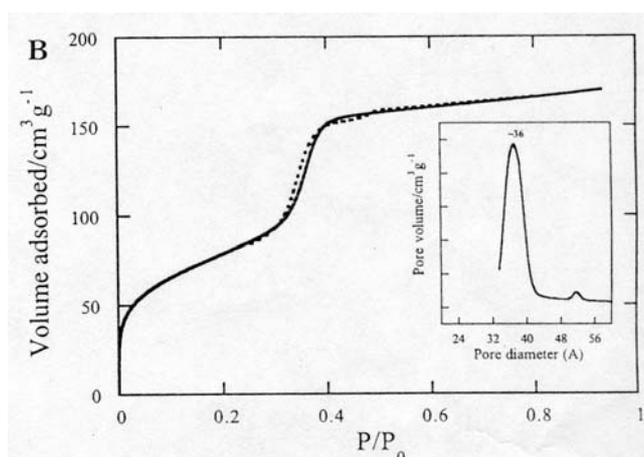
structurés par des interactions covalentes et pourra être effectuée *via* des méthodes plus douces (extraction par solvant).

### 5.2.3.3 Synthèse avec agent structurant cationique

Ce type de synthèse fait intervenir des tensioactifs cationiques. Le plus souvent ce seront des sels d'ammonium quaternaire avec une longueur de chaîne carbonée hydrophobe allant jusqu'à 20 atomes de carbone :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ). Le tensioactif le plus couramment utilisé est celui comportant 16 atomes de carbone et le brome comme contre ion. Comme lors de la synthèse des MCM-41, il sera noté de la manière suivante :  $\text{C}_{16}\text{TABr}$  ou CTAB ou bien si l'on parle du cation seulement CTMA.

#### Etat de l'art :

La première utilisation de tensioactifs cationiques pour la synthèse des MTS en pur  $\text{TiO}_2$  fut réalisée en 1999. Ozin *et al.* [102] décrit l'utilisation d'un précurseur de titane modifié de type glycotitanate  $\text{Ti}(\text{gly})_3\text{Na}_2$  [103] en milieu basique. Ce complexe, dans lequel le titane opte pour une coordinence 6, est synthétisé par ajout d'un alcoxyde de titane à une solution d'éthylène glycol en présence d'hydroxyde de sodium. En présence de CTAB, le matériau obtenu après un traitement hydrothermal à  $80^\circ\text{C}/5$  j montre un pic de diffraction en DRX aux petits angles ( $d = 5$  nm). Cependant ce pic n'est pas caractéristique d'une mésophase hexagonale. Des analyses en microscopie électronique à transmission montrent l'existence d'une mésophase. Aucune caractérisation de volumétrie n'est disponible et les solides de synthèse n'ont pas subi d'étape de libération de la porosité. La même année, On [104] reporte l'utilisation de peroxotitanate en présence de cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{TMA}^+$  pour la formation d'oxydes de titane mésoporeux structurés en phase hexagonale ou lamellaire. Le traitement de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  par du peroxyde d'hydrogène permet de complexer le titane sous la forme d'un péroxotitanate  $[\text{TiO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{OH}$  dont la réactivité vis à vis de l'hydrolyse-condensation est diminuée. Lorsque la synthèse est effectuée en présence de TMAOH à  $\text{pH}=11,5$ , il se forme une phase lamellaire ( $d=3,15$  nm). L'ajout de soude, donc de cations sodium permet la transformation de la phase lamellaire en phase hexagonale après un traitement hydrothermal à  $100^\circ\text{C}/14$  j. La calcination à  $300^\circ\text{C}/4$  H de ce matériau engendre une surface spécifique de  $310$   $\text{m}^2/\text{g}$ . En utilisant de la soude dans cette synthèse à la place du TMAOH il se forme la phase hexagonale pour un rapport  $\text{Na}/\text{Ti}$  optimisé à  $1,5/1$ . La calcination de ce produit à  $300^\circ\text{C}/4\text{H}$  permet de conserver la structure. L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote est de type IV comme celle d'un MCM-41, avec une taille de pore comparable et une surface spécifique de  $275$   $\text{m}^2/\text{g}$  (Figure 5-9).



**Figure 5-9 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K du solide calciné synthétisé avec NaOH [104]**

Des calcinations à des températures supérieures à 300°C conduisent à une destruction de la mésostructure. Pour contrôler la réactivité des alcoxydes de titane, Cabrera *et al.* [105] utilise la triéthanolamine comme chélatant. Il se forme un complexe de type atrane stable dans le temps et vis à vis des phénomènes d'hydrolyse et de condensation. L'utilisation de l'atrane en présence de CTAB et de NaOH à pH=10,2 donne lieu à la formation d'un oxyde de titane mésoporeux de « 600 m<sup>2</sup>/g » de surface pour un rapport Na/Ti = 0,3 [106]. L'isotherme d'adsorption/désorption présente certes une hystérésis vers  $p/p^{\circ}=0,43$  mais l'adsorption monocouche-multicouche est plutôt caractéristique d'un solide super-microporeux. Le processus de libération de porosité a été effectué en deux temps : premièrement 120°C/4 H sous N<sub>2</sub> et ensuite 350°C/5 j sous air. Une activation thermique non contrôlée amorcerait la nucléation des cristaux d'anatase au détriment de la mésostructure et la présence de nanocristaux d'anatase dans les parois rend ces matériaux instables à la calcination. En effet, l'utilisation de Ti(OiPr)<sub>4</sub> en milieu alcoolique/éthylacétoacétate pour former un gel de titane est également décrite dans la littérature. Ce gel est immergé dans une solution de chlorure de benzyltriméthylammonium ou de chlorure d'hexadecyltriméthylammonium. Après calcination à 600°C/2 H, les oxydes de titane obtenus auront des surfaces de 32 à 89 m<sup>2</sup>/g [107]. En présence de CTAB, Soller-Illia *et al.* [108] obtiennent par évaporation contrôlée en milieu alcoolique acide un oxyde de titane amorphe présentant un ordre hexagonal bidimensionnel de surface spécifique de 280-370 m<sup>2</sup>/g. Dans cette synthèse, les auteurs montrent qu'il est important de contrôler « l'évaporation » : lors de la maturation du gel, le solvant va s'évaporer. De ce fait, l'acidité du milieu va augmenter (contrôle de la condensation) et la concentration en tensioactif également (formation de la mésophase). Cette hausse du pH dans le milieu de synthèse engendre une condensation partielle des précurseurs de type alcoxyde sous forme de clusters hydrophiles. Finalement, le processus d'auto-assemblage aura lieu pour former l'oxyde de titane mésoporeux pour un rapport CTAB/Ti = 0,15-0,2. Si la concentration en agent structurant est trop élevée, il en résulte la formation de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> dans un système de micelles inverses.

Les différents résultats sont présentés dans le Tableau 5 ci-après :

Précurseur	Tensioactif	Complexant	pH	Traitement Hydrothermal	Libération porosité	Type d'isotherme	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>poreux</sub> ml/g	D <sub>pore</sub> nm	d <sub>RX</sub> nm	Phase	Ref
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> TABr	Ethylèneglycol	?	80°C/5j	non	?	Non	?	?	5,0	Hex	[99]
Ti(EtO) <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> TABr		<1	non	350°C/4H	I	360	0,19	2,4	3,5	Hex	[105]
Ti(EtO) <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> TABr	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,5	non	300°C/4H	IV	275	0,26	3,0	3,8	Hex	[101]
Ti(EtO) <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> TABr	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,5	100°C/14j	300°C/4H	?	310	?	3,6	4,05	Hex	[101]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> TABr	N(O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10,2	non	350°C/5j	“IV”	606	0,5	3,5	5,62	Verm	[103]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> TACl	Ethylacéto acétate	?	60°C/72H	600°C/2H	?	89	0,29	5,7	?	?	[104]
Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	BenzylTACl	Ethylacéto acétate	?	60°C/72H	600°C/2H	?	32	0,09	3,0	?	?	[104]

**Tableau 5 : Les différents oxydes de titane synthétisés avec un agent structurant tensioactif cationique.**

Interaction entre tensioactif cationique et alcoxyde de titane :

Les interactions entre un précurseur inorganique et un tensioactif cationique sont de type  $I^+X^-S^+$ . Lorsqu'on augmente le rapport CTAB/Ti dans ce type de synthèse, cela a pour effet une diminution du paramètre  $d$  en DRX aux petits angles. Cette augmentation du taux d'agents structurants dans la synthèse donne lieu à des domaines inter micellaires plus petits. De ce fait, l'épaisseur des parois du solide seront plus fines qu'avec des tensioactifs de type PEO. De plus, lors de ces synthèses, apparaît clairement la formation de la phase cristalline anatase sous forme de nanocristaux incorporés dans une matrice de  $TiO_2$  amorphe. Si la libération de la porosité se fait à des températures supérieures à  $350^\circ C$ , les nanocristaux d'anatase vont croître et se détacher de la mésostructure. Il en résulte une destruction de cette dernière. Ceci est caractéristique des synthèses de MTS à base de  $TiO_2$  et particulièrement avec du CTAB. En milieu acide, Soler-Illia *et al.* [108] démontre que l'alcoolate de titane utilisé, se condense partiellement sous forme d'un cluster de titane de 2 nm comportant des liaisons de type oxo ainsi que des groupements de surface de type  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-OR$ ,  $-OH_2^+$  en fonction du pH. Néanmoins ces clusters seront chargés positivement et constitueront les briques élémentaires pour la structuration du MTS *via* des interactions  $I^+X^-S^+$ . La charge négative sera assurée par les contre-ions venant du tensioactif cationique ( $Br^-$  ou  $Cl^-$ ) ou par le  $Cl^-$  de l'acide chlorhydrique. La présence de la phase hexagonale ou vermiculaire a été expliquée en terme de transition désordre-ordre (vermiculaire  $\rightarrow$  hexagonale). Dans les systèmes décrits par Soler-Illia *et al.*, les premières interactions qui sont mises en jeu au début de l'évaporation peuvent être considérées comme « désordonnées » à cause de la faible concentration en agent structurant. De ce fait l'organisation par auto-assemblage de l'oxyde ne sera pas efficace. Lorsque le solvant s'évapore et que la concentration en tensioactif augmente, les briques élémentaires d'oxyde formées peuvent interagir entre elles et avec l'agent structurant. Une fois le volume final atteint, la mésophase est cinétiquement gelée, le système peut s'organiser et optimiser les interactions ioniques, colloïdales ou de type Van der Waals entre les micelles et les précurseurs inorganiques.

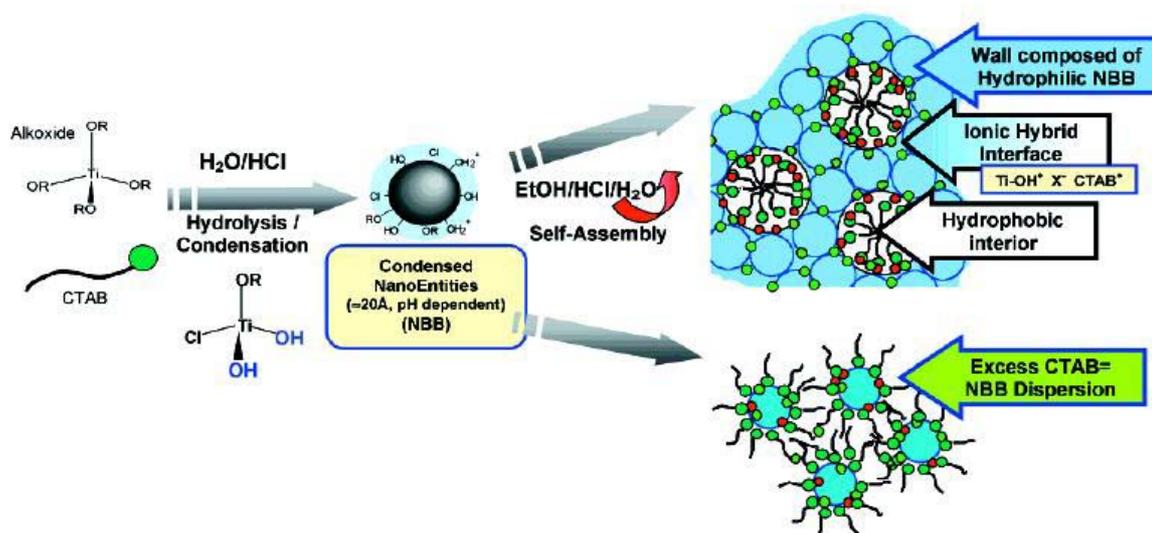


Figure 5-10 : Mécanisme de formation de la mésophase en présence de tensioactif cationique reproduit à partir de [108]

### 5.3 La mésoporosité organisée dans les oxydes de titane ?

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que de nombreux efforts ont été effectués ces dernières années afin de créer des **poudres** d'oxyde de titane à porosité contrôlée. On remarque que l'obtention de MTS à base d'oxyde de titane ayant la même régularité structurale et texturale ainsi que la même stabilité thermique que les MTS siliciques n'est pas facile à réaliser. Cependant lorsqu'on adapte ces processus d'auto-assemblage en présence d'agent structurant à des techniques de synthèse sol-gel de **couche mince**, on s'aperçoit que les résultats diffèrent quelque peu...

#### 5.3.1 Les oxydes de titane mésoporeux en couche mince

L'état de l'art de cette partie ne sera pas exhaustif, mais représentatif des dernières évolutions qui nous paraissent intéressantes en comparaison des techniques de synthèse de poudre.

Pourquoi essayer de créer des oxydes de titane mésoporeux sur couche mince ? Il s'avère que l'oxyde de titane est un semi-conducteur. De ce fait, on peut l'utiliser en tant qu'électrode dans les cellules photovoltaïques [109, 110] ou pour des propriétés optiques. Sa mise en forme en couche mince le rend plus facile à manier pour ce type d'utilisation.

La préparation de couches minces (film) d'oxyde de titane mésoporeux est apparue avec la publication de Yang, Stucky et al [93, 111]. Avec cette voie de synthèse sol-gel, on peut structurer soit de l'oxyde de titane mésoporeux en poudre (§5.2.3.2) soit déposer sur un support un film d'oxyde de titane mésoporeux. L'utilisation d'agent structurant de type tensioactif non-ionique semble être la meilleure façon de structurer ce type de matériaux à ce jour. Grosso *et al* [112] en utilisant  $\text{TiCl}_4$  et des tensioactifs de type tri-bloc copolymère F127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ) ou di-bloc Brij 58 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{PEO}_{20}$ ) en milieu alcoolique structurent des films de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux en phase hexagonale bidimensionnelle distordue ( $p6m \rightarrow c2m$ ). Les canaux ne sont pas interconnectés et restent orientés dans la même direction même après libération de la porosité par calcination à  $350^\circ\text{C}$ . Les auteurs mettent l'accent sur l'importance du contrôle de l'humidité dans ce système pour le processus de condensation. L'effet des ions  $\text{Cl}^-$  est également important car il permettrait la formation d'oligomères de type  $\text{TiO}_{2-x-y}\text{Cl}_{2x}(\text{OR})_{2y}$  moins compacts et donc pouvant mieux s'adapter à la courbure de l'interface organique-inorganique. De ce fait, la solidité de la structure en sera accrue. Cette synthèse fait intervenir quatre processus différents :

- évaporation du solvant (éthanol/eau)
- auto-assemblage et ségrégation entre les phases organiques et inorganiques
- formation de la mésostructure
- hydrolyse/condensation du précurseur inorganique améliorée par l'évaporation d' $\text{HCl}$ , par la diffusion d'eau dans le film et par un traitement par  $\text{NH}_3$

Les films obtenus restent tout à fait stables si la température de calcination ne dépasse pas  $350^\circ\text{C}$  ; à  $400^\circ\text{C}$ , il y a destruction de la mésostructure. On remarque que cette synthèse suit la même logique que celle donnant des oxydes de titane mésoporeux en poudre [108] où la

concentration du milieu par évaporation permet un meilleur contrôle des réactions d'hydrolyse/condensation ainsi qu'une meilleure structuration.

Plus récemment, Alberius *et al.* [113] en utilisant  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  en présence de P123 en milieu super acide ( $\text{pH}=-1$ ) ont réussi à synthétiser des films d'oxyde de titane mésostructuré. En fonction du pourcentage volumique de tensioactif dans le système la mésostructuration sera différente : 63% → phase lamellaire, 55% → phase hexagonale, 35% → phase cubique. La phase hexagonale est stable jusqu'à 250°C alors que la phase cubique supporte des températures de 400°C. D'après les auteurs, les conditions de synthèse très acides ont un effet stabilisant sur la formation des espèces d'oxyde de titane et sur la formation de la mésophase. Cependant un traitement thermique à 450°C entraîne la nucléation de nanocristaux d'anatase et donc l'effondrement de la structure.

La mésostructuration en couche mince de l'oxyde de titane semble être plus accessible et plus stable que pour les poudres. On s'aperçoit que cette mésostructuration est effective sur quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

---

## 5.4 Conclusion sur la synthèse de MTS à base de $\text{TiO}_2$

Dans le paragraphe 5, l'étude bibliographique sur la synthèse de matériaux aux tensioactifs structurants à base d'oxyde de titane par processus liquide-solide montre que la structuration et la stabilité des matériaux ne sont pas aussi évidentes que pour leurs homologues siliciques. Deux différences principales entre le silicium et le titane en sont la cause :

- Les précurseurs inorganiques du titane sont très réactifs et très sensibles à l'hydrolyse et la condensation. Cette trop forte réactivité engendre la formation d'un réseau dense d'oxyde de titane.
- L'oxyde de titane ne reste pas sous forme amorphe. Avec les traitements thermiques, l'apparition, puis la croissance de nanocristaux d'anatase, se déroule au détriment de la mésostructure.

Pour pallier ces deux problèmes majeurs plusieurs solutions ont été envisagées :

- Utiliser des « retardateurs d'hydrolyse/condensation » qui vont complexer les précurseurs inorganiques afin de les rendre moins réactifs (Tableau 6) ou effectuer les synthèses en milieu très acide  $\text{pH}<1$  de préférence de type HCl
- Faire subir aux matériaux des traitements hydrothermaux ou par ultra-sons pour augmenter la condensation du réseau de l'oxyde
- Traiter des matériaux à l'acide phosphorique pour former des liaisons Ti-O-P qui renforcent la structure et inhibent la nucléation de la phase anatase
- Faire subir au matériau un traitement thermique à 350°C (température plus basse que la température de transition de phase amorphe → anatase)

Molécules chélatantes
Triéthanolamine [106]
2,4 pentanedione [72]
1,3 propanediol [77]
1,5 pentanediol [77]
peroxyde d'hydrogène [104]
éthylène glycol [102]

**Tableau 6 : Les différents retardateurs d'hydrolyse/condensation utilisés pour la synthèse de MTS à base d'oxyde de titane**

En intégrant toutes ces évolutions nécessaires à la synthèse de MTS à base de  $\text{TiO}_2$  les chercheurs ont réussi à structurer de l'oxyde de titane mésoporeux dont les meilleurs résultats sont représentés dans le Tableau 7 ci-dessous :

Précurseur	Tensioactif	Complexant	Libération porosité	Phase	S(BET) $\text{m}^2/\text{g}$	Taille pores (nm)	Ref
$\text{Ti}(\text{EtO})_4$	$\text{C}_{16}\text{TMACl}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	300°C/4H	Hex	275	3,0	[104]
$\text{TiCl}_4$	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	Acide	400°C/5H	Hex	205	6,5	[93]
$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	$\text{C}_{16}\text{TMABr}$	$\text{N}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	350°C/5j	Verm	600	3,5	[106]
$\text{Ti}(\text{EtO})_4$	$\text{C}_{16}\text{TMABr}$	Acide	350°C/4H	Hex	370	2,0	[108]
$\text{Ti}(\text{MeO})_4$	$\text{C}_{12}(\text{EO})_5$	Acide	500°C/4H	Hex	350	4,5	[78]

**Tableau 7 : Données caractéristiques des MTS à base d'oxyde de titane donnant les résultats les plus intéressants.**

On remarque également que seuls les tensioactifs non-ioniques de type tri-bloc copolymères permettent d'obtenir des tailles de pores supérieures à 5 nm. Toutes les synthèses ci-dessus présentent la même particularité : les caractérisations structurales et texturales sont en accord avec l'obtention de matériaux mésoporeux (taille des pores  $>2,0$  nm et isotherme de type IV) et mésostructurés (présence de pics caractéristiques en DRX aux petits angles après calcination). En effet, parmi les nombreuses publications revendiquant la synthèse de MTS à base de  $\text{TiO}_2$ , beaucoup ne comportent pas toutes les caractérisations nécessaires et suffisantes prouvant l'obtention d'un solide mésoporeux mésostructuré. En effet, pour ce type de matériaux poreux les analyses de volumétrie sont importantes ainsi que leurs interprétations. De plus, les analyses structurales par DRX aux petits angles des matériaux doivent être menées avec tact surtout si les diffractogrammes présentent un seul pic. On constate qu'il y a un certain nombre de précautions à prendre dans l'interprétation des caractérisations de ce type de matériau. Toutes ces précautions seront expliquées dans la partie suivante du manuscrit portant sur « Les techniques de caractérisation ».

## 6 Conclusion

Nous venons de voir dans cette partie qu'il existe de nombreuses façons de créer et structurer de la porosité dans les oxydes de titane. L'obtention de matériaux mésoporeux (dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm) structurés est possible grâce à un mode de synthèse liquide-solide original qui a fait ses preuves pour les silices. L'adaptation de ce mode de synthèse aux oxydes de titane a été un défi partiellement réussi par les chercheurs. Néanmoins, en utilisant des complexants pour contrôler la trop forte réactivité des précurseurs inorganiques de titane et des techniques de stabilisation structurale, il est possible de synthétiser des oxydes de titane mésoporeux mésostructurés dont la surface spécifique varie entre 200 et 600 m<sup>2</sup>/g. Cependant l'obtention d'une mésostructure stable libérée de son agent structurant après activation thermique reste un défi. En effet, la plupart des matériaux synthétisés par auto-assemblage d'agents structurants présentent certes une mésostructure mais celle-ci disparaît ou s'estompe après libération de la porosité pour laisser place, le plus souvent, à une mésoporosité inter particulaire. Cette réorganisation de l'oxyde au détriment de la mésostructure est due à la forte tendance à cristalliser de l'oxyde de titane. Ceci n'est pas le cas de la silice qui reste parfaitement amorphe et donc garde sa « mise en forme ». La voie par assemblage coopératif d'espèces organiques et inorganiques reste néanmoins une bonne approche pour structurer une mésoporosité organisée en couche mince.

Une question se pose : est-il vraiment envisageable de structurer l'oxyde de titane en poudre stable de la même façon que la silice par cette voie de synthèse ?

## 7 Bibliographie

1. Tenvgall, P., et al., *J. Coll. Interf. Sci*, 1991. **143**: p. 589.
2. Tenvgall, P., et al., *FT-Raman Spectroscopic Studies of the Degradation of Titanium Peroxy Gels Made from Metallic Titanium and Hydrogen Peroxide*. *J. Coll. Interf. Sci*, 1993. **160**: p. 10-15.
3. Ayers, M.R. and A.J. Hunt, *Titanium oxide aerogels prepared from titanium metal and hydrogen peroxide*. *Material Letters*, 1998. **34**: p. 290-293.
4. Jiang, W. and K. Yatsui, *IEEE Transaction on Plasma Science*, 1998. **26**(5): p. 1498.
5. Hyeon-Lee, J., et al., *Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering*. *Langmuir*, 1998. **14**(20): p. 5751-5756.
6. Formenti, M., F. Juillet, and P. Vergnon, *Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation*. *J. Coll. Interf. Sci*, 1972. **39**(1): p. 79.
7. Hilgers, G., G. Hitzemann, and A. Kulling, in *ZA 6,805,794*. 1969, Titangesellschaft mbH: South Africa.
8. Gossens, A., E.L. Maloney, and J. Schoonman, *Gas-Phase Synthesis of Nanostructured Anatase TiO<sub>2</sub>*. *Chem. Vap. Deposition*, 1998. **4**(3): p. 109-114.
9. Yang, G., H. Zhuang, and P. Biswas, *Characterization and sinterability of nanophase titania particles processed in flame reactors*. *Nanostructured Materials*, 1996. **7**(6): p. 675-689.
10. Wakayama, H. and Y. Fukushima, *Supercritical CO<sub>2</sub> as a Solvent for Synthesis of Nanoporous Materials*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000. **39**(12): p. 4641-4645.
11. Holland, B.T., et al., *Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites*. *Chemical Materials*, 1999. **11**: p. 795-805.
12. Lakshmi, B.B.D., P. K.; Martin, C. R.;, *Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures*. *Chem. Mater*, 1997. **9**(3): p. 857-862.
13. Liu, S.M., et al., *Synthesis of Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanotubes*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**: p. 1391-1397.
14. Meng, Q.B., et al., *Assembly of highly ordered tree-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO<sub>2</sub> semiconductors*. 2002.
15. Jolivet, J.-P., *De la solution à l'oxyde*, ed. InterEditions and CNRS.Editions. 1994, Paris.
16. LE ROUX H., G.L., *Transferable potentials for Ti-O system*. *Journal of Materials Chemistry*, 1997. **7**(5): p. 843-851.
17. BURSILL L. A., H.B.G., *Prod. Solid Chem.*, 1972. **7**: p. 177.
18. Marchand, R., L. Brohan, and M. Tournoux, *TiO<sub>2</sub>(B) A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>*. *Material Reserch Bulletin*, 1980. **15**: p. 1129-1133.
19. Goodenough, J.B., *Physical Review*, 1960. **117**: p. 1442.
20. Anderson S., W.A.D., *Nature (London)*, 1966. **211**: p. 581.
21. Yu, V., Gavrilov, and G.A. Zenkovetz, *Kinet. Katal*, 1988. **31**(1): p. 78.
22. Hu, Z.S., J.X. Dong, and G.X. Chen, *Preparation of nanometer titanium oxide with n-butanol supercritical drying*. *Powder Technol.*, 1999. **101**(3): p. 205-210.
23. Cheng, H., et al., *Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles*. *Chem. Mater*, 1995. **7**(4): p. 663-671.

24. Kampbell, L.K., B.K. Na, and E.I. Ko, *Synthesis and characterization of titania aerogels*. Chem. Mater, 1992. **4**(6): p. 1329-1333.
25. Tonejc, A.M., et al., *HREM, TEM and XRD observation of nanocrystalline phases in TiO<sub>2</sub> obtained by the sol-gel method*. Material Letters, 1997. **31**: p. 127-131.
26. Wang, C.C. and J.Y. Ying, *Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals*. Chem. Mater, 1999. **11**(11): p. 3113-3120.
27. Moritz, T., et al., *Nanostructured Crystalline TiO<sub>2</sub> through Growth Control and Stabilization of Intermediate Structural Building Units*. J. Phys. Chem B, 1997. **101**(41): p. 8052-8053.
28. Chemseddine, A. and T. Moritz, *Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization*. Eur. J. Inorg. Chem, 1999: p. 235-245.
29. Khalil, K.M.S. and M.I. Zaki, *Synthesis of high surface area titania powders via basic hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide*. Powder Technology, 1997. **92**: p. 233-239.
30. Khalil, K.M.S., T. Baird, and M.I. Zaki, *Synthesis and Characterization of catalytic titanias via hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **132**: p. 31-44.
31. Saadoun, L., et al., *Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous anatase prepared from tetrabutylammonium-titania composites*. Material Research Bulletin, 2000. **35**: p. 193-202.
32. Zheng, J.-Y., et al., *Sol-Gel Synthesis of Mesoporous Titania using Nonsurfactant Organic Compounds as Templates*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000. **354**: p. 771-782.
33. Zheng, j.-Y., et al., *Synthesis and Characterization of mesoporous titania and silica-titania materials by urea templated sol-gel reactions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **49**: p. 189-195.
34. Zheng, J.-Y., et al., *Synthesis of mesoporous titanium dioxide materials by using a mixture of organic compounds as a non-surfactant template*. Journal of Material Chemistry, 2001. **11**: p. 3367-3372.
35. Kawai, M. and Y. Miyake, *Preparation of mesoporous titania in the presence of hydrophilic polymer*. 2001. **27**(6): p. 724-729.
36. Sato, S. and R.T. Satomi Oimatsu , Toshiaki Sodesawa and Fumio Nozaki, *Pore size regulation of TiO<sub>2</sub> by use of a complex of titanium tetraisopropoxide and stearic acid*. Chem. Commun., 1997: p. 2219.
37. Takahashi, R., et al., *Structural study of mesoporous titania and titanium-stearic acid complex prepared from titanium alkoxide*. J. Chem. Soc., Faraday T rans.,, 1998. **94**: p. 3161-3168.
38. Suh, D.J.P., T.-J., *Sol-Gel Strategies for Pore Size Control of High-Surface-Area Transition-Metal Oxide Aerogels*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(2): p. 509-513.
39. Dutoit, E.C.M., M. Schneider, and A. Baiker, *Journal of porous materials*, 1995. **1**: p. 165.
40. Beck, J.S., et al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**: p. 10834-10843.
41. Chiola, V., J.E. Ritsko, and C.D. Vanderpool, *Process for producing low-bulk density silica*. 1971, Sylvania Electric Products Inc.: U.S. Patent 3,556,725.
42. Di Renzo, F., H. Cambon, and R. Dutartre, *A 28-year old synthesis of micelle-templated mesoporous silica*. Microporous materials, 1997. **10**: p. 283-286.
43. Porter, M.R., *Handbok of surfactants*. Second edition ed. 1992, London: Chapman & Hall.
44. Beck, J.S., et al., *Synthetic porous crystalline materials Its synthesis and use*. 1991, Mobil: WO Patent 91/11390.

45. Huo, Q., et al., *Mesostructure design with gemini-surfactants : Supercage formation in a three dimensional hexagonal array*. Science, 1995. **268**: p. 1324.
46. Ryoo, R., et al., *Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**: p. 17718-17721.
47. Zhao, D., et al., *Novel mesoporous silicates with two-dimensional mesostructure direction using rigid bolaform surfactants*. Chemistry of Materials, 1999. **11**: p. 2668-2672.
48. Huo, Q., D.L. Margolese, and G.D. Stucky, *Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials*. Chemistry of Materials, 1996. **8**: p. 1147-1160.
49. Huo, Q., et al., *Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposites biphasic arrays*. Chemistry of Materials, 1994. **6**: p. 1176-1191.
50. Zhao, D., et al., *Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Å pores*. Science, 1998. **279**: p. 548-552.
51. Zhao, D., et al., *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**: p. 6024-6036.
52. Tanev, P.T. and T.J. Pinnavaia, *A neutral templating route to mesoporous molecular sieves*. Science, 1995. **269**: p. 865.
53. Bagshaw, S.A., E. Prouzet, and T.J. Pinnavaia, *Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactant*. Science, 1995. **269**: p. 1242-1244.
54. Antonelli, D.M. and J.Y. Ying, *Synthesis of a stable hexagonally packed mesoporous Niobium oxide molecular sieve through a novel ligand-assisted templating mechanism*. Angewandte Chemie International Edition, 1996. **35**(4): p. 426.
55. Israelachvili, J., *Intermolecular & Surface Forces*, ed. A.P. Limited. 1985, London.
56. Götz, K.G. 1961, University of Göttingen.
57. Wanka, G., H. Hoffmann, and W. Ulbricht, *Phase diagrams and aggregation behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions*. Macromolecules, 1994. **27**: p. 4145-4159.
58. Kresge, C.T., et al., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature, 1992. **359**: p. 710-712.
59. Vartulli, J.C., et al., *Effects of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves : Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications*. Chemistry of Materials, 1994. **6**: p. 2317-2326.
60. Van Der Voort, P., et al., *Synthesis of high-quality of MCM-48 and MCM-41 by means of gemini surfactant method*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**: p. 8847.
61. Svensson, B., U. Olsson, and P. Alexandridis, *Self-assembly of block copolymers in selective solvents: Influence of relative block size on phase behavior*. Langmuir, 2000. **16**: p. 6839-6846.
62. Keene, M.T.J., et al., *Calcination of the MCM-41 mesophases : Mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**: p. 2843-2850.
63. Chen, C.-Y., H.-X. Li, and M.E. Davis, *Studies of mesoporous materials. Part I : Synthesis and characterization of MCM-41*. Microporous Materials, 1993. **2**: p. 17-26.
64. Coustel, N., F. Di Renzo, and F. Fajula, *Improved stability of MCM-41 through textural control*. Chemical Communications, 1994: p. 967-968.
65. Cassiers, K., P. Van Der Voort, and E.F. Vansant, *Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water*. Chemical Communications, 2000: p. 2489-2490.

66. Hitz, S. and R. Prins, *Influence of template extraction on structure, activity, and stability of MCM-41 catalysts*. Journal of Catalysis, 1997. **168**: p. 194-206.
67. Whitehurst, D.D., *Method to recover organic templates from freshly synthesized molecular sieves*. 1992, Mobil Oil Corp.: U.S. Patent 5,143,879.
68. Büchel, G., et al., *In situ surfactant removal from MCM-type mesostructures by ozone treatment*. Journal of Material Chemistry, 2001. **11**: p. 589-593.
69. Keene, M.T.J., R. Denoyel, and P. Llewellyn, *Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials*. Chemical Communications, 1998: p. 2203.
70. Corma, A., *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*. Chemical review, 1997. **97**: p. 2373-2419.
71. Ciesla, U. and F. Schüth, *Review Ordered mesoporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **27**: p. 131-149.
72. Antonelli, D.M. and J.Y. Ying, *Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO<sub>2</sub> by a modified Sol-Gel Method*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995. **34**(18): p. 2014-2017.
73. Debsikdar, J.C., J. Non-Cryst. Solids, 1986: p. 231.
74. Putnam, R.L.N., N.; McGrath, K. M.; Yao, N.; Aksay, I. A.; Gruner, S. M.; Navrotsky, A.; *Titanium Dioxide-Surfactant Mesophases and Ti-TMS1*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(12): p. 2690-2693.
75. Stone, V.F., Jr.; Davis, R. J.; *Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Titania and Niobia Mesoporous Molecular Sieves*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(5): p. 1468-1474.
76. Ciesla, Ang. Chem. Int. Ed. Eng, 1996. **108**: p. 597.
77. Fröba, M., O. Muth, and A. Reller, *Mesostructured TiO<sub>2</sub> : ligand-stabilized synthesis and characterization*. Solid State Ionics, 1997. **101-103**: p. 249-253.
78. Thieme, M. and F. Schüth, *Preparation of a mesoporous high surface area titanium oxo phosphate via a non-ionic surfactant route*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **27**: p. 193-200.
79. Attard, G.S., J.C. Gyde, and C.G. Göltner, *Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica*. Nature, 1995. **378**: p. 366-368.
80. Blanchard, J., et al., *Synthesis of hexagonally packed porous titanium oxo-phosphate*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **39**: p. 163-170.
81. Jones, D.J., G. Aptel, and M.Brandhorst, *High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination*. Journal of Material Chemistry, 2000. **10**: p. 1957-1963.
82. Bhaumik, A., *Mesoporous titanium phosphates and related molecular sieves: Synthesis, characterization and applications*. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 2002. **114**(4): p. 451-460.
83. Serre, C., et al., *Synthesis and Characterization of Mesostructured Titanium(IV) Fluorophosphate with a Semicrystalline inorganic Framework*. Chemistry of Materials, 2002. **14**: p. 180-188.
84. Yu, J.C.Z., L.; Zheng, Z.; Zhao, J.; *Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity*. Chem. Mater, 2003. **15**: p. 2280-2286.
85. Antonelli, D.M., *Synthesis of Phosphorus-free Mesoporous titania via templating with amine surfactant*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **30**: p. 315-319.
86. Zhang, Z., *Mesoporous titania and process for its preparation*. 1998, Akzo Nobel N.V.: US Patent 5718878.

87. Yoshitake, H., T. Sugihara, and T. Tatsumi, *Preparation of Wormhole-like Mesoporous TiO<sub>2</sub> with an Extremely Large Surface Area and Stabilization of Its Surface by Chemical Vapor Deposition*. Chemistry of Materials, 2002. **14**: p. 1023-1029.
88. Wang, Y.D., et al., *Neutral templating route to mesoporous structured TiO<sub>2</sub>*. Material Letters, 2002. **54**: p. 359-363.
89. Wang, Y., X. Tang, and L. Yin, *Sonochemical synthesis of mesoporous titanium oxide with wormhole-like framework structures*. Advanced Materials, 2000. **12**(16): p. 1183-1186.
90. Leroux, F., et al., *Study of formation of mesoporous titania via a template approach and of subsequent Li insertion*. Journal of Material Chemistry, 2002. **12**: p. 3245-3253.
91. Wang, Y.-Q., et al., *Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells*. Journal of Material Chemistry, 2001. **11**: p. 521-526.
92. Anuradha, T.V. and S. Ranganathan, *Synthesis of mesoporous materials based on Titanium(IV)oxide and Titanium nitride*. NanoStructured Materials, 1999. **12**: p. 1063-1069.
93. Yang, P., et al., *Generalized Syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks*. Nature, 1998. **396**: p. 152-155.
94. Yue, Y. and Z. Gao, *Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with crystalline framework*. Chemical Communication, 2000: p. 1755-1756.
95. Peng, Z., Z. Shi, and M. Liu, *Mesoporous Sn-TiO<sub>2</sub> composite electrode for Lithium batteries*. Chemical Communication, 2000: p. 2125-2126.
96. Soler-Illia, G.J.d.A.A., et al., *Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks*. New Journal of Chemistry, 2001. **25**: p. 156-165.
97. Soler-Illia, G.J.d.A.A. and C. Sanchez, *Interaction between poly(ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic-inorganic composites*. New Journal of Chemistry, 2000. **24**: p. 493-499.
98. Zhang, W. and T.J. Pinnavaia, *Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an N<sup>o</sup>I<sup>o</sup> pathway*. Chem. Commun., 1998: p. 1185.
99. Kluson, P. and T.C.a.M.K. P. Kacer *Preparation of titania mesoporous materials using a surfactant-mediated sol-gel method*. Journal of Material Chemistry, 2001. **11**: p. 644-651.
100. Soler-Illia, G.J.d.A.A., et al., *Chemical Strategie To design Textured Materials: from Microporous to Mesoporous Oxides Nanonetworks and Hierarchical Structures*. Chem. Rev., 2002. **102**: p. 4093-4138.
101. Blanchard, J., et al., *Structural characterization of titanium-oxo-polymers synthesized in the presence of protons or complexing ligands as inhibitors*. J. of Non-Cryst Solids, 2000. **265**: p. 83-97.
102. Khushalani, D., G.A. Ozin, and A. Kuperman, *Glycometallate surfactant Part 2: non-aqueous synthesis of mesoporous titanium, zirconium and niobium oxides*. Journal of Material Chemistry, 1999. **9**: p. 1491-1500.
103. Gainsford, G.J., et al., *Isolation and Characterization of Anionic Titanium Tris(glycolate) Complexes*. Inorg. Chem, 1995. **34**: p. 746.
104. On, D.T., *A Simple Route for the Synthesis of Mesostructured Lamellar and Hexagonal Phosphorus-Free Titania (TiO<sub>2</sub>)*. Langmuir, 1999. **15**: p. 8561-8564.
105. Cabrera, S., et al., *Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route*. Solid State Science, 2000. **2**: p. 405-420.
106. Cabrera, S. and Al, *Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO<sub>2</sub>*. Solid State Science, 2000. **2**: p. 513-518.

107. Hirashima, H., H. Imai, and V. Balek, *Preparation of meso-porous TiO<sub>2</sub> gels and their characterization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **285**: p. 96-100.
108. Soler-Illia, G.J.d.A.A., A. Louis, and C. Sanchez, *Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly*. Chemistry of Materials, 2002. **14**: p. 750-759.
109. Grätzel, M., *Sol-Gel Processed TiO<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2001. **22**: p. 7-13.
110. Wienke, J., et al., *Effect of TiO<sub>2</sub>-electrode properties on the efficiency of nanocrystalline dye-sensitized solar cells (nc-DSC)*.
111. Hwang, Y.K., K.-C. Lee, and Y.-U. Kwon, *Nanoparticle routes to mesoporous titania thin film*. Chemical Communication, 2001: p. 1738-1739.
112. Grosso, D. and F.B. G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez,\* P.-A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A. R. Balkenende, *Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films Showing Mono-Oriented 2D Hexagonal Channels*. Advanced Materials, 2001. **13**(14): p. 1085-1090.
113. Alberius, P.C.A., et al., *General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin film*. Chem. Mater, 2002. **14**: p. 3284-3294.

# Chapitre II : Techniques de caractérisation

<b>1</b>	<b>AVANT PROPOS</b>	<b>67</b>
<b>2</b>	<b>ANALYSE VOLUMETRIQUE</b>	<b>68</b>
<b>2.1</b>	<b>Méthode d'analyse expérimentale</b>	<b>68</b>
<b>2.2</b>	<b>Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77k</b>	<b>68</b>
2.2.1	Les différents types d'isotherme de physisorption	69
2.2.2	Calcul du volume poreux (mésoporeux)	70
2.2.3	Calcul de la surface spécifique : la théorie BET	71
2.2.4	Calcul de la surface – Courbe t	73
2.2.4.1	<i>Isotherme de référence expérimentale pour le tracé de la courbe t</i>	74
2.2.4.2	<i>Courbe de référence théorique pour le tracé de la courbe t</i>	75
2.2.4.3	<i>Utilisation de la courbe t</i>	75
2.2.5	Calcul de la taille des pores	76
2.2.5.1	<i>Méthode de Gurvitsch</i>	76
2.2.5.2	<i>Méthodes dérivées de l'équation de Kelvin</i>	76
<b>2.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>77</b>
<b>3</b>	<b>LA DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE</b>	<b>78</b>
<b>3.1</b>	<b>Méthode expérimentale</b>	<b>78</b>
<b>3.2</b>	<b>Caractérisation des MTS</b>	<b>79</b>
3.2.1	Diffraction des rayons X aux grands angles	79
3.2.2	Diffraction des rayons X aux petits angles	80
<b>3.3</b>	<b>Discussion sur la DRX aux petits angles</b>	<b>82</b>
3.3.1	Interprétation triviale d'un diffractogramme	83
3.3.2	Interprétation d'un diffractogramme comportant un seul pic	83
3.3.2.1	<i>Expression en fonction du vecteur d'onde</i>	84
3.3.2.2	<i>Rappel sur les phénomènes de diffusion</i>	85
3.3.2.3	<i>Sens physique de la distance caractéristique déduite des pics</i>	86
<b>4</b>	<b>L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)</b>	<b>88</b>
<b>5</b>	<b>CALCUL GEOMETRIQUE DE LA TAILLE DES PORES</b>	<b>89</b>
<b>5.1</b>	<b>Calcul de la taille des pores pour un MTS de synthèse (DRX + ATG)</b>	<b>90</b>
<b>5.2</b>	<b>Calcul de la taille des pores pour un MTS calciné (DRX + volumétrie)</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)</b>	<b>91</b>
<b>7</b>	<b>CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES</b>	<b>93</b>
<b>7.1</b>	<b>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</b>	<b>93</b>
<b>7.2</b>	<b>Spectroscopie UV-Vis</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>95</b>



Les techniques expérimentales principalement utilisées pour la caractérisation des solides poreux divisés seront celles qui nous permettent d'évaluer la structure et la texture de nos matériaux de l'échelle nanométrique à des dimensions micrométriques.

## 1 Avant propos

Chaque technique de caractérisation est choisie en fonction de ce que les expérimentateurs veulent mettre en évidence. Lorsque l'on synthétise des matériaux solides et poreux, il est intéressant de connaître d'une part la texture du matériau et d'autre part sa structure. Ces deux caractéristiques principales d'un matériau poreux peuvent être atteintes grâce à des techniques classiques qui sont la diffraction des rayons X (DRX) pour la structure et les analyses de volumétrie pour la texture. Ces deux techniques sont à l'origine de la carte d'identité des matériaux de type MTS. C'est pourquoi une très bonne maîtrise théorique et expérimentale de ces deux techniques est obligatoire avant de pouvoir donner une interprétation objective sur la structure et la texture des matériaux.

Pour appuyer, confirmer ou infirmer les hypothèses de texture et structure déduites par diffraction des rayons X et analyse volumétrique, les techniques d'imagerie sont également utilisées. La microscopie sera un bon moyen pour « voir » le matériau à différentes échelles. La microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET) permet d'atteindre des résolutions d'image de l'ordre de la dizaine de nanomètres et s'avère être un moyen indispensable à la caractérisation des matériaux présentant des mésostructures. Dans toutes les publications sur les MTS chaque analyse par DRX et analyse volumétrique est très souvent complétée par des clichés de MET [1].

La synthèse des matériaux mésoporeux de type MTS fait intervenir l'utilisation simultanée de précurseurs inorganiques et d'agents structurants de type organique (tensioactif). L'étape de libération de la porosité entraîne l'élimination de tous les agents organiques présents dans le matériau. C'est pourquoi, afin d'évaluer le taux d'organiques composant nos matériaux avant libération de la porosité, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont nécessaires. Elles permettent d'évaluer la perte de masse lors d'un traitement thermique sous flux de gaz.

Les techniques de caractérisation par spectroscopie infra-rouge seront utilisées pour évaluer les propriétés de surface des matériaux. La spectroscopie par rayonnement ultra-violet permettra d'accéder aux différents états électroniques que prend l'atome de titane et dans notre cas d'en évaluer le « Band Gap » et la coordinence dans le réseau inorganique.

## 2 Analyse volumétrique

---

### 2.1 Méthode d'analyse expérimentale

Cette analyse pourra se faire soit par intrusion/extrusion de fluide (mercure, eau) soit par adsorption/désorption de gaz.

Au laboratoire, l'analyse volumétrique se fera par adsorption/désorption d'azote à température de l'azote liquide (77K). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues ont été réalisées sur des appareils Micromeritics ASAP 2000 et ASAP 2010. Ces mesures seront effectuées sur environ 50 mg de solide pesé à 0,1 mg près. Avant l'analyse les échantillons sont dégazés sous vide pendant un minimum de huit heures à une température inférieure au dernier traitement thermique. Cette température est choisie de telle sorte qu'elle n'inflige aucune modification texturale au solide à analyser. Typiquement elle sera de 250°C pour des solides calcinés et 100-150°C pour les xérogels et aérogels. Dans tous les cas l'analyse se fera lorsque la pression de la cellule d'analyse contenant l'échantillon sera stabilisée sans pompage à 2  $\mu\text{mHg}$  soit 0,26 Pa.

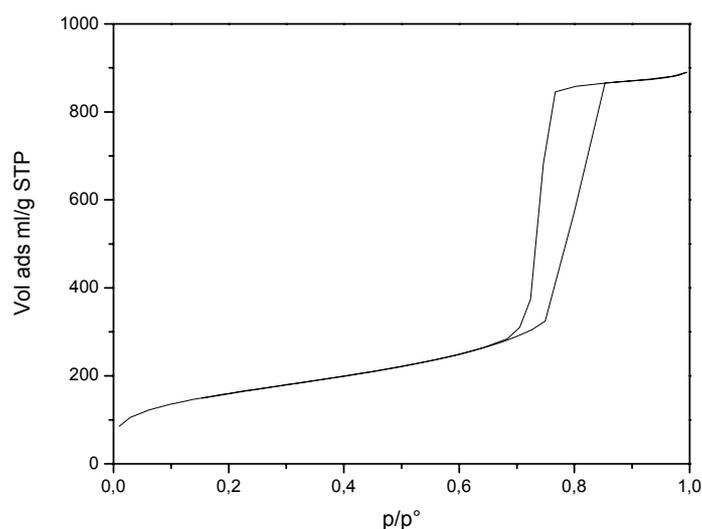
Les analyses volumétriques couplées à des méthodes de calcul vont nous permettre de caractériser les propriétés texturales des matériaux :

- le diamètre moyen des pores (nm)
- la surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
- le volume poreux microporeux, mésoporeux ( $\text{ml/g}$ )
- la distribution de la taille des pores ( $dV/dr$ )
- la présence de restrictions à l'embouchure des pores
- la polarité de la surface

---

### 2.2 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77k

L'adsorption d'azote sur une surface se fait par physisorption des molécules d'azote sur le support. Le processus est réversible en fonction de la pression. De ce fait, une isotherme d'adsorption/désorption sera représentée par un volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative ( $p/p^\circ$ ) comprise entre 0 et 1 (Figure 2-1).



**Figure 2-1 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K d'un MTS mésoporeux de type SBA-15. Isotherme de Type IV selon la classification de Brunauer présentant une hystérésis de Type A selon la classification de De Boer.**

Cette isotherme comprend différentes zones à différentes pressions partielles correspondant aux phénomènes suivants :

- $p/p^\circ < 0,65$  : C'est l'adsorption monocouche-multicouche sur la totalité de la surface du matériau. Cette zone nous renseigne sur la surface totale du matériau. Pour des matériaux microporeux, le remplissage des micropores par l'azote se produit à  $p/p^\circ$  inférieur à 0,05 et rend impossible la mesure précise de la surface.
- $0,7 < p/p^\circ < 0,85$  : C'est le remplissage des pores par condensation capillaire. L'ensemble des pores d'un même diamètre est rempli à même pression partielle. Pour une distribution étroite de pores, ce phénomène se traduit par une marche abrupte dans l'isotherme. La position de cette marche nous renseigne sur la taille des pores.
- $p/p^\circ > 0,85$  : L'adsorption se poursuit sur la surface encore accessible, soit la surface externe.

### 2.2.1 Les différents types d'isotherme de physisorption

Selon la classification de Brunauer, Derrig et Teller il existe 6 types d'isotherme de physisorption (Annexe B). Ces isothermes sont caractéristiques de la porosité du matériau et des interactions de surface entre l'adsorbat et l'adsorbant (le solide). Les phénomènes de physisorption se déroulent selon un processus monocouche-multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

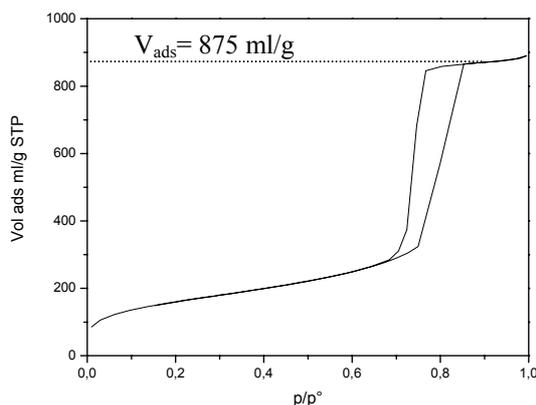
Si le matériau est mésoporeux ( $2 \text{ nm} < D_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$ ), on constate lors de la désorption, qu'un décalage entre les pressions relatives apparaît (isotherme de Type IV). La différence de pression entre le remplissage d'un pore et sa vidange est due à l'énergie nécessaire pour former un ménisque dans un pore plus important que celle qu'il faut pour le détruire. La

désorption est un phénomène à l'équilibre alors que la condensation dans les pores nécessite la création de centre de nucléation de la phase liquide et est donc hors équilibre. Cette boucle d'hystérésis ainsi obtenue rend compte de la forme des pores. De Boer a classé les différentes morphologies de pores en fonction de 5 types d'hystérésis. Cette classification a été remodelée par l'IUPAC en 1985 en 4 types d'hystérésis (Annexe B). Récemment Sing *et al.* [2] ont proposé une nouvelle nomenclature comportant les mésoporeux.

Cependant il est difficile de déduire la forme des pores à partir de la seule isotherme d'adsorption-désorption. La contribution d'autres techniques est souvent nécessaire (DRX, MET). Il est intéressant de remarquer que pour des solides mésoporeux aucune hystérésis n'est observée au-dessous d'une pression critique : l'adsorption et la désorption sont réversibles. Si l'adsorbât est de l'azote pour une température de 77K cette limite est  $p/p^{\circ}=0,43$ , ce qui correspond à des pores de  $40\text{\AA}$ . Pour des pores  $>40\text{\AA}$  présentant des restrictions aux embouchures, avec des diamètres d'ouverture  $<40\text{\AA}$ , la désorption de l'azote se fera quand même à  $p/p^{\circ}=0,43$ . Cette pression de désorption ne correspond en rien à un diamètre de pore. Dans ces conditions de température et de pression, le passage de l'état liquide-gazeux de l'azote (désorption) se fait automatiquement à la pression  $p/p^{\circ}=0,43$ . Il faut donc prendre des précautions lorsqu'on utilise l'isotherme de désorption pour calculer la taille des pores et cela si la pression de désorption est autour de 0,43.

### 2.2.2 Calcul du volume poreux (mésoporeux)

Le volume poreux ( $V_p$ ) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume gazeux  $V_{ads}$  obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). L'isotherme nous permet d'évaluer le volume total adsorbé (Figure 2-2).



**Figure 2-2 : Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.**

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions STP (conditions standards de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume hydraulique (ml/g). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux ( $V_p$ ) à partir du volume gazeux ( $V_{ads}$ ) est :

$$V_p(\text{ml/g}) = V_{\text{ads}} * (\rho_g / \rho_l)$$

$$\text{Ou } V_p(\text{ml/g}) = V_{\text{ads}} / 646,8$$

où  $\rho_g$  et  $\rho_l$  sont les masses volumiques de l'adsorbant, respectivement à l'état gazeux et liquide. Pour l'azote à 77K  $\rho_g / \rho_l = 1,547 \cdot 10^{-3}$ . La valeur 646,8 étant le rapport entre le volume de l'azote liquide et le volume de l'azote gazeux avec :

$$\rho_{\text{N}_2 \text{ Liq}} = 0,808$$

$$\rho_{\text{N}_2 \text{ Gaz}} = M_{\text{N}_2} / 22,414$$

$$M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$$

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux ( $V_m$ ).

### 2.2.3 Calcul de la surface spécifique : la théorie BET

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface [3]. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption :  $E_1$  pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la monocouche ou première couche) et  $E_L$  pour les sites de toutes les couches suivantes. Cette théorie aboutit alors à l'équation (1) suivante dite équation de BET [4] :

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_{\text{ads}} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (1)$$

où,

$V_m$  = volume de la monocouche

$C$  = coefficient BET,  $C_{\text{BET}}$

Le volume de la monocouche  $V_m$  permet de calculer la surface spécifique et le coefficient  $C_{\text{BET}}$  est un indicateur de polarité de surface.

La valeur du coefficient  $C_{\text{BET}}$  correspond en première approximation à l'équation (2) suivante :

$$C_{\text{BET}} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2)$$

où,

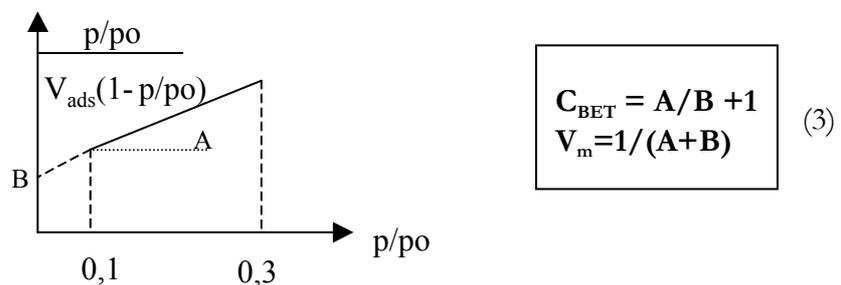
$E_1$  = énergie d'adsorption de la première couche

$E_L$  = l'énergie d'adsorption des couches suivantes qui est attribuée à l'énergie de liquéfaction de l'azote

L'application de l'équation BET est couramment utilisée pour calculer la surface spécifique d'un solide. La zone de validité de l'équation est limitée à l'adsorption monocouche-multicouches. Ce domaine est souvent décrit dans la littérature comme correspondant à  $0,05 < p/p_0 < 0,35$ . En pratique, il est souvent nécessaire de réduire ce domaine à 0,1-0,3. Cette équation est de la forme  $Y = AX + B$  avec :

$$\begin{aligned} Y &= (p/p^0)/(V_{ads}(1-(p/p^0))) \\ X &= (p/p^0) \\ A &= (C-1)/(V_m-C) \\ B &= 1/(V_m C) \end{aligned}$$

Le tracé de l'équation (1) ci-dessus en fonction de  $p/p^0$  donne une droite si le modèle BET s'applique :



L'ordonnée à l'origine  $B$  et la pente  $A$  de la droite donnent les valeurs de  $C_{BET}$  et  $V_m$ . Dans la suite de l'étude, les résultats issus de ces calculs ne seront donnés que pour des coefficients de régression linéaire  $R$  supérieurs à 0,9999. En effet, une faible déviation sur la droite peut entraîner une grande variation de  $C_{BET}$ . Pour un calcul précis de  $C_{BET}$ , pour chaque isotherme il a été utilisé l'intervalle de pression donnant le meilleur coefficient de régression linéaire.

Le calcul de la surface BET ( $S_{BET}$ ) à partir du volume de la monocouche ( $V_m$ ) est le suivant :

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N_A}{V_{N_2}} \quad (4)$$

$V_{N_2}$  = volume molaire de l'azote (22,4 l)

$N_A$  = nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$ )

$A_m$  = surface recouverte par une molécule d'azote (0,162 nm<sup>2</sup>)

Il faut noter que la surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée dépend fortement de l'interaction entre la molécule et la surface [5]. Cette valeur classique est de 16,2 Å<sup>2</sup>. Sur une surface où l'interaction avec la molécule d'azote est forte,  $A_m$  sera pris égal à 13,5 Å<sup>2</sup>. La surface ainsi calculée sera notée  $S^*$ .

L'interaction de l'azote avec la surface pourra être quantifiée par la valeur de  $C_{BET}$ , qui dépend de l'énergie d'adsorption de l'azote sur cette surface. L'énergie d'interaction avec la surface peut comprendre différents termes correspondant aux différents types d'interaction. L'énergie d'une molécule d'azote à une distance  $z$  de la surface peut être décomposée ainsi [6]:

$$\Phi(z) = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ}$$

avec  $\Phi_D + \Phi_R$  qui dérivent des forces "dites" de dispersion, à la fois attractives ( $\Phi_D$ ) et répulsives à très courte distance ( $\Phi_R$ ), décrites par le potentiel de Lennard-Jones

$\Phi_P$  traduit la polarité induite par une surface polaire sur la molécule

$\Phi_{F\mu}$  traduit l'interaction entre une surface polaire et une molécule polaire

$\Phi_{FQ}$  traduit l'interaction quadrupolaire.

La molécule d'azote possédant un moment quadrupolaire mais pas de dipôle permanent, seul  $\Phi_{F\mu}$  n'existe pas dans le cas présent.

La variation de  $C_{BET}$  et de l'énergie d'adsorption peut donc nous renseigner sur la nature de la surface et notamment sur le recouvrement de surface obtenu par fonctionnalisation : un bon recouvrement de surface avec des molécules organiques va changer la nature des interactions mises en jeu avec l'azote. La surface sera beaucoup moins polaire et les termes  $\Phi_P$  et  $\Phi_{FQ}$  vont diminuer fortement ou disparaître. De même, plusieurs ouvrages ont montré que l'énergie de dispersion ( $\Phi_D + \Phi_R$ ) diminue avec le recouvrement de surface [7, 8]. Un bon recouvrement de surface entraînera une diminution de  $\Phi$  donc de  $E_1$  et de  $C_{BET}$ . Classiquement pour une interaction forte avec la surface comme pour une surface de silice hydroxylée,  $C_{BET}=100$  et, pour une interaction faible avec la surface comme pour une surface de silice recouverte d'une couche dense d'organique,  $C_{BET}=20$ .

### 2.2.4 Calcul de la surface – Courbe t

Cette courbe consiste à porter le volume de gaz en fonction de l'épaisseur moyenne de la multicouche d'azote (notée t) :  $V_{ADS}(ml/g \text{ STP})=f(t(\text{Å}))$

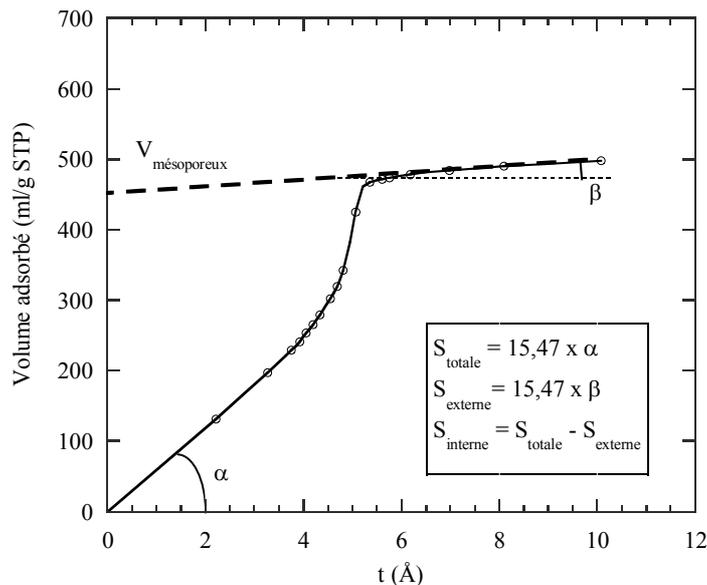


Figure 2-3 : Courbe t typique d'un MTS mésoporeux.

Sur la Figure 2-3 est présentée la courbe  $t$  typique d'un MTS silicique mésoporeux. Aux faibles valeurs de  $t$ , la courbe est linéaire et passe par l'origine, montrant ainsi l'absence de microporosité. Les évolutions linéaires pour de faibles et de grandes valeurs de  $t$  correspondent à une adsorption multicouche sans phénomène de condensation capillaire. Le volume adsorbé est proportionnel à l'épaisseur d'azote et à la surface recouverte. La surface mise en jeu est proportionnelle à la pente de la courbe moyennant une constante permettant la correction de densité de l'azote entre l'état gazeux et condensé. On obtient ainsi la surface totale pour des faibles valeurs de  $t$  par  $S_{\text{totale}} = 15,47 \alpha$  et la surface externe après la condensation capillaire par  $S_{\text{externe}} = 15,47 \beta$ . L'extrapolation de la droite donnant la surface externe à  $t = 0$  permet de connaître le volume mésoporeux exact, en éliminant la contribution du volume d'azote adsorbé sur la surface externe pour les faibles valeurs de  $t$ . Si le solide est microporeux ou présente une microporosité associée à une mésoporosité, la courbe  $t$  ne passe pas par l'origine. L'extrapolation de cette droite à  $t = 0$  permet cette fois de connaître le volume microporeux.

L'avantage du tracé de la courbe  $t$  est qu'elle permet de distinguer la surface externe de la surface interne et de mettre en évidence la présence de microporosité. Si nous ne sommes pas certains que les solides analysés par adsorption/désorption d'azote à 77K soient uniquement mésoporeux, le tracé de la courbe  $t$  nous permettra de justifier ou non le calcul de la surface effectué par la théorie BET.

Le tracé d'une courbe  $t$  nécessite une courbe de référence pour effectuer la transformation de la pression relative en épaisseur d'azote. Cette courbe de référence peut être théorique ou expérimentale. De ce fait, toute la difficulté réside dans l'obtention d'une fonction permettant à partir des données expérimentales ou théoriques de convertir  $p/p^\circ$  en  $t$  en tenant compte de la surface étudiée.

#### **2.2.4.1 Isotherme de référence expérimentale pour le tracé de la courbe $t$**

Afin de rendre compte des interactions entre l'azote (adsorbat) et le support (adsorbant) pour le calcul de l'épaisseur de la couche d'azote en fonction de la pression relative, les chercheurs utilisent des solides de référence. Au laboratoire, la plupart des analyses effectuées en adsorption/désorption d'azote à 77K se font sur des surfaces siliciques. De ce fait, quoi de plus naturel que de choisir une silice non-poreuse comme solide de référence. Cependant dans la littérature, il existe déjà des références. En effet Sing *et al.* [9] proposent d'utiliser un solide silicique afin d'estimer l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression relative. Au laboratoire, nous avons choisi, une silice non poreuse de type Aérosil 200 comme référence. Dans notre étude, il n'est pas question d'analyser par adsorption/désorption d'azote des matériaux siliciques mais des matériaux à base d'oxyde de titane. Une question se pose alors : le modèle utilisé en routine au laboratoire est-il convenable pour décrire l'interaction entre l'azote et  $\text{TiO}_2$  ? Pour ce faire, nous avons utilisé un matériau de type  $\text{TiO}_2$  (P25 Degussa) comme nouvelle référence. Cependant nous nous sommes rendu compte qu'il n'était pas nécessaire d'effectuer ce genre de changement de référence. Tous les calculs ainsi que les différents tracés des courbes de référence expérimentales sont présentés en Annexe E.

### 2.2.4.2 Courbe de référence théorique pour le tracé de la courbe t

La modélisation de l'épaisseur de la couche d'azote peut être obtenue par différentes équations :

Le modèle Harkins et Jura : 
$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,34 - \log(p/p^\circ)}}$$

Le modèle de Halsey : 
$$t = 3,54 \left( \frac{-5}{\ln(p/p^\circ)} \right)$$

Le modèle Frankel, Halsey et Hill (FHH) : 
$$t = 3,54 \left( \frac{-b}{\ln(p/p^\circ)} \right)^{1/s}$$

On constate que le modèle de Halsey est un cas particulier du modèle FHH dans lequel  $b =$  paramètre énergétique pour l'adsorption de la monocouche et  $s$  compris entre 2 et 3 ou plus bas pour des surfaces non polaires

La comparaison des modèles théoriques avec les modèles expérimentaux est effectuée en Annexe E.

### 2.2.4.3 Utilisation de la courbe t

Dans notre étude l'utilisation de la courbe t n'est pas systématique mais elle sera nécessaire lorsque nous avons un doute quant à la vraie mésoporosité des solides. En théorie la surface spécifique calculée par la théorie BET est valable pour des matériaux présentant une isotherme de type IV. Lorsque les solides présentent des isothermes de type I dont la porosité est à la limite de la mésoporosité, il sera intéressant de savoir si la surface accessible est une surface provenant d'une microporosité ou bien une surface externe.

## 2.2.5 Calcul de la taille des pores

### 2.2.5.1 Méthode de Gurvitsch

Si la porosité est due à des mésopores cylindriques, l'expression mathématique reliant le diamètre moyen  $D$ (nm) des pores au volume et à la surface des pores est la suivante :

$$D = \frac{4 \cdot V}{S} \cdot 10^3$$

avec

$V$  = volume mésoporeux (ml/g)

$S$  = surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)

Avec une approche similaire, si la porosité est engendrée par un agrégat de sphères, l'expression mathématique suivante nous renseignera sur le diamètre moyen des sphères  $D$  (μm) :

$$D = \frac{6}{S \rho}$$

$S$  = surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)

$\rho$  = masse volumique du matériau (g/cm<sup>3</sup>)

Il faut garder à l'esprit que les résultats donnés par ce type de méthode sous-entendent que les particules ou les pores sont uniformes. Dans le cas contraire il s'agira d'une évaluation moyenne.

### 2.2.5.2 Méthodes dérivées de l'équation de Kelvin

L'équation de Kelvin définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour une transition liquide-vapeur (soit pour l'azote une pression relative supérieure à 0,43). Cette équation ne tient pas compte du film d'adsorbât présent à la surface des pores avant la condensation capillaire, et sous-estime ainsi la taille des pores. Barret, Joyner et Halenda (BJH) [10] ont affiné le modèle en additionnant l'épaisseur du film adsorbé au diamètre de pore. Plusieurs modèles ont été proposés pour l'évaluation de cette épaisseur (Halsey [11] ou Harkins et Jura [12]). Mais tous ces modèles sous-estiment encore le diamètre des pores [13]. En effet, ils ne tiennent pas compte des interactions entre les molécules adsorbées et les parois du pore, ni des effets de courbure à l'intérieur du pore. Deux paramètres supplémentaires ont été introduits par Broekhoff et De Boer [14] pour affiner le modèle sur ces deux points. Ils ont d'abord défini une épaisseur d'équilibre de la couche adsorbée tenant compte de la courbure du pore. Puis ils ont ajouté un terme de variation d'enthalpie libre du système au cours de l'ajout de molécules de liquide. Les diamètres de pores évalués par cette méthode (notée par la suite BdB) sont en accord avec les valeurs obtenues par la méthode  $4V/S^*$  [13]. La méthode BdB tenant en compte la courbe de désorption de l'isotherme sera donc la méthode utilisée par défaut dans cette étude pour le calcul de diamètre de pores des MTS (Annexe C).

## **2.3 Conclusion**

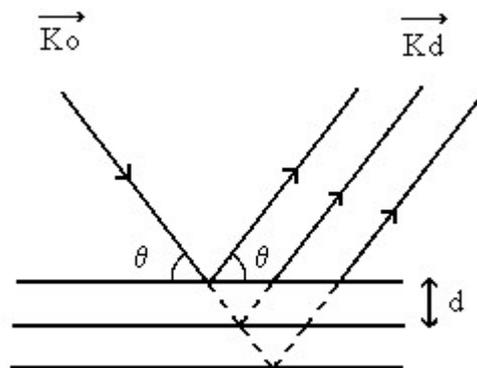
L'utilisation d'adsorption/désorption d'azote comme technique de volumétrie permet d'évaluer avec précision le volume poreux des matériaux. Elle s'avère être une méthode efficace pour le calcul de la surface spécifique pour des matériaux mésoporeux présentant une isotherme de type IV. Cependant il faut faire attention quant à l'utilisation de la théorie BET. Nous avons vu que cette théorie est valable dans un certain domaine de pression seulement. Si le matériau analysé possède des pores entre la micro et mésoporosité, il faudra être très prudent lors du calcul de la surface spécifique. En effet pour les solides microporeux, l'allure de l'isotherme, ne nous permet pas d'appliquer la théorie BET. L'automatisation des calculs de surface spécifique par les appareils de mesure ne doit pas dégager l'expérimentateur d'une réflexion par rapport au domaine de validité de cette technique de calcul.

### 3 La diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre va nous permettre de connaître la structure de nos matériaux. Aux grands angles de diffraction apparaîtront les structures des phases cristallines des matériaux (pour  $\text{TiO}_2$  phase anatase ou rutile) et aux petits angles apparaîtra la présence d'un ordre à plus grande échelle provenant de la mésostructuration de l'oxyde.

#### 3.1 Méthode expérimentale

Cette technique est basée sur la mesure de l'angle de diffraction lié au vecteur d'onde diffractée ( $\vec{K}_d$ ) par une famille de plans parallèles.



Les familles de plans de diffraction sont indexés selon les indices de Miller ( $hkl$ ). La distance inter-réticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction par la relation de Bragg :

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

avec  $\lambda$  longueur d'onde du faisceau incident.

Les diffractogrammes ont été réalisés sur un diffractomètre CGR Theta 60, muni d'un monochromateur utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre à  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ . La source et l'échantillon sont gardés immobiles tandis que le détecteur se déplace par rotation autour de l'échantillon (Figure 3-1). L'angle parcouru par le détecteur correspond donc à  $2\theta$  avec la définition de  $\theta$  exposée ci-dessus. L'ensemble des diffractogrammes sera donc présenté en fonction de l'angle  $2\theta$ .

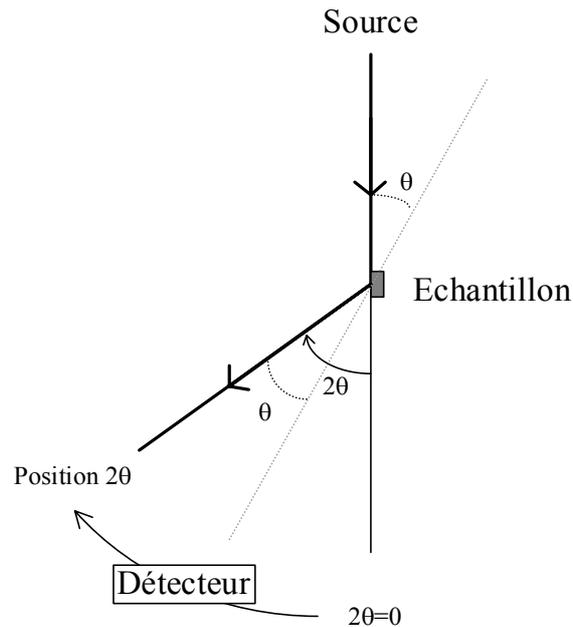


Figure 3-1 : *Dispositif expérimental pour la diffraction des rayons X présentant un goniomètre  $\theta/2\theta$ .*

## 3.2 Caractérisation des MTS

### 3.2.1 Diffraction des rayons X aux grands angles

La diffraction des rayons X sur poudre aux grands angles permettra de connaître les différentes phases cristallines présentes dans notre matériau. Dans le diffractogramme ci-dessous sont représentés les pics caractéristiques de la phase anatase de l'oxyde de titane (Figure 3-2).

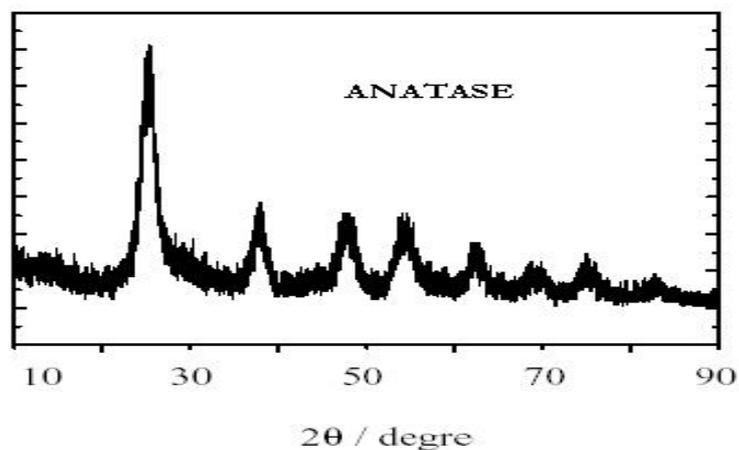


Figure 3-2 : *Diffractogramme RX de la phase anatase de l'oxyde de titane*

Les diffractogrammes obtenus nous renseigneront sur l'arrangement cristallin de notre oxyde de titane. Il est également possible, grâce aux diffractogrammes, d'évaluer la taille du domaine diffractant selon une direction de l'espace réciproque (hkl). Cette évaluation peut se faire en appliquant la formule de Scherrer [15]. Ce calcul fait intervenir la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. La formule de Scherrer permet d'obtenir la taille des particules  $T$  (Å) en fonction d'un pic hkl de la façon suivante :

$$T_{hkl} = \frac{K\lambda}{\sqrt{(L^2 - l^2)} * \cos \theta}$$

avec  $K$  la constante de Scherrer = 0,9

$\lambda$  la longueur d'onde du cuivre = 1,54051 Å

$\theta$  l'angle de diffraction du pic hkl (en  $\theta$ )

$L$  la largeur à mi-hauteur de la raie hkl exprimée en radian

$l$  la largeur à mi-hauteur provenant de la contribution de l'appareillage ( $4,66 * 10^{-3}$  rad)

Les deux difficultés de ce calcul résident dans l'évaluation de la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies ( $l$ ) et à une bonne estimation de la largeur des raies à mi-hauteur ( $L$ ).

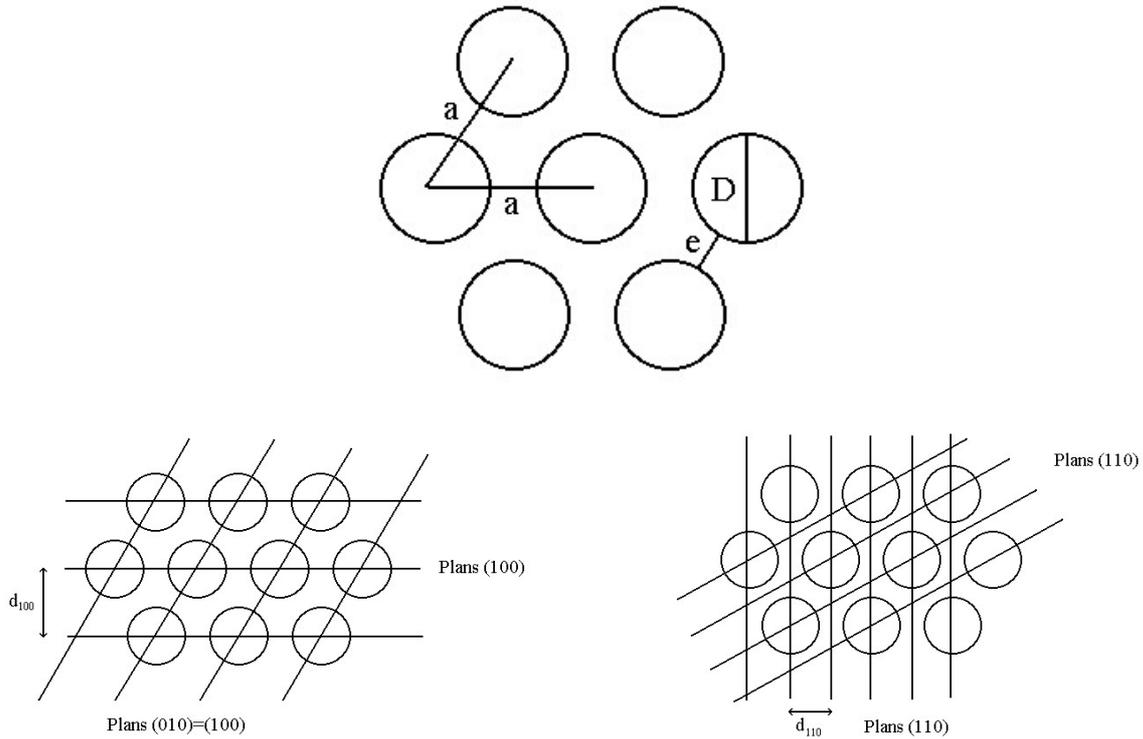
Il est connu que plus le domaine diffractant est petit, plus les raies de diffraction seront larges. De ce fait pour évaluer la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies, il faut tout d'abord obtenir un spectre de diffraction de particules possédant une taille infinie. Si l'appareillage était parfait, les raies de diffraction de ces particules auraient une largeur ponctuelle (un dirac). Pour la diffraction des rayons X sur poudre les particules choisies comme modèle infini seront des particules d'Analcime (Annexe D).

Les largeurs de raie à mi-hauteur seront calculées à partir d'affinements mathématiques. En effet le profil des raies de diffraction des rayons X peut être modélisé par des fonctions Lorentziennes ou par le produit de convolution de fonctions Gaussiennes et Lorentziennes. (Pour information, le profil des raies de diffraction des neutrons est seulement Gaussien.)

Pour éviter d'alourdir ce paragraphe, les lecteurs qui le souhaitent trouveront les explications mathématiques ainsi que les processus d'affinement dans l'Annexe D.

### 3.2.2 Diffraction des rayons X aux petits angles

La particularité des MTS est qu'ils présentent une mésostructure. Cette mésostructure peut être caractérisée par diffraction des rayons X aux bas angles. En effet pour des angles de diffraction inférieurs à  $5^\circ$  en  $2\theta$ , les distances caractéristiques seront supérieures à  $d=1,8$  nm. S'il y a un ordre dans la mésostructure, des pics caractéristiques apparaîtront. Ci-après est représenté dans la Figure 3-3 un arrangement hexagonal de pores. Ce type d'arrangement est souvent rencontré dans les MTS.



**Figure 3-3 : Représentation d'un arrangement hexagonal de pore avec  $a$  : paramètre de maille,  $e$  : épaisseur des parois,  $D$  : diamètre des pores et  $d$  : distance inter réticulaire entre les plans de diffraction.**

Le diffractogramme de rayons X d'un MTS de symétrie hexagonale peut présenter un nombre de raies de diffraction variable selon l'organisation du matériau et la qualité de l'appareillage. Typiquement, on peut observer 4 raies correspondant aux familles de plans (100), (110), (200) et (210). Le diffractogramme présenté Figure 3-4 est caractéristique du système hexagonal. Le calcul des distances inter-réticulaires pour chacune des raies permet de définir les familles de plans qui définissent le réseau hexagonal.

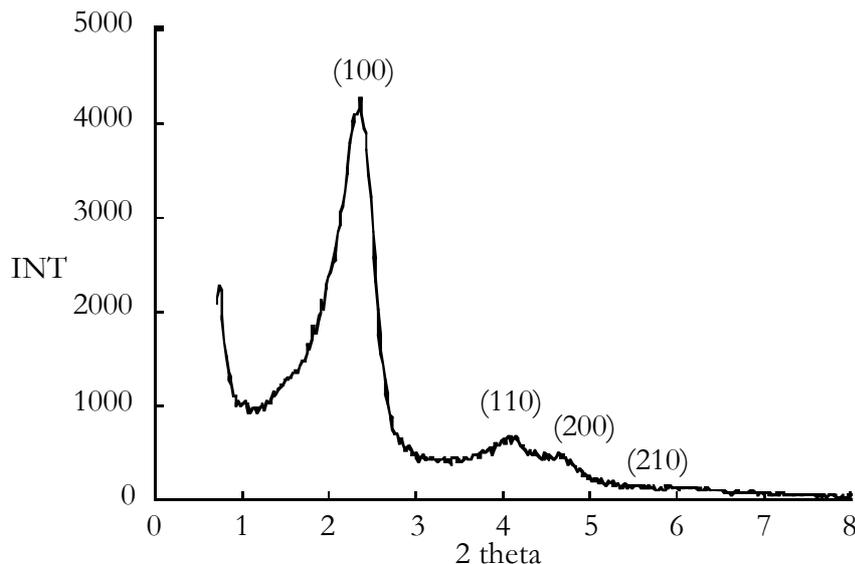
$$d_{100} = \sqrt{3} d_{110} \quad d_{100} = 2 d_{200} \quad d_{100} = \sqrt{(26/4)} d_{210}$$

Le paramètre de maille  $a$  est déduit de la distance inter-réticulaire  $d$  d'un réseau hexagonal :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{\left(\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2\right)}}$$

Si on prend en compte pour le calcul la raie la plus intense ( $d_{100}$ ) le paramètre  $a$  sera :

$$a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$$



**Figure 3-4 : Diffractogramme caractéristique d'un MTS à symétrie hexagonale**

La raie (210) est souvent peu intense et noyée dans le bruit de fond. Les deux raies (110) et (200) ne sont souvent pas distinctes et forment alors une seule raie large appelée alors deuxième ordre. L'absence de ces raies est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé. D'autre part, un élargissement de la raie (100) peut être attribué à une variation de la distance de répétition (empilement peu régulier) ou à la faible taille des monodomaines organisés [1]. De ce fait il se peut qu'un diffractogramme de MTS ne comporte qu'une seule raie aux petits angles. Dans ce cas, il faut faire attention quant aux interprétations des diffractogrammes.

### 3.3 Discussion sur la DRX aux petits angles

Dans la synthèse de MTS, la DRX aux petits angles permet de voir la mésosstructure du matériau. Pour les MTS trois types principaux de mésosstructure peuvent être présents : phase hexagonale, phase lamellaire ou phase cubique. Cependant il existe des phases non-définies comme les phases vermiculaires. Ce type de mésophase donne un pic de diffraction aux petits angles mais souvent sans second ordre [16].

Que pouvons nous conclure sur la structure du matériau par DRX aux petits angles ? On se trouve devant trois possibilités :

- le diffractogramme montre plusieurs pics caractéristiques d'une phase pouvant exister (hexagonale, lamellaire ou cubique) ou d'un mélange de phases.
- le diffractogramme montre un seul pic sans aucun deuxième ordre
- le diffractogramme ne montre aucun pic par DRX aux petits angles

### **3.3.1 Interprétation triviale d'un diffractogramme**

L'interprétation est nommée ici triviale, car elle concerne les cas où il y a plusieurs pics et celui ou il n'y en a pas.

S'il apparaît plusieurs pics de diffraction, il est clair que l'on peut suggérer qu'une mésostructure est présente dans le matériau. Selon l'indexation des pics, il sera aisé de les attribuer à telle ou telle phase (hexagonale, lamellaire ou cubique) voire à un mélange de plusieurs phases.

S'il n'y a aucun pic de diffraction (« pic de Bragg ») aux petits angles il est évident qu'aucune mésostructure n'est censée exister. Cependant il faut garder à l'esprit que la DRX aux petits angles (SAXS) permet au maximum d'atteindre des distances caractéristiques dont la limite de détection est 10 nm (l'angle minimum de départ est  $2\theta = 0,7$  pour l'appareillage utilisé lors de cette étude). Si la porosité est organisée avec des distances caractéristiques supérieures à 10 nm, il sera difficile de voir l'ordre en DRX. Dans ce cas, il faudra utiliser des techniques de caractérisation structurale permettant d'accéder à cette gamme de distance comme la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) ou la diffraction des neutrons (SANS) qui font appel à des grands instruments non accessibles en routine.

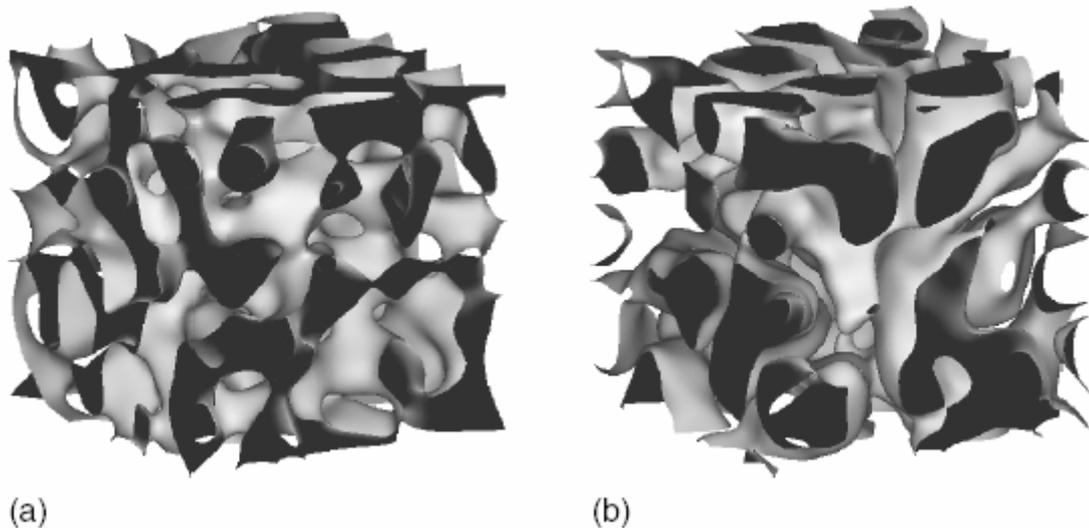
### **3.3.2 Interprétation d'un diffractogramme comportant un seul pic**

Quand un diffractogramme ne comporte qu'un seul pic, plusieurs possibilités sont à envisager selon la nature du matériau. Le matériau a-t-il été synthétisé en présence d'agent structurant autorisant la formation d'une mésophase ? Le matériau a-t-il été synthétisé sans agent structurant (donc sans mésostructure attendue) mais présente une porosité ? Une réponse à ces deux questions nous permettra d'évaluer la présence ou non d'une mésostructure.

- Si le matériau présente une porosité avec une taille de pore compatible avec la distance caractéristique trouvée en DRX et a été synthétisé en présence d'agent structurant, le pic peut correspondre à une mésostructure désordonnée (phase vermiculaire par exemple). La présence de la mésostructure devra être confirmée par d'autres analyses (MET).
- Si le matériau présente une porosité mais a été synthétisé sans agent structurant le pic pourra être attribué au phénomène de diffusion. Ce sera un pic de corrélation. Il n'est donc plus question ici de pic de Bragg car nous n'avons aucun ordre à longue distance.

Cependant, il est connu depuis 15 ans que les microémulsions produisent en diffraction des rayons X ou neutrons, des bosses sans que jamais un second ordre ne soit détectable. Ce pic signifie qu'il peut se générer des structures dans l'espace parfaitement désordonnées et ces structures n'ont d'autres propriétés que d'avoir une fraction de volume plein/(plein+ vide) imposée. La position du pic dépend de la quantité d'interface (pic de corrélation). La

procédure de construction géométrique de ce type de structure (Figure 3-5) pouvant avoir une distance caractéristique  $d$  est modélisé par des ondelettes de longueur  $d$  dans des directions aléatoires et des phases aléatoires [17].



**Figure 3-5 : Exemple de structures générées en utilisant le modèle décrit par Arleth et al. [17]**

La variation de la position du pic avec la composition permet de détecter si localement, il s'agit de cylindres ou de plans par le modèle DOC [18]. De ce fait, si on veut déduire de ce pic la morphologie locale, il faut faire une variation de volume à surface constante ou l'inverse et suivre la variation de position du dit « pic de Bragg ». Cette pratique est connue pour les liquides [18] mais n'a jamais été faite avec des solides mésoporeux.

### 3.3.2.1 Expression en fonction du vecteur d'onde

Les diffractogrammes des rayons X sont le plus souvent exprimés en fonction de l'angle de diffraction en  $2\theta$ . En diffusion des RX, des neutrons ou de la lumière, les spectres obtenus sont exprimés en fonction du vecteur d'onde  $q$ . La relation liant l'angle de diffraction et le vecteur d'onde est la suivante :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$$

$q$  = vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ )

$\theta$  = angle de diffraction (degrés)

$\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement ( $\text{\AA}$ )

Ci-dessous est représenté un spectre de diffusion d'un MTS de la famille des MCM en fonction du vecteur d'onde (Figure 3-6)

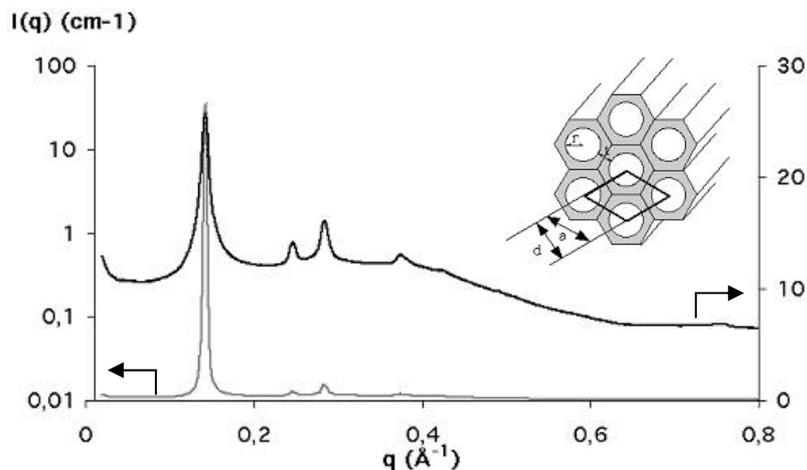


Figure 3-6 : Spectre de diffusion d'un MTS mésoporeux présentant un arrangement hexagonal des pores (l'intensité est représentée en échelle linéaire et logarithmique).

### 3.3.2.2 Rappel sur les phénomènes de diffusion

Il est fréquent lorsque l'on fait de la diffusion des neutrons pour des valeurs de  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  qu'un pic apparaisse pour des solides poreux non organisés [16]. Ce pic n'est pas caractéristique d'une mésostructure, mais est caractéristique d'un système poreux observé notamment pour les gels de silice (Figure 3-7).

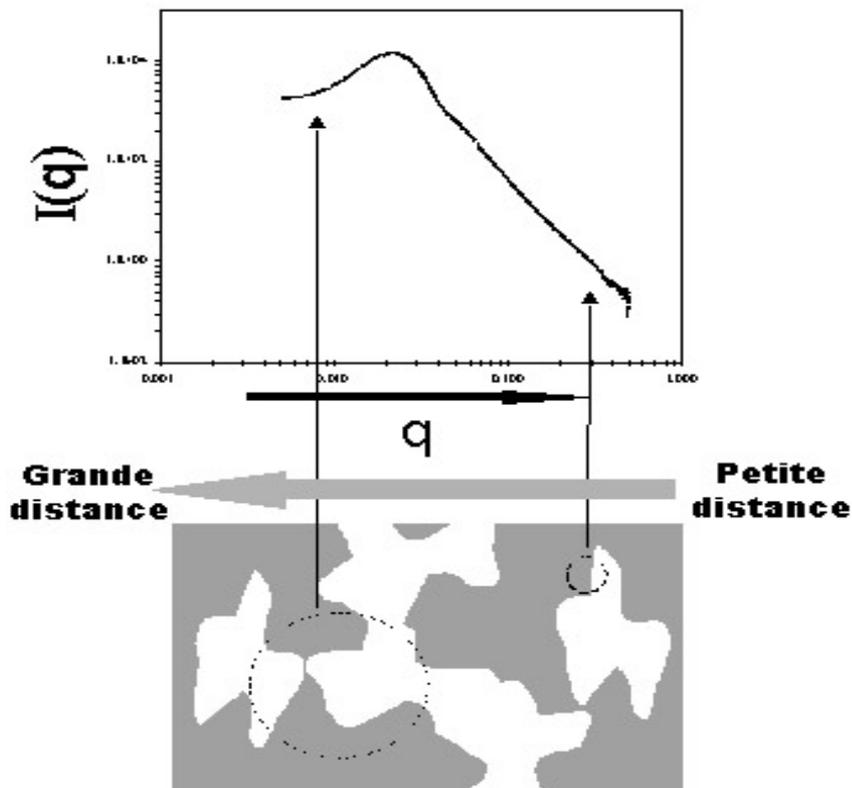


Figure 3-7 : Spectre de diffusion des neutrons d'un gel de silice poreux de type Vycor.

Cet exemple sur les silices, nous montre que les phénomènes de diffusion intervenant en DRX peuvent faire apparaître un pic de corrélation pour des solides poreux non structurés

[19]. De plus selon le théorème de Babinet, ce type de pics pourra apparaître soit pour un matériau poreux (trous dans une matrice), soit pour des particules. Considérons deux surfaces diffractantes  $S_1$  et  $S_2$  complémentaires (Figure 3-8) c'est à dire que la somme de ces surfaces constitue un écran total ne laissant pas passer le rayonnement au-delà.

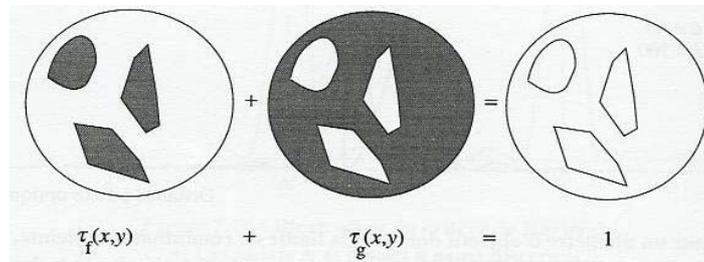


Figure 3-8 : Illustration du principe physique du théorème de Babinet.

Dans ce cas, l'état vibratoire sera nul, de ce fait  $S_1(P) + S_2(P) = 0$ ,  $I_1 = S_1 S_1^* = (-S_2)(-S_2^*) = I_2$  et par conséquent, les figures de diffraction de deux surfaces complémentaires seront identiques. Ainsi, que le solide comporte des trous « blancs » dans une matrice « noire » ou des grains « noirs » dans un milieu « blanc » (Figure 3-9), l'allure du spectre de diffusion sera identique.

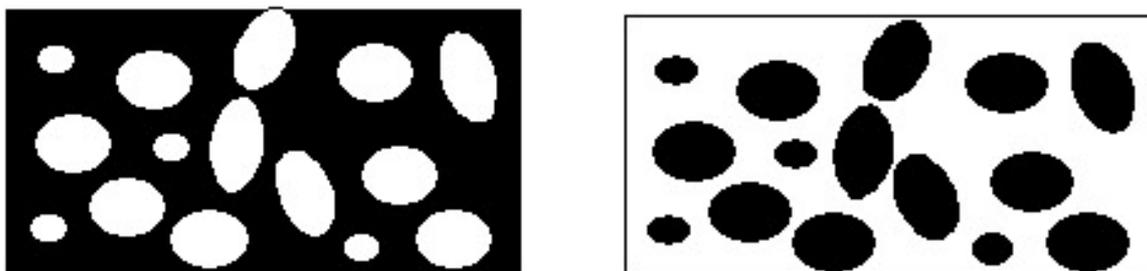


Figure 3-9 : Milieu « blanc » de densité  $\rho_1$  et milieu « noir » de densité  $\rho_2$ . Les 2 matériaux seront identiques du point de vue des phénomènes de diffusion.

Finalement, une structure poreuse désordonnée ou un assemblage de grains présentant une porosité inter-granulaire, peuvent présenter un « pic de Bragg » en DRX aux petits angles sans que celui-ci soit caractéristique d'une mésostructure. Ce pic de corrélation est donc caractéristique d'une certaine fraction de volume plein/volume total. Il signifie également qu'une distance caractéristique d'une unité cellulaire est présente dans la structure. Cette distance ou taille est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q}$$

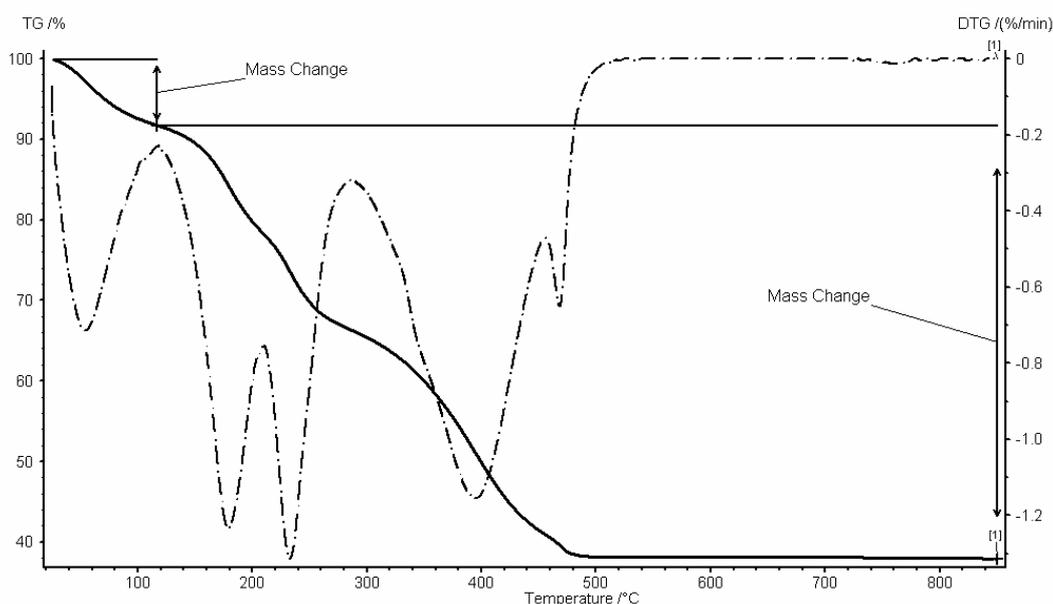
### 3.3.2.3 Sens physique de la distance caractéristique déduite des pics

La distance caractéristique déduite des diffractogrammes des rayons X aux petits angles pour des solides ne présentant aucune mésostructure ni ordre à grande distance peut avoir deux significations selon le type de matériau :

- si les matériaux sont sous forme de particules mono disperses alors cette distance  $d$  sera équivalente à la distance moyenne entre les centres de deux particules et donc correspondra au diamètre moyen de la particule
- si les matériaux sont amorphes d'un point de vue textural, la distance  $d$  représente la portée de l'ordre. Cette portée est limitée aux deux ou trois premiers voisins. Plus le pic est fin, plus l'ordre s'étend.

## 4 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz. Ces analyses ont été effectuées sur un appareil Netzsch TG209C. Le traitement thermique utilisé communément pour l'analyse des MTS est une rampe en température de 25°C à 850°C sous flux d'air. La vitesse de montée en température est de 5°C par minute. Pour atteindre l'équilibre, l'analyse se termine par un palier de 30 minutes à 850°C. Cette analyse permet d'estimer la quantité d'eau et de composé organique présent dans le matériau (Figure 4-1) :



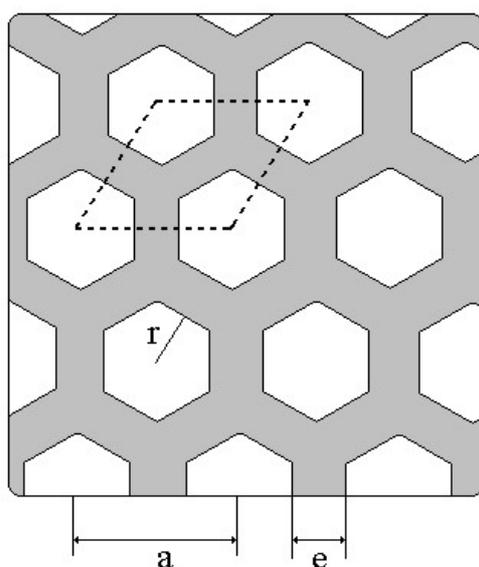
**Figure 4-1 : ATG d'un matériau synthétisé avec tensioactif cationique (CTABr)(3778). Première perte de masse due à l'eau et deuxième due aux organiques.**

- $T < 100-150^{\circ}\text{C}$  : perte  $\text{H}_2\text{O}$
- $100-150^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$  : décomposition des composés organiques et des tensioactifs. La décomposition du tensioactif cationique (CTMA) dans cette gamme de température a été attribuée au processus d'élimination d'Hoffmann suivi de la désorption de triméthylamine et des produits de décomposition de l'hexadécène. Ce processus a été confirmé par l'identification d'hexadécène et de triméthylamine par Keene *et al.* [20].
- $T > 450^{\circ}\text{C}$  : l'essentiel de la perte de masse est dû à la perte d'eau par déshydroxylation de la surface. Cependant, Keene *et al.* [20] ont mis en évidence, pour les MTS siliciques que la décomposition du tensioactif en forte interaction avec la surface pouvait se poursuivre jusqu'à  $750^{\circ}\text{C}$ .

Dans notre étude, nous ne tiendrons pas compte de cette déshydroxylation de la surface, car il est difficile de séparer ce phénomène de l'élimination du tensioactif. Deux pertes seront donc différenciées : la perte d'eau jusqu'au point d'inflexion de la perte de masse, puis la perte de composés organiques (Figure 4-1). La perte de masse liée à l'élimination du tensioactif permet de connaître la composition du matériau synthétisé. L'ATG peut de plus apporter une indication sur les interactions développées par le tensioactif avec la surface de l'oxyde de titane par la température de départ de ce dernier.

## 5 Calcul géométrique de la taille des pores

En combinant les caractérisations faites par volumétrie, DRX et ATG et en utilisant un modèle géométrique, on pourra estimer la taille des pores d'un MTS de synthèse et calciné. Cette méthode ne peut s'appliquer qu'à des MTS de symétrie hexagonale car elle est basée sur la régularité du réseau hexagonal formé par la porosité des MTS (Figure 5-1).



**Figure 5-1 : Représentation d'un réseau de pores hexagonaux avec  $a$  : paramètre de maille,  $r$  : apothème de l'hexagone,  $e$  : épaisseur des parois.**

Cette méthode géométrique de calcul de la taille des pores est basée sur l'évaluation d'un paramètre : le degré de vide ( $\varepsilon$ ). Ce degré de vide est le rapport du volume des pores (volume du vide) sur le volume total (volume du vide + volume des parois). Plus le rapport  $\varepsilon$  augmente plus le matériau est poreux. Le degré de vide  $\varepsilon$  est représenté par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{pore}}}{V_{\text{total}}} = \frac{S}{A} = \frac{4r^2}{a^2}$$

$S$  = surface de la section hexagonale du pore

$A$  = aire de la maille élémentaire (Figure 5-1)

$r$  = apothème de l'hexagone

$a$  = paramètre de maille (caractérisé par DRX)

Le diamètre du pore cylindrique  $D$  de même surface que l'hexagone est relié à l'apothème  $r$  de l'hexagone par la relation suivante :

$$D = 2,10 \cdot r = 1,05 \cdot a \sqrt{\varepsilon}$$

Il faut donc appliquer une correction permettant de passer d'une section hexagonale à une section cylindrique. On peut ainsi exprimer l'épaisseur des parois  $e$  (Figure 5-1) en fonction de  $r$  donc de  $D$  ou du paramètre de vide  $\varepsilon$  :

$$e = a - 2r = 0,95 D = a - a \sqrt{\varepsilon}$$

La simple détermination du facteur de vide  $\varepsilon$  et du paramètre de maille  $a$ , nous permettra de connaître les diamètres des pores et l'épaisseur des parois des matériaux et cela pour des solides calcinés ou non. Il y aura deux façons de calculer le diamètre des pores et donc le facteur de vide selon que le solide comporte encore l'agent structurant ou ait été calciné.

## 5.1 Calcul de la taille des pores pour un MTS de synthèse (DRX + ATG)

Dans le cas d'un MTS de synthèse, le paramètre de vide  $\varepsilon$  sera calculé en fonction des masses d'organique (agent structurant) et d'oxyde de titane déterminées par ATG. Le volume poreux (le vide) est en fait un volume plein d'organique et d'eau et sera déterminé à partir des masses d'eau et d'organiques présentes dans le solide. Le volume total sera calculé comme la somme du volume poreux et du volume d'oxyde de titane. Les densités utilisées pour le calcul seront de 3,9 pour  $\text{TiO}_2$  et 0,77 pour l'agent structurant de type CTMA. Pour des masses ramenées à 1g d'oxyde, nous définissons une nouvelle expression du paramètre de vide noté :

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_{\text{CTMA}}}{\rho_{\text{CTMA}}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{m_{\text{CTMA}}}{\rho_{\text{CTMA}}} + m_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{\rho_{\text{TiO}_2}}}$$

Cette méthode nous permettra d'évaluer le diamètre des pores pour un arrangement hexagonal d'un matériau de synthèse. On pourra également connaître l'épaisseur des parois

du MTS. Cette information est importante car elle est responsable de la stabilité thermique et mécanique des MTS.

## **5.2 Calcul de la taille des pores pour un MTS calciné (DRX + volumétrie)**

Dans le cas d'un MTS calciné, comme le solide a été libéré de ses agents structurants, le volume de vide est directement issu de l'adsorption/désorption d'azote. L'expression permettant de calculer le degré de vide devient alors :

$$\varepsilon = \frac{V_m}{V_m + \frac{1}{\rho_{\text{TiO}_2}}}$$

Cette méthode est très souvent utilisée pour le calcul du diamètre des pores dans la littérature et sert de méthode de référence pour la comparaison de diverses autres méthodes utilisées pour le calcul du diamètre des pores des MTS calcinés [13].

## **6 Microscopie électronique à transmission (MET)**

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés à Delft (Pays Bas) au National Centre for HREM par le Dr Patricia Kooyman. L'appareil utilisé est un microscope électronique Phillips CM30T. La source d'électrons provient d'un filament de LaB<sub>6</sub> soumis à une tension accélératrice de 300kV. Les échantillons ont été broyés puis dispersés dans de l'éthanol. Quelques gouttes de cette suspension sont placées sur une grille de cuivre. Cette grille est préalablement recouverte par un polymère de carbone de type Quantifoil®. On laisse sécher à température ambiante pour que l'alcool s'évapore. Les clichés obtenus sont des photographies au format A4 avec une résolution maximale de 1cm/7,5 nm (Figure 6-1).

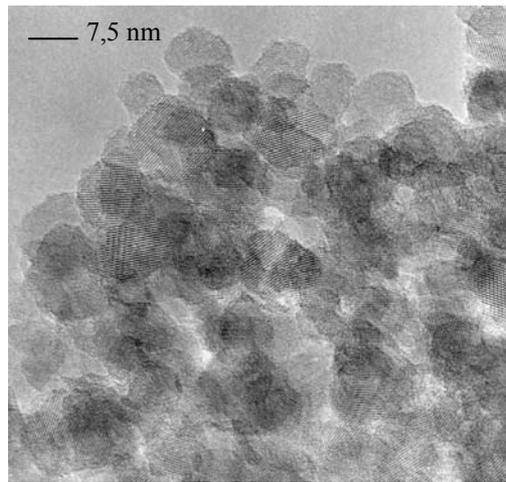


Figure 6-1 : *Image TEM d'un oxyde de titane nanocristallin*

## 7 Caractérisations spectroscopiques

---

### 7.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'appareil utilisé en FTIR est un Bruker Vector 22 et les données ont été acquises et traitées avec le logiciel OPUS. Les échantillons sont mis en forme dans une presse avec une pression de 3 tonnes. La pastille obtenue de diamètre 1,8 cm sera placée dans une cellule avec des fenêtres en KBr. L'échantillon peut être dégazé en température (25°C-400°C).

La spectroscopie infrarouge nous permettra de caractériser la surface de nos matériaux. En effet, dans les MTS, si l'agent structurant a bien été enlevé, la surface du matériau présentera seulement des fonctions –OH. La différence d'hydroxylation de la surface entre chaque matériau pourra être évaluée par cette méthode. Nous nous sommes intéressés à une large gamme spectrale entre le moyen infrarouge et le proche infrarouge (800-4000 cm<sup>-1</sup>). La zone la plus typiquement utilisée pour l'observation des Ti-OH est celle correspondant aux vibrations d'élongation OH (νOH) aux alentours de 3700 cm<sup>-1</sup>.

---

### 7.2 Spectroscopie UV-Vis

L'appareil utilisé pour ce type de spectroscopie est un UV/VIS spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 14. Les cellules d'analyse sont en quartz. La référence utilisée est du BaSO<sub>4</sub>. Dans notre étude les matériaux se trouvent sous forme de poudre. Précédemment à l'analyse, les poudres sont broyées dans un mortier en agate pour les homogénéiser. L'oxyde de titane est très actif en UV : il absorbe tout le rayonnement et la densité optique qui en résulte est trop élevée pour pouvoir exploiter les spectres. Il y a donc un phénomène de saturation. Pour pallier ce phénomène les échantillons ont été dilués dans de la silice (Aérosil). Les analyses des échantillons dilués nous permettent de voir les différentes énergies d'absorption de l'oxyde de titane (Figure 7-1). Il est donc possible d'évaluer si le titane se trouve en coordinence 6 (octaédrique), 4 (tétraédrique) ou 5 (pyramidale).

Les spectres sont ensuite transformés selon la théorie phénoménologique de Kubelka-Munk [21-23] (KM). Cette transformation permet une analyse quantitative des spectres en s'affranchissant des problèmes de diffusion :

$$KM = \frac{(1 - \text{Réflectance})^2}{2 \cdot \text{Réflectance}}$$

Les échantillons seront analysés dans une gamme spectrale comprise entre 200 et 900 nm, s'ils sont exprimés en fonction de la longueur d'onde, ou, entre 50000 et 11000  $\text{cm}^{-1}$ , s'ils sont exprimés en fonction du vecteur d'onde.

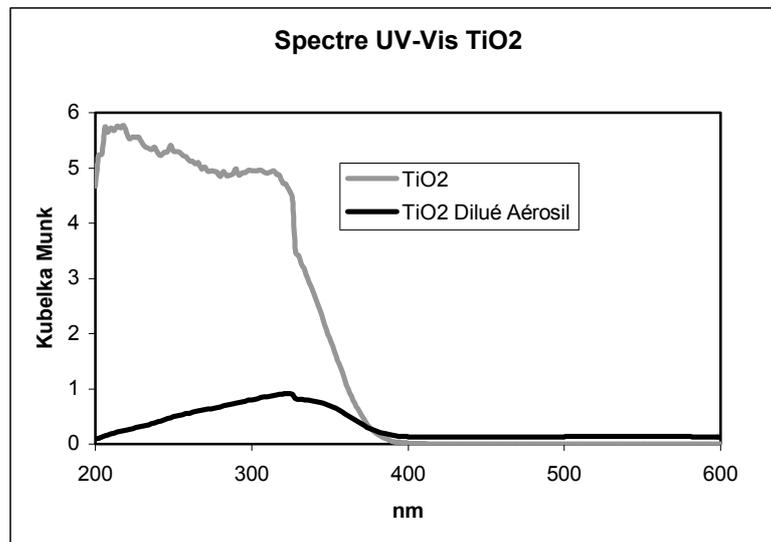


Figure 7-1 : Spectre UV-Vis de  $\text{TiO}_2$

La caractérisation par spectroscopie UV-vis en réflectance diffuse peut être utilisée pour estimer le « band-gap » des matériaux semi-conducteurs à partir du seuil d'absorption. L'oxyde de titane est un semi-conducteur et de ce fait on peut mesurer son « band-gap » à partir des spectres UV-Vis.

Pour passer de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) à l'énergie  $E$  (eV) :  $E(\text{eV}) = \frac{10^7}{\lambda \cdot 8066}$

De plus le seuil de la bande d'absorption de l'oxyde de titane en UV-vis dépend fortement de la taille des clusters si ces derniers sont inférieurs à 10 nm. Dans les semi-conducteurs ces clusters induisent des effets de confinement quantique [24, 25]. En effet, les propriétés des matériaux semi-conducteurs dont la taille des particules est de quelques nanomètres, dépendent fortement de la taille des particules [26]. Quand le diamètre des particules approche le diamètre de l'exciton de Bohr nous assistons à un éclatement des bandes d'énergie en des niveaux quantiques discrets [27]. Cet effet de confinement quantique engendre un décalage vers les faibles énergies du spectre d'absorption due à une augmentation du « band-gap ». Ces effets ont déjà été observés sur des nanoparticules d'oxyde de titane cristallin (anatase) [28]. Il est alors possible de calculer la taille des particules en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left\{ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right\} - \frac{1,786 e^2}{\epsilon R} (0,248 E_{RY})$$

R = rayon de la particule

$E_{RY}$  = énergie effective de Rydberg

## 8 Bibliographie

1. Schacht, S., M. Janicke, and F. Schüth, *Modeling X-ray patterns and TEM images of MCM-41*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **22**(485-493).
2. Sing, K.S.W., *Adsorption methods for the characterization of porous materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76-77**: p. 3-11.
3. Brunauer, S., P.H. Emmet, and E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**: p. 309.
4. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids - Principle, methodology and applications*. 1999, San Diego: Academic Press.
5. Jelinek, L. and E.S. Kovats, *True surface areas from nitrogen adsorption experiments*. Langmuir, 1994. **10**: p. 4225-4231.
6. Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*. 1982, London: Academic Press.
7. Papirer, E. and H. Balard, *Surface energy of silicas*, in *The surface properties of silicas*, A.P. Legrand, Editor. 1998, Wiley: Chichester. p. 315-364.
8. Papirer, E., H. Balard, and C. Vergelati, *Surface energetics of silica Investigation by inverse gas chromatography*, in *Adsorption on silica surfaces*, E. Papirer, Editor. 2000, Marcel Dekker, Inc.: New York. p. 205-241.
9. Bhambhani, M.R., et al., J. Colloid Interface Sci., 1972. **38**: p. 109.
10. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P. Halenda, Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**: p. 373.
11. Halsey, G.D., Advanced Catalysis, 1952. **4**: p. 263.
12. Harkins, W.D. and G. Jura, Journal of the American Chemical Society, 1944. **66**: p. 1362.
13. Galarneau, A., et al., *Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation*. Microporous and mesoporous materials, 1999. **27**: p. 297-308.
14. Broekhoff, J.C.P. and J.H. De Boer, *Studies on pore systems in catalysts - XIII. Pore distributions from the desorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of cylindrical pores*. Journal of Catalysis, 1968. **10**: p. 377-390.
15. Scherrer, P., Gotting. Nachr, 1918. **2**: p. 98.
16. Zemb, T. and P. Linder, *Neutrons, X-Ray and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, ed. T. Zemb and P.Linder. 2002: Elsevier.
17. Arleth, L., S. Marcelja, and T. Zemb, *Gaussian Random Fields with two level-cuts - a model for asymmetric microemulsions with non-zero spontaneous curvature*. J. Phys Chem, 2001. **115**(8): p. 3923-3936.
18. Zemb, T., *The DOC-model of microemulsions : microstructure, scattering, conductivity composed by sterical constraints*. Colloids Surf. A, 1997. **129-130**: p. 435-454.
19. Zemb, T. *Caractérisation in-situ de nanomatériaux par diffusion RX aux petits angles*. in *Congrè Zeolite et Catalyse*. 2003. Autrans.
20. Keene, M.T.J., et al., *Calcination of the MCM-41 mesophases : Mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**: p. 2843-2850.

21. Fuller, M.P. and P.R. Griffith, *Analytical Chemistry*, 1978. **0**: p. 1906.
22. Kubelka, P. and F. Munk, *Z. Tech. Phys*, 1931. **12**: p. 593.
23. Kubelka, P., *J. Opt. Soc. Am*, 1948. **38**: p. 448.
24. Ekimov, A.I. and A.A. Onushchenko, *Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals*. *Sov. Phys. Semicond.*, 1982. **16**(7): p. 775-778.
25. Anpo, M., et al., *Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates*. *J. Phys. Chem.*, 1987. **91**: p. 4305-4310.
26. Schmid, G., et al., *Current and future applications of nanoclusters*. *Chem. Soc. Rev*, 1999. **28**: p. 179-185.
27. Efros, A.L. and A.L. Efros, *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*. *Sov. Phys. Semicond.*, 1982. **16**(7): p. 772-775.
28. Madhusudan Reddy, K., C.V. Gopal Reddy, and S.V. Manorama, *Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub>*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001. **158**(2): p. 180-186.

# Chapitre III : Synthèse et caractérisation de TiO<sub>2</sub> à grande surface spécifique

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>99</b>
<b>2</b>	<b>SYNTHESE DE TiO<sub>2</sub> – ETUDE PRELIMINAIRE .....</b>	<b>100</b>
<b>2.1</b>	<b>Caractérisation d'oxydes de titane commerciaux .....</b>	<b>100</b>
2.1.1	Analyses volumétriques.....	101
2.1.2	Spectroscopie FTIR.....	102
<b>2.2</b>	<b>Etude sur l'hydrolyse-condensation d'un alcoolate de titane.....</b>	<b>103</b>
2.2.1	Formation de TiO <sub>2</sub> en milieu H <sub>2</sub> O/EtOH .....	103
2.2.1.1	<i>Analyses de volumétrie .....</i>	<i>104</i>
2.2.1.2	<i>Analyses DRX.....</i>	<i>105</i>
2.2.1.3	<i>Analyses par spectroscopie Infrarouge.....</i>	<i>105</i>
2.2.2	Précipitation de TiO <sub>2</sub> en milieu H <sub>2</sub> O/EtOH/Acide .....	106
2.2.2.1	<i>Analyses volumétriques .....</i>	<i>107</i>
2.2.2.2	<i>Analyses DRX.....</i>	<i>108</i>
2.2.2.3	<i>Analyses par spectroscopie Infrarouge.....</i>	<i>109</i>
<b>2.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>110</b>
<b>3</b>	<b>SYNTHESE DE TiO<sub>2</sub> EN PRESENCE D'AGENT STRUCTURANT TENSIOACTIF.....</b>	<b>111</b>
<b>3.1</b>	<b>Synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence de CTABr – la voie « Atrane » .....</b>	<b>111</b>
3.1.1	Formation du titanatrane.....	111
3.1.2	Mode de synthèse de TiO <sub>2</sub> avec le titanatrane.....	113
3.1.3	Caractérisation des solides .....	114
3.1.3.1	<i>Diffraction des rayons X aux petits angles .....</i>	<i>114</i>
3.1.3.2	<i>Diffraction des rayons X aux grands angles.....</i>	<i>115</i>
3.1.3.3	<i>Analyses élémentaires .....</i>	<i>116</i>
3.1.3.4	<i>Analyses thermogravimétriques.....</i>	<i>118</i>
3.1.3.5	<i>Microscopie électronique à transmission.....</i>	<i>121</i>
3.1.3.6	<i>Analyses de volumétrie .....</i>	<i>123</i>
3.1.3.7	<i>Analyses infrarouges .....</i>	<i>125</i>
3.1.4	Conclusion.....	127
<b>3.2</b>	<b>Synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence de (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>x</sub> et BCS.....</b>	<b>128</b>
3.2.1	Origine du mode de synthèse de TiO <sub>2</sub> en présence de BCS.....	128
3.2.2	Synthèse en utilisant (EO) <sub>x</sub> (PO) <sub>y</sub> (EO) <sub>x</sub> (P123) avec du BCS.....	130
3.2.2.1	<i>Les différents processus de synthèse.....</i>	<i>130</i>
3.2.2.2	<i>Analyses thermogravimétriques et élémentaires .....</i>	<i>130</i>
3.2.2.3	<i>Diffraction des rayons X .....</i>	<i>132</i>
3.2.2.4	<i>Microscopie électronique à transmission.....</i>	<i>134</i>
3.2.2.5	<i>Influence du P123 et du BCS sur la porosité (Volumétrie) .....</i>	<i>136</i>
3.2.2.6	<i>Influence du mode de synthèse (volumétrie) .....</i>	<i>140</i>
3.2.3	Conclusion.....	141
<b>4</b>	<b>SYNTHESE DE TiO<sub>2</sub> SOL-GEL AVEC POROGENE .....</b>	<b>143</b>
<b>4.1</b>	<b>Mode de synthèse de TiO<sub>2</sub> par voie Sol-Gel avec porogène .....</b>	<b>143</b>
<b>4.2</b>	<b>Les aérogels de TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>144</b>
4.2.1	Obtention de l'aérogel de TiO <sub>2</sub> .....	144
4.2.2	Caractérisation des aérogels de TiO <sub>2</sub> .....	145
4.2.2.1	<i>Analyses thermogravimétriques et élémentaires .....</i>	<i>145</i>
4.2.2.2	<i>Diffraction des rayons X .....</i>	<i>145</i>
4.2.2.3	<i>Microscopie électronique à transmission.....</i>	<i>146</i>

4.2.2.4	Analyses de volumétrie .....	148
<b>4.3</b>	<b>Les xérogels de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>149</b>
4.3.1	Libération de la porosité du xérogel de TiO <sub>2</sub> .....	149
4.3.2	Caractérisation structurale des xérogels de TiO <sub>2</sub> .....	150
4.3.3	Caractérisation texturale des xérogels de TiO <sub>2</sub> .....	152
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>154</b>
<b>5</b>	<b>RECOUVREMENT DE MTS SILICIQUES PAR TiO<sub>2</sub> (TST)</b> .....	<b>156</b>
<b>5.1</b>	<b>Synthèse du MTS silicique</b> .....	<b>156</b>
<b>5.2</b>	<b>Recouvrement du SBA-15 par TiO<sub>2</sub> : TST</b> .....	<b>157</b>
<b>5.3</b>	<b>Caractérisation des TST</b> .....	<b>159</b>
5.3.1	Diffraction des rayons X .....	159
5.3.2	Analyses de volumétrie .....	160
5.3.3	Analyses infrarouge .....	163
5.3.4	Spectroscopie UV-Vis.....	166
5.3.5	Microscopie électronique à transmission .....	167
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>169</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>170</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>172</b>

# 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons plusieurs voies de synthèse nous permettant d'obtenir des oxydes de titane à grande surface spécifique. Cette augmentation de surface sera induite par la mésostructuration de l'oxyde ou tout simplement par une augmentation de la porosité non structurée. Il est clair qu'une optimisation de l'augmentation de surface spécifique ne pourra être envisagée que pour des systèmes mésostructurés ordonnés. L'oxyde de titane produit industriellement ne présente pas de surface spécifique élevée (~50-90 m<sup>2</sup>/g). C'est pourquoi le but « in fine » des synthèses qui seront présentées dans ce chapitre est premièrement d'augmenter la surface spécifique de l'oxyde de titane et deuxièmement d'essayer de maîtriser sa texture et sa structure.

Avant de se lancer dans la structuration de l'oxyde de titane, nous présenterons comment il est possible d'augmenter « facilement » la surface spécifique par obtention d'une mésoporosité désorganisée. Nous présenterons également les différents oxydes de titane commerciaux qui sont donnés comme oxydes de titane de référence.

Fort de l'expérience sur la synthèse de MTS siliciques au laboratoire et à la lecture des différentes publications sur la synthèse de TiO<sub>2</sub> mésoporeux, nous présenterons les voies de synthèse en présence d'agent structurant de type tensioactif, semblant être prometteuses.

En parallèle, l'augmentation de la surface spécifique pour les oxydes de titane purs a également été envisagée par voie Sol-Gel classique en y introduisant un porogène.

La dernière approche présentée dans ce chapitre se base sur l'utilisation d'une mésostructuration connue. L'idée est d'essayer de recouvrir la surface de MTS siliciques par une couche d'oxyde de titane. Par cette approche, nous nous affranchissons des problèmes souvent rencontrés lors de la mésostructuration de l'oxyde de titane. La surface du MTS obtenue devrait présenter les propriétés de l'oxyde de titane.

## 2 Synthèse de TiO<sub>2</sub> – Etude préliminaire

Dans ce paragraphe, nous présenterons une synthèse simple d'oxyde de titane poreux nous permettant d'obtenir des surfaces spécifiques élevées en comparaison avec les oxydes de titane commerciaux déjà existants.

### 2.1 Caractérisation d'oxydes de titane commerciaux

Dans le commerce, plusieurs oxydes de titane sont disponibles (Tableau 1) : P25 de Degussa, AK1 Tronox de Kerr Mc Gee Chemical LLC (anciennement fourni par Bayer) et PK5585 de Bayer (n'est plus distribué), H37 de Transcom International... Cependant la plupart de ces oxydes de titane sont microporeux et comportent des impuretés provenant de leur procédé de fabrication (SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, PO<sub>4</sub>...). Depuis peu, dans les catalogues des fournisseurs en produits chimiques, on trouve des oxydes de titane « mésoporeux à grande surface spécifique » (Alfa Aesar Avocado et Sigma Aldrich). Les oxydes de titane mésoporeux à grande surface spécifique vendus chez Aldrich, ont été synthétisés selon le protocole publié par Stone *et al.* [1] en présence d'agent structurant de type alkylphosphate. De ce fait, de nombreux atomes de phosphore sont présents à la surface du solide (liaisons Ti-O-P).

Nom / Fournisseur	Surface (m <sup>2</sup> /g)	Taille particules (nm)	Phase cristalline (%)
P25 / Degussa	50	21	Anatase 90 - Rutile 10
PK5585 / Bayer	304	8,5	Anatase
AK1 / Kerr Mc Gee	90	17	Anatase >95 - Rutile <5
H37 / Trancom Int.	122	9,5	Anatase >95 - Rutile <5
TiO <sub>2</sub> / Avocado	180 – 300	Non communiqué	Amorphe – Anatase
TiO <sub>2</sub> / Aldrich	1000	Non communiqué	Amorphe – Anatase

**Tableau 1 : Caractéristiques des oxydes de titanes commerciaux.**

Les valeurs données dans le Tableau 1 ci-dessus sont celles données par les fournisseurs. Les analyses de certains oxydes de titane commerciaux ont été refaites : P25, AK1 et Avocado (Figure 2-1). En effet si on regarde les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K (Figure 2-1), on s'aperçoit que les surfaces données pour le P25 et l'AK1 sont en accord (Tableau 1 et Tableau 2) alors que celle donnée pour le TiO<sub>2</sub> Avocado ne correspond pas : une surface équivalente de 830 ± 200 m<sup>2</sup>/g est calculée alors que 300 m<sup>2</sup>/g est revendiqué. De plus, le TiO<sub>2</sub> d'Avocado devait présenter un caractère mésoporeux d'après les fournisseurs. On constate que l'isotherme obtenue est de type I avec des « super micropores » avec une distribution de taille de pore entre 10 et 20 Å approximativement. Par contre pour le P25 et l'AK1 les isothermes sont de type II (Type non poreux).

### 2.1.1 Analyses volumétriques

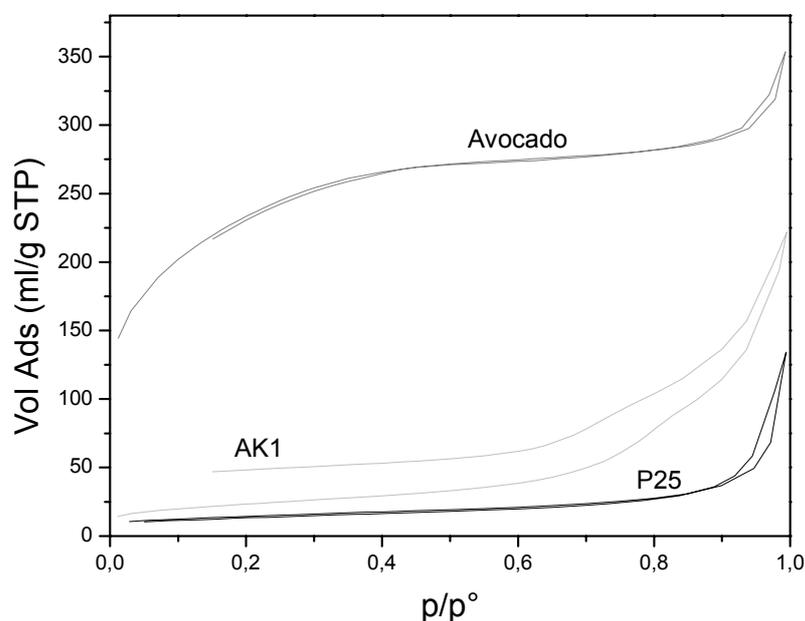


Figure 2-1 : Isothermes d'oxydes de titane commerciaux.

Le Tableau 2 ci-dessous présente les résultats des analyses de volumétrie faites au laboratoire pour les solides AK1, P25 et TiO<sub>2</sub> Avocado. Les paramètres  $C_{\text{BET}}$  de ces solides sont très grands pour des surfaces hydroxylées, ce qui veut dire que soit elles comportent un grand nombre d'hydroxyles, soit ces hydroxyles ont une grande force d'interaction avec l'azote, soit elles contiennent des micropores.

Nom	$S_{\text{eq. BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (ml/g)	D (Å)	$C_{\text{BET}}$
P25	50	0,05	Np	202
AK1	80	0,07	Np	120
TiO <sub>2</sub> Avocado	« 840 »	0,44	10-30	152

Tableau 2 : Données volumétriques des oxydes de titane commerciaux

Nous constatons de plus que les solides « mésoporeux » vendus dans le commerce présentent un fort taux d'organiques (Figure 2-2). De ce fait, ce n'est pas un oxyde de titane pur qui est fourni, mais contenant 19% en masse d'organique. Cela est compréhensible, car d'après la littérature, il est difficile de garder la mésostructure après avoir enlevé complètement l'agent structurant. Donc lorsque nous faisons les analyses de volumétrie de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> Avocado, ce dernier est dégazé à 250°C. En théorie, un oxyde de titane ne doit pas subir de transformation chimique à cette température. Le premier changement de phase vers l'anatase a lieu à 375°C. Néanmoins, à la vue de l'ATG de ce produit (Figure 2-2), il y a 28% de perte de masse à 250°C. Cette perte de masse ne peut pas être seulement due à l'eau résiduelle présente dans le matériau. En effet nous avons un premier point d'inflexion à 150°C qui correspond à la perte de masse de 14% qui est due à l'eau. Le deuxième point d'inflexion

visible est dû à la présence de molécules organiques. Le tensioactif encore présent dans cette structure commence à se dégrader et la mésostructure de l'oxyde va évoluer. C'est pourquoi au lieu d'avoir un solide mésoporeux de 300 m<sup>2</sup>/g de surface comme annoncé par le fabricant, nous avons un solide présentant une microporosité avec 830 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique équivalente. Il faut donc faire attention aux oxydes de titane mésoporeux vendus dans le commerce car, pour garder la mésostructure, il est indispensable en l'état actuel, qu'une certaine quantité d'agents structurants soit présente. La surface spécifique dépend aussi du mode d'activation avant la mesure.

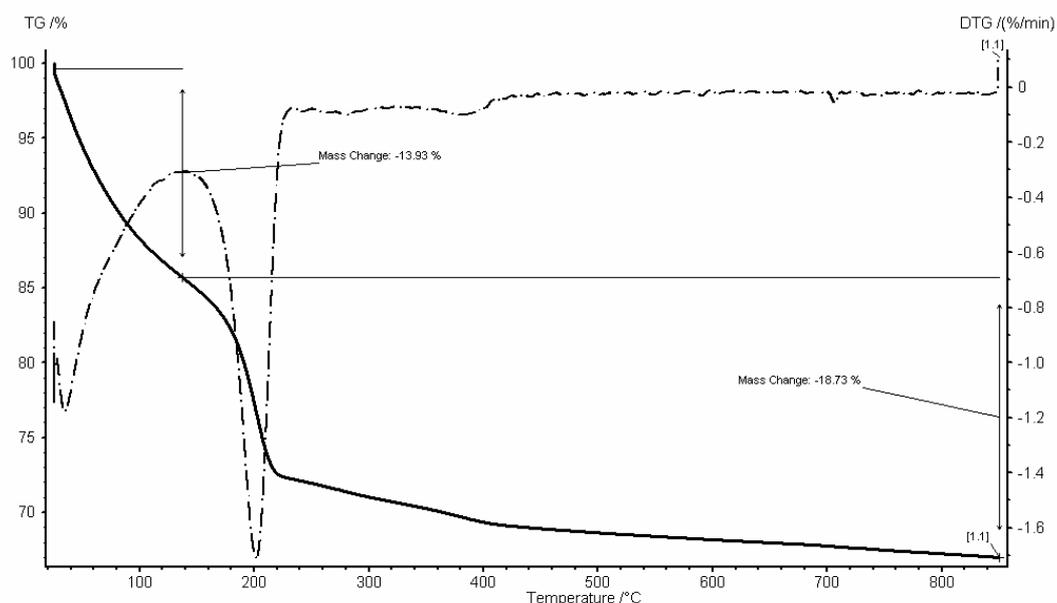


Figure 2-2 : ATG du solide TiO<sub>2</sub> Avocado

### 2.1.2 Spectroscopie FTIR

Nous avons caractérisé le solide TiO<sub>2</sub> P25 par spectroscopie infra-rouge afin d'avoir une référence pour la zone des Ti-OH.

Le spectre caractéristique du solide P25 dégazé à 250°C est présenté dans la Figure 2-3. On constate que les seules bandes présentes se trouvent autour des 3700 cm<sup>-1</sup>. Elles sont caractéristiques des vibrations des hydroxyles de surface isolés. On distingue trois pics caractéristiques. Le premier à 3725 cm<sup>-1</sup> est facilement attribuable à la vibration des ν(OH) isolés des Ti-OH. Les deux autres bandes à 3670 et 3638 cm<sup>-1</sup> doivent être caractéristiques d'hydroxyles en interactions. J'attire également l'attention sur la présence d'un épaulement visible aux alentours de 1500 cm<sup>-1</sup>.

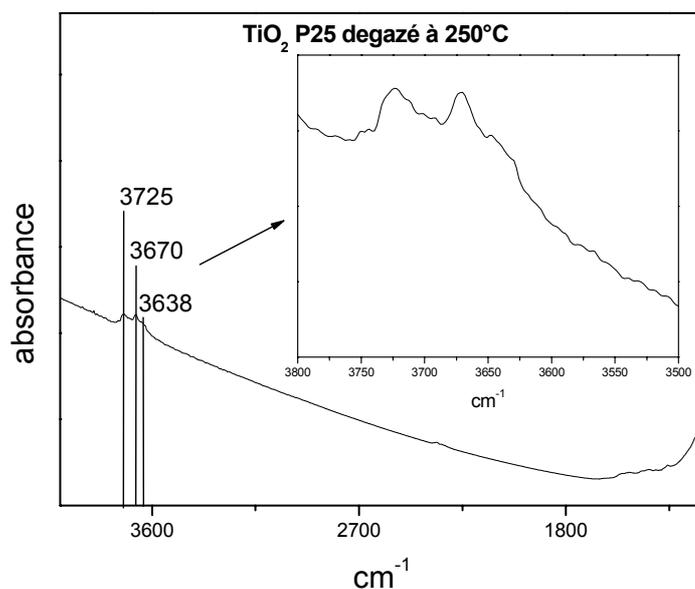


Figure 2-3 : Spectre FTIR de  $\text{TiO}_2$  P25 dégazé à  $250^\circ\text{C}$ .

D'autre part, la quantité d'hydroxyles et leur force déterminées par infra-rouge n'est pas importante donc ne serait pas responsable de la forte valeur du paramètre  $C_{\text{BET}}$ . Il semblerait donc qu'il y ait sur la surface du P25, une microporosité ou une forte rugosité de surface.

## 2.2 Etude sur l'hydrolyse-condensation d'un alcoolate de titane

Les précurseurs inorganiques qui ont été utilisés tout au long de cette étude se trouvent sous la forme d'alcoolate de titane (alcoxyde) avec différentes longueurs de chaîne organique. Dans tout ce chapitre, les précurseurs de type alcoolate ont été achetés chez Sigma Aldrich. L'eau de synthèse est une eau déminéralisée sur résine échangeuse d'ions. Typiquement, la conductivité de cette eau doit être  $<2 \mu\text{S}$ . L'éthanol absolu provient de Carlo Erba Reagenti. L'acide chlorhydrique à 33% (HCl) et nitrique à 70% ( $\text{HNO}_3$ ) proviennent de la société SDS. L'acide sulfurique à 96% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) provient de Carlo Erba Reagenti.

### 2.2.1 Formation de $\text{TiO}_2$ en milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$

La synthèse de ce type d'oxyde de titane peut se faire par simple ajout d'isopropoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ ) dans un mélange eau/éthanol à  $25^\circ\text{C}$ . Cette précipitation se fait avec différentes durées d'agitation et de maturation (étape sans agitation). Le solide est récupéré par filtration sur fritté n°4 et lavé à l'eau. Finalement, le solide est séché dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Nos solides n'ont subi aucun traitement thermique et seront utilisés

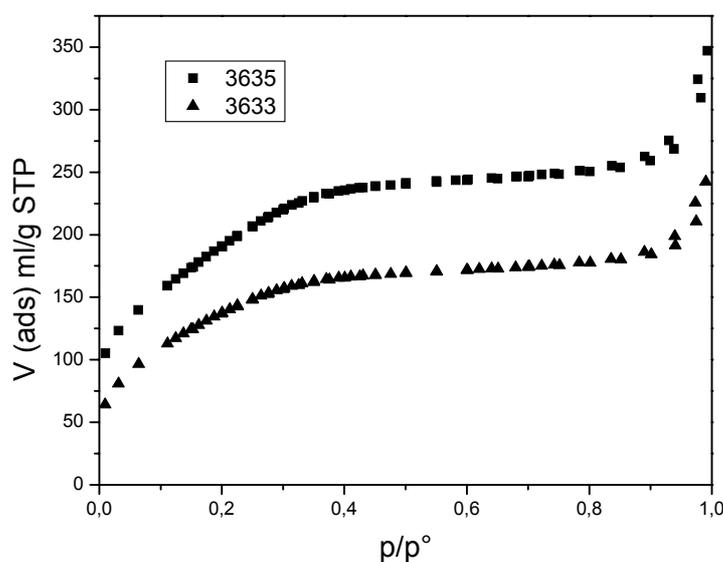
tels quels pour les différentes caractérisations. Les différents rapports molaires et conditions de synthèse sont reportés dans le Tableau 3 ci-dessous :

Nom du Solide	Ti(Oi-Pr) <sub>4</sub>	EtOH	H <sub>2</sub> O	Agitation	Maturation
3633	1	3	4	24 H	Non
3635	1	3	4	30 min	24 H

**Tableau 3 : Synthèse d'oxydes de titane par précipitation en milieu alcoolique dilué.**

### 2.2.1.1 Analyses de volumétrie

Nous pouvons constater que dans ce type de synthèse, aucun agent structurant ni molécule organique n'ont été introduits. Les analyses volumétriques par adsorption/désorption d'azote à 77K de ces matériaux dégazés à 250°C, nous montrent que ces solides présentent de grandes surfaces spécifiques équivalentes (>500 m<sup>2</sup>/g) avec des volumes poreux pouvant atteindre 0,38 ml/g comparables à l'oxyde de titane commercial Avocado et cela sans utiliser de tensioactif. Les isothermes de ces matériaux sont de type I et présentent un caractère super microporeux (taille de pores entre 1 et 2 nm à la limite de la mésoporosité - Figure 2-4). Une maturation sans agitation (3635) est préférable à une agitation pour obtenir des oxydes de titane à grande surface spécifique équivalente et grand volume poreux.



**Figure 2-4 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des oxydes de titane obtenus par simple précipitation d'isopropoxyde de titane en milieu alcoolique dilué.**

Typiquement le calcul de la surface par la théorie BET pour des solides microporeux n'a aucun sens physique et ne peut être appliqué. Cependant, les isothermes présentées Figure 2-4 sont de type I mais avec une super microporosité : le calcul de la surface par la théorie BET est envisageable [3]. La valeur de la surface spécifique obtenue sera définie comme « surface équivalente BET » (Tableau 4) et non comme une surface classique. Les matériaux obtenus par ce type de synthèse présentent une porosité à la limite de la mésoporosité. Le diamètre

moyen des pores est estimé entre 1 et 2 nm et s'étale sur une large gamme de micropores allant jusqu'à 3 nm pour le solide 3635.

Nom	S <sub>eq. BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	C <sub>BET</sub>	Taille des pores (Å)
3633	« 523 »	0,28	41	10-20
3635	« 725 »	0,34	46	10-30

**Tableau 4 : Analyse volumétrique d'oxydes de titane obtenus par précipitation en milieu alcoolique dilué**

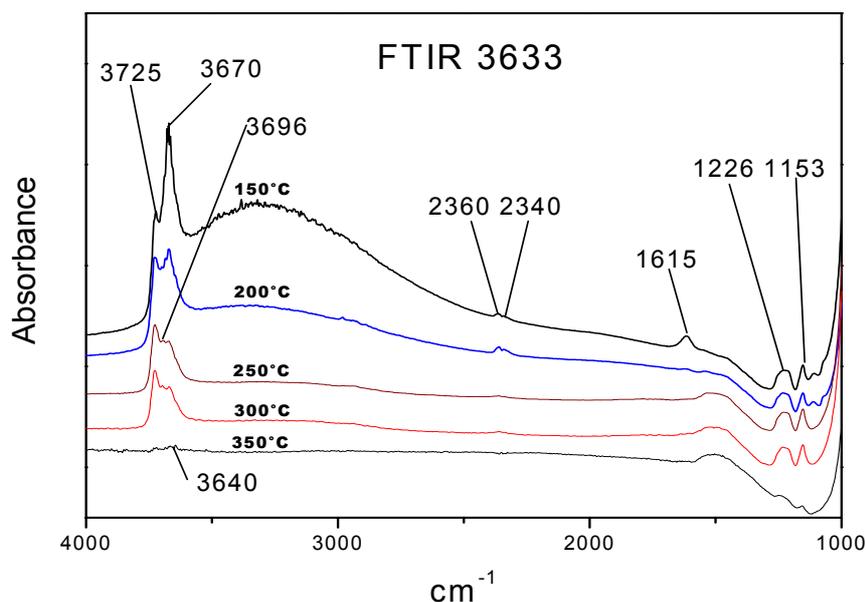
Le paramètre C<sub>BET</sub>, encore plus que pour la surface spécifique S<sub>BET</sub>, n'a pas de signification et n'apporte aucune indication sur la polarité de la surface pour des solides microporeux. Il n'est donné ici qu'à titre indicatif.

### 2.2.1.2 Analyses DRX

La diffraction des rayons X sur poudre, nous a permis de constater que ces solides présentent un épaulement au niveau de la raie 101 de phase anatase de l'oxyde de titane. Cet épaulement nous montre que les solides sont en grande partie amorphes mais comportent quelques nanodomains cristallins d'anatase. Néanmoins, en DRX aux petits angles, un pic de corrélation apparaît (Figure 2-8). Ce pic, qui sera discuté §2.2.2.2, n'est pas caractéristique d'une mésophase (cf Chapitre II) mais nous indique une distance de corrélation de 52 Å entre les particules.

### 2.2.1.3 Analyses par spectroscopie Infrarouge

Sur la Figure 2-5 ci-après, est présenté le spectre FTIR du solide 3633 dégazé à différentes températures. Les bandes à 2360 et 2340 cm<sup>-1</sup> sont attribuées au CO<sub>2</sub> adsorbé. A 150°C, on retrouve les trois bandes ν(OH) de l'oxyde de titane commercial P25 (3725, 3670, 3638 cm<sup>-1</sup>) avec de légers décalages. Même si pour ces solides, la bande à 3640 cm<sup>-1</sup> n'est plus qu'un épaulement alors qu'elle était intense pour le P25 elle est la seule restant à 350°C. Cela confirme l'attribution de cette bande à des hydroxyles de surface de la phase anatase. La bande à 3670 est très intense. Son intensité diminue avec le départ d'eau (bande à 1615 cm<sup>-1</sup> et bande large à 3000-3500 cm<sup>-1</sup>). A 250°C, cette bande à 3670 cm<sup>-1</sup> semble se séparer en 2 bandes (3670 et 3696 cm<sup>-1</sup>). L'état des hydroxyles de surfaces est donc légèrement différent de celui trouvé pour le P25 et cela est attribuable à la très faible présence de la phase anatase pour l'oxyde de titane 3633.



**Figure 2-5 : Spectre FTIR du solide 3633 en fonction de la température.**

Les vibrations caractéristiques du réseau, harmonique Ti-O-Ti (1226 et 1153 cm<sup>-1</sup>), restent présentes quelle que soit la température. Elles ont toujours la même intensité et peuvent servir à normaliser les spectres. Sachant que nos solides sont amorphes, en comparant avec le solide cristallin anatase-rutile P25, nous constatons que le spectre effectué à 350°C présente le même profil que celui du P25. Cela semble signifier que le dégazage à 350°C ainsi que la présence de nanodomains cristallins pouvant servir de site de nucléation, entraînent la cristallisation de nos matériaux. La FTIR pourrait donc être utilisée dans certains cas pour caractériser des transitions de phase amorphe-anatase.

## 2.2.2 Précipitation de TiO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>O/EtOH/Acide

La précipitation d'oxyde de titane peut se faire par ajout sous agitation d'isopropoxyde de titane (Ti(Oi-Pr)<sub>4</sub>) dans un mélange eau/éthanol à 20°C dont l'acidité est apportée par trois sources d'acide différentes : HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dont le pH est fixé à 0,2. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 1h30. Les solides sont récupérés par filtration sur fritté n°4 et lavés à l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le pH soit neutre. Les solides sont séchés pendant une nuit dans une étuve à 80°C. Dans le Tableau 5 ci-dessous sont présentés les différents rapports molaires et conditions de synthèse des ces matériaux.

Nom	Ti(Oi-Pr) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	EtOH	H <sub>2</sub> O/EtOH	Acide	pH solution	Agitation
3683	1	42	31	1,36	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6,3.10 <sup>-4</sup>	2,1	1H30
3684	1	42	31	1,36	HNO <sub>3</sub> 6,3.10 <sup>-4</sup>	2,1	1H30
3685	1	42	31	1,36	HCl 6,3.10 <sup>-4</sup>	2,1	1H30

Tableau 5 : *Synthèse d'oxyde de titane par précipitation en milieu alcoolique acide.*

### 2.2.2.1 Analyses volumétriques

Les analyses volumétriques de ces solides rendent compte d'un certain effet de l'anion sur la structuration de l'oxyde. Les isothermes présentées sur la Figure 2-6 sont de type I avec des « super-micropores » pour les oxydes obtenus en présence d'HCl et d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ressemblent à l'isotherme de l'oxyde de titane précipité en milieu H<sub>2</sub>O/EtOH sans maturation (solides 3633 et 3635). L'isotherme est de type IV pour le solide obtenu en présence d'HNO<sub>3</sub> révélant une action particulière des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur la texture de l'oxyde de titane. La distribution de taille des pores est très étalée pour tous les échantillons (Tableau 6).

Nom	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poreux</sub> (ml/g)	D <sub>pores</sub> (Å)	C <sub>BET</sub>
3683 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	« 484 »	0,25	10-20	80
3684 HNO <sub>3</sub>	« 358 »	0,28	20-40	67
3685 HCl	« 550 »	0,28	10-20	65

Tableau 6 : *Données volumétriques des oxydes de titanes obtenus par précipitation de d'isopropoxyde de titane en milieu H<sub>2</sub>O/EtOH acide.*

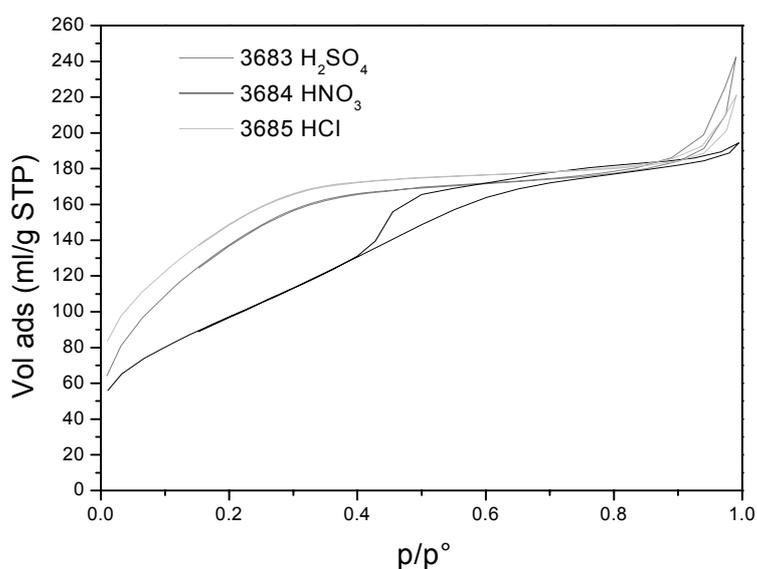
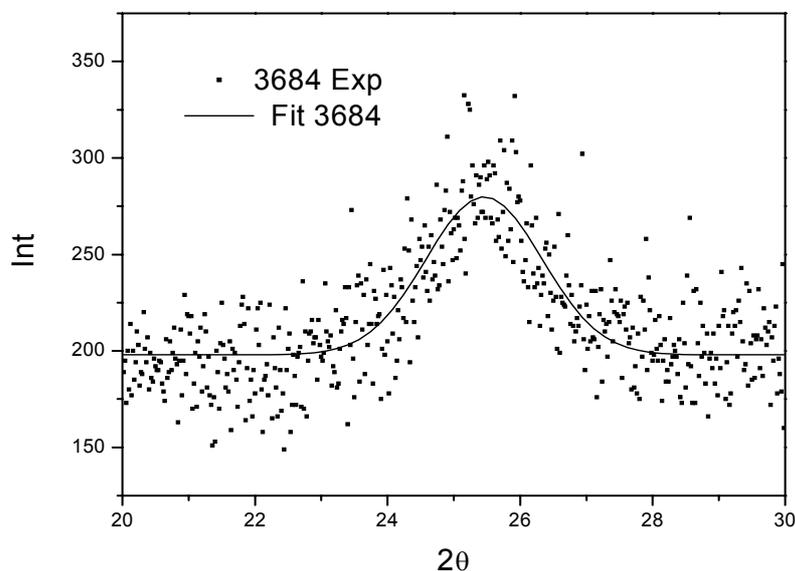


Figure 2-6 : *Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des solides obtenus par précipitation d'alcoxyde en milieu alcoolique acide.*

### 2.2.2.2 Analyses DRX

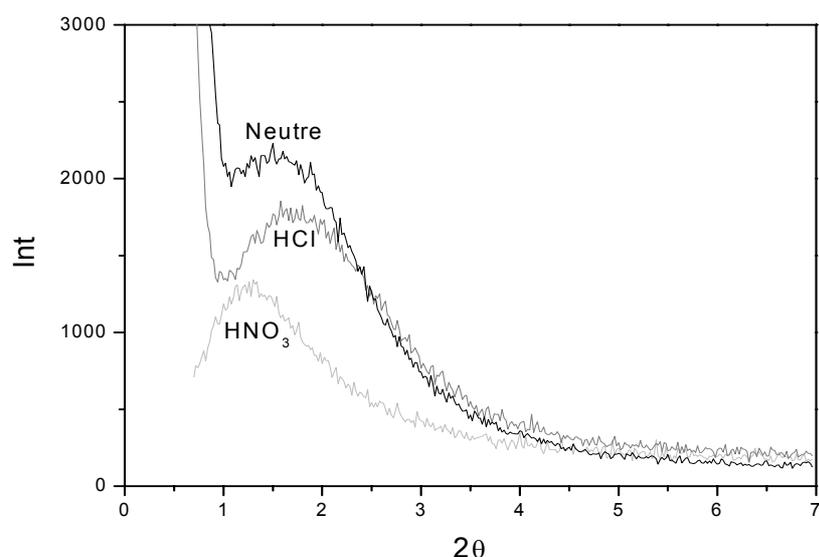
En ce qui concerne la diffraction des rayons X aux grands angles, seul le matériau synthétisé en présence d'acide nitrique (3684) présente une bosse pour une valeur de  $2\theta = 25,45^\circ$  qui correspond à la raie 101 (la plus intense) de la phase anatase de l'oxyde de titane (Figure 2-7).



**Figure 2-7 : Diffractogramme du solide synthétisé en présence d'HNO<sub>3</sub> (3684)**

La formule de Scherrer appliquée à cette raie (101) nous donne une taille de particule de 4 nm. Pour les solides obtenus en présence d'acides chlorhydrique et sulfurique (3683 et 3685) aucun pic n'est décelable en DRX aux grands angles. Ces derniers ne présentent pas de phase cristalline de l'oxyde de titane. Ils sont totalement amorphes. Les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> favorisent la formation de la phase anatase.

La DRX aux petits angles de ces matériaux fait apparaître un pic correspondant à une distance de corrélation (Figure 2-8) et cela quel que soit le mode de synthèse. Ce pic, ne présentant pas de deuxième ordre, ne peut être attribué à une mésostructure, mais nous renseigne sur une distance de corrélation entre particules ou entre pores.



**Figure 2-8 : Diffractogramme de rayons X aux petits angles des solides synthétisés en milieu neutre, HCl et HNO<sub>3</sub>.**

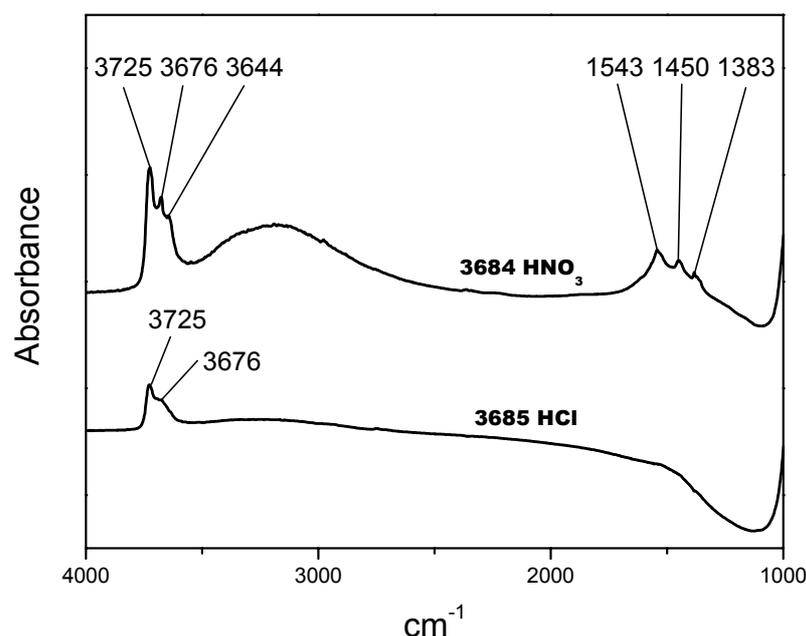
On constate que les solides présentant une isotherme de type I « super micropores », c'est à dire les solides synthétisés en présence d'HCl (3685) et en milieu neutre (3633) présentent des distances de corrélation équivalentes de l'ordre de 55 Å tandis que l'oxyde de titane synthétisé à partir d'HNO<sub>3</sub> a une distance de corrélation de 72 Å.

Nom	2θ	d (Å)
3685 (HCl)	1,58	56
3633 (Neutre)	1,68	53
3684 (HNO <sub>3</sub> )	1,23	72

**Tableau 7 : Caractérisations structurales obtenues par DRX des solides synthétisés en milieu neutre, HCl et HNO<sub>3</sub>.**

### 2.2.2.3 Analyses par spectroscopie Infrarouge

En ce qui concerne les analyses infrarouges, il est étonnant de remarquer (Figure 2-9) que le solide synthétisé en présence d'acide nitrique (3684) présente une large bande entre 2800 et 3600 cm<sup>-1</sup> due aux interactions entre les différents hydroxyles de surfaces à 250°C, alors que les solides en condition neutre et HCl n'en ont plus. Pour le solide synthétisé avec HNO<sub>3</sub> on retrouve les trois bandes caractéristiques des Ti-OH vues sur le P25 à 3725, 3676, 3644 cm<sup>-1</sup>. La bande à 3644 cm<sup>-1</sup> est intense comme pour le P25 mais n'est pas présente sur les autres oxydes. Encore une fois, cette bande doit certainement être reliée à la présence de la phase anatase étant donné que seul le solide 3684 présente cette phase de l'oxyde de titane.



**Figure 2-9 : Spectre FTIR à 250°C du solide synthétisé avec HCl (3685) et de celui synthétisé avec HNO<sub>3</sub> (3684).**

L'oxyde de titane synthétisé en présence d'HNO<sub>3</sub> fait apparaître en infrarouge la présence d'un massif à 1450 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 1450 et 1383 cm<sup>-1</sup> sont attribuables à l'élongation en phase et en opposition de phase de nitrates restant dans le solide [4, 5] cela malgré une température de dégazage de 250°C. La bande à 1543 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la vibration antisymétrique  $\nu(\text{NO}_3^-)$  de l'interaction Ti-O $\leftarrow$ N. La présence de nitrate influence la transition de phase de TiO<sub>2</sub> d'une phase amorphe vers l'anatase certainement à cause de la forte interaction entre l'azote et le titane.

## 2.3 Conclusion

L'état de surface des oxydes de titane présente des Ti-OH libres (3725 cm<sup>-1</sup>) pour les phases amorphes, à 3640 et 3670 cm<sup>-1</sup> pour les phases anatase pouvant donner de très fortes interactions avec des molécules basiques.

La simple précipitation d'alcoxyde de titane peut conduire à des oxydes de titane poreux de grand volume poreux (0,4 ml/g). Avec un temps de maturation de 24 h les matériaux obtenus présentent une distribution large de taille de pores du micropore au mésopore 10-40 Å.

### 3 Synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence d'agent structurant tensioactif

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la synthèse d'oxydes de titane mésoporeux mésostructurés selon le modèle des MTS siliciques est assez délicate. Les nombreuses publications à ce sujet et les différents travaux effectués nous ont permis de sélectionner quelques voies de synthèse intéressantes. Après avoir synthétisé et caractérisé des matériaux par différentes méthodes présentées dans la littérature, nous avons choisi d'exploiter et d'adapter certaines d'entre elles. Ici nous vous présenterons deux types de synthèse :

- une en présence d'un tensioactif cationique de type CTABr (bromure de cetyltriméthylammonium). Il sera noté CTMA sous sa forme cationique.
- une autre en présence d'un tensioactif non ionique tri-blocs copolymère de type (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>x</sub> (Pluronic 123 de BASF®).

---

#### 3.1 Synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence de CTABr – la voie

##### « Atrane »

Cette voie de synthèse de TiO<sub>2</sub> est basée sur l'utilisation d'un tensioactif cationique de type CTABr avec une chaîne carbonée comportant 16 atomes de carbone en présence d'un alcoxyde de titane de type Ti(OBu)<sub>4</sub>. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la trop forte réactivité des alcoolates de titane ne permet pas leur utilisation directe dans des synthèses de type MTS. La voie « atrane » [7-9] que nous avons utilisée permet la création d'un complexe entre l'alcoolate de titane et la triéthanolamine. Ce complexe est de type atrane [10-13] et sera dans notre cas appelé titanatrane. Ce nouveau précurseur de titane est très stable dans le temps, il peut se garder quelques semaines et surtout il est beaucoup moins sensible aux phénomènes d'hydrolyse.

---

##### 3.1.1 Formation du titanatrane

Ce complexe se forme en mettant en présence un alcoolate de titane et la triéthanolamine (Figure 3-1) avec ou sans solvant inerte non aqueux.

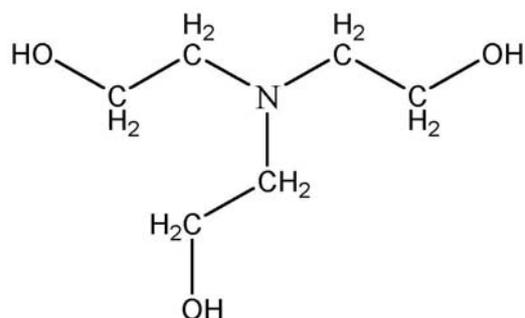


Figure 3-1 : Formule de la triéthanolamine (2,2',2''-nitriletriéthanol)

La triéthanolamine se comporte comme un ligand et forme des complexes appelés atranes. En milieu non-aqueux, la triéthanolamine est capable de former des complexes de type amino-trialcoxo en se comportant comme un ligand. La formation du titanatranse se fait par une substitution des groupements -OR entre la triéthanolamine et l'alcoxyde de titane et cela en présence ou non d'un solvant inerte. Chaque molécule de triéthanolamine va pouvoir complexer une molécule d'alcoxyde. La formation du titanatranse (Figure 3-2) est représentée par la réaction de trans-estérification ci-dessous :

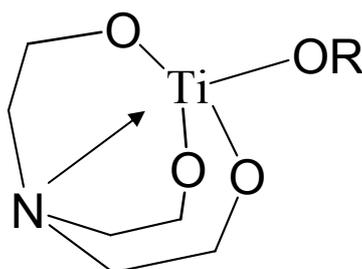
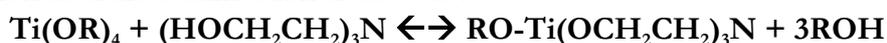


Figure 3-2 : Représentation simple du titanatranse

Le groupement -OR peut provenir soit de l'alcoxyde de départ, soit d'une autre molécule de triéthanolamine. De ce fait, les entités titanatranse peuvent former des oligomères [7, 8]. Nous avons suivi par une analyse UV-Vis (Figure 3-3) la formation de ce complexe. Nous avons constaté qu'au bout d'un temps de deux heures, il n'y a plus aucune évolution en UV. La formation du complexe est achevée et ce dernier est stable.

Une fois le complexe titanatranse formé en milieu non-aqueux, il peut rester stable en solution aqueuse. En milieu aqueux, en fonction du pH et de la température, l'eau par une attaque nucléophile sur le titanatranse (hydrolyse) transforme ce dernier en complexe hydroxyatranse de type  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Ti}(\text{OH})]$  plus réactif. Ce sont ces complexes intermédiaires qui vont amorcer le processus de condensation.

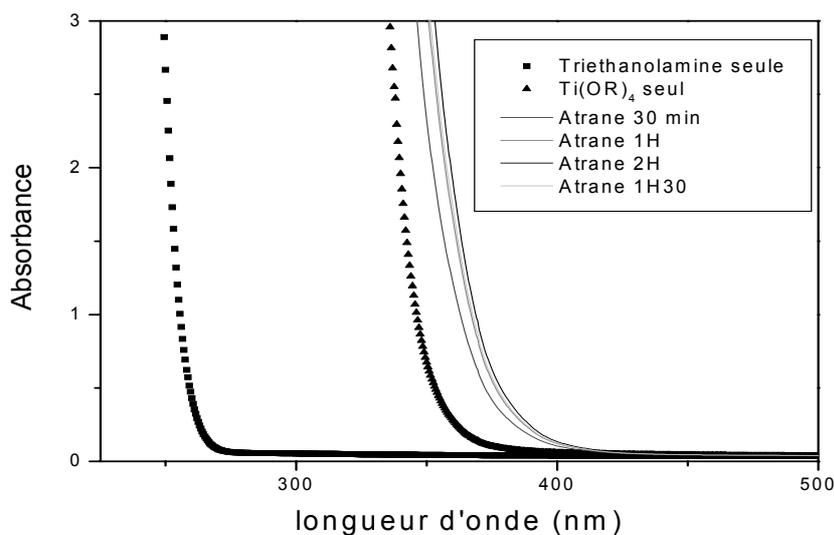


Figure 3-3 : Spectre UV-Vis de la triéthanolamine, du  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  et du titanatane à différents temps de maturation

### 3.1.2 Mode de synthèse de $\text{TiO}_2$ avec le titanatane

L'utilisation du titanatane comme précurseur d'oxyde de titane de type MTS permet de s'affranchir de la trop forte réactivité des alcoxydes de titane. L'agent structurant utilisé est un tensioactif cationique de type CTABr de chez Aldrich. La formation du titanatane se fait en mettant en présence sans autre solvant du  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  et  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , tous deux fournis par Aldrich. Typiquement, le mode de synthèse suit le protocole décrit dans la Figure 3-4 où sont indiqués les rapports molaires de chaque réactif :

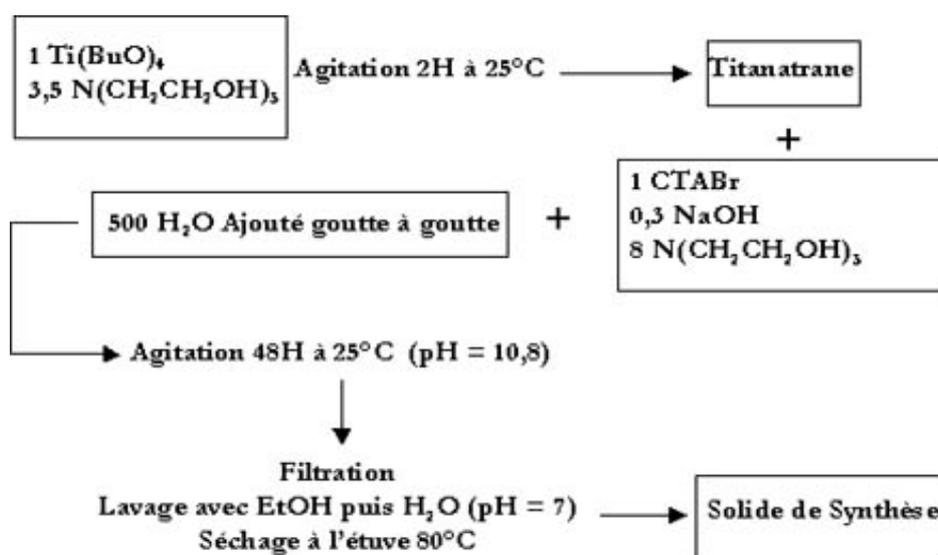


Figure 3-4 : Synthèse de  $\text{TiO}_2$  par la voie « atrane » N°1

Dans cette synthèse, nous avons fait varier certains paramètres :

- la présence ou non de la triéthanolamine comme co-solvant
- le mode d'introduction de l'eau
- le temps de maturation

Nous ne ferons pas varier le pH de synthèse étant donné qu'il a déjà été optimisé dans la littérature [7]. Nous avons également exploré une autre voie de synthèse dans laquelle le titanatrane est ajouté au mélange eau, NaOH, CTABr, TEAH<sub>3</sub> (voie N°2). A la différence de la voie N°1, l'eau n'est pas ajoutée goutte à goutte, mais fait partie du mélange afin d'ajouter le titanatrane à une solution micellaire déjà formée.

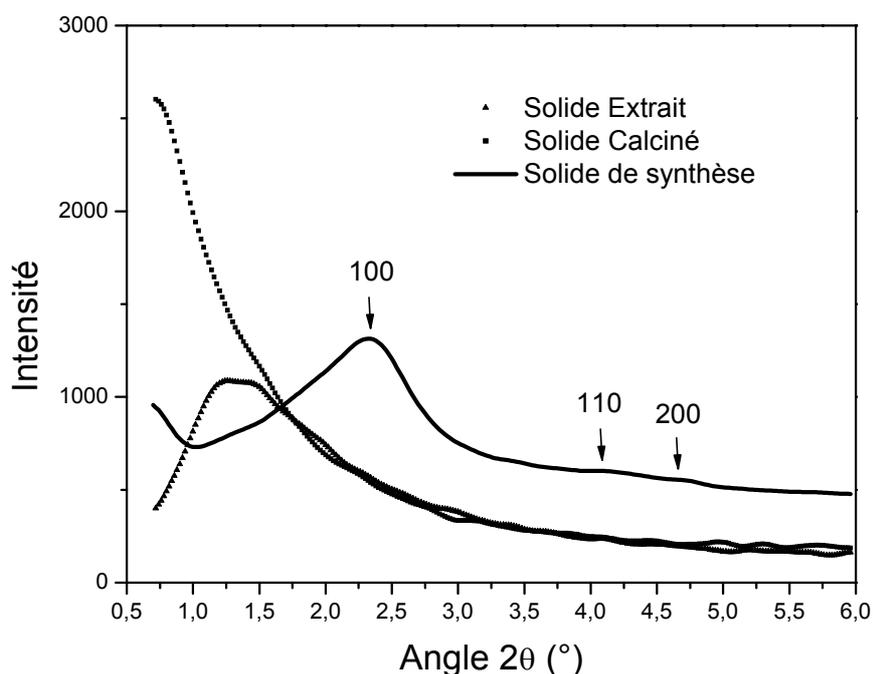
### **3.1.3 Caractérisation des solides**

En suivant le protocole de synthèse comme il est indiqué dans le paragraphe 3.1.2, les solides obtenus présentent des caractéristiques similaires à celles publiées par Cabrera *et al.* [7]. Le mode de libération de porosité est une calcination en plusieurs étapes : 2H à 120°C et 5H à 350°C sous azote, puis 120 H à 350°C sous air. Pour notre étude, nous avons choisi deux modes de libération de la porosité :

- Calcination (méthode décrite précédemment par Cabrera *et al.*)
- Extraction en milieu éthanolique acide à chaud (80°C). Le solvant d'extraction est un mélange équivolume d'acide acétique glacial (marque SDS) et d'éthanol technique 95%. Typiquement, 100 ml de la solution EtOH/AcOOH sont utilisés pour traiter 1g de matériau de synthèse. Le solide de synthèse est agité pendant une heure à 80°C puis filtré pour être récupéré. L'opération est répétée trois fois. Enfin le solide est lavé à l'eau et séché à l'étuve à 80°C durant une nuit.

#### **3.1.3.1 Diffraction des rayons X aux petits angles**

La diffraction des rayons X aux petits angles des matériaux synthétisés selon la voie « atrane » est particulière. En effet, ce mode de synthèse en présence d'un agent structurant de type tensioactif cationique avait pour but de former des matériaux présentant une mésophase hexagonale, c'est à dire des matériaux qui, en DRX aux petits angles, présentent un diffractogramme typique d'une mésophase avec au moins deux pics de diffraction (la raie 100 et un pic correspondant au le mélange de la raie 200 et 110). Il est clair que tous les solides de synthèse, c'est à dire comportant l'agent structurant, présentent un pic de diffraction (Figure 3-5).



**Figure 3-5 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des solides synthétisés selon la voie Atrane.**

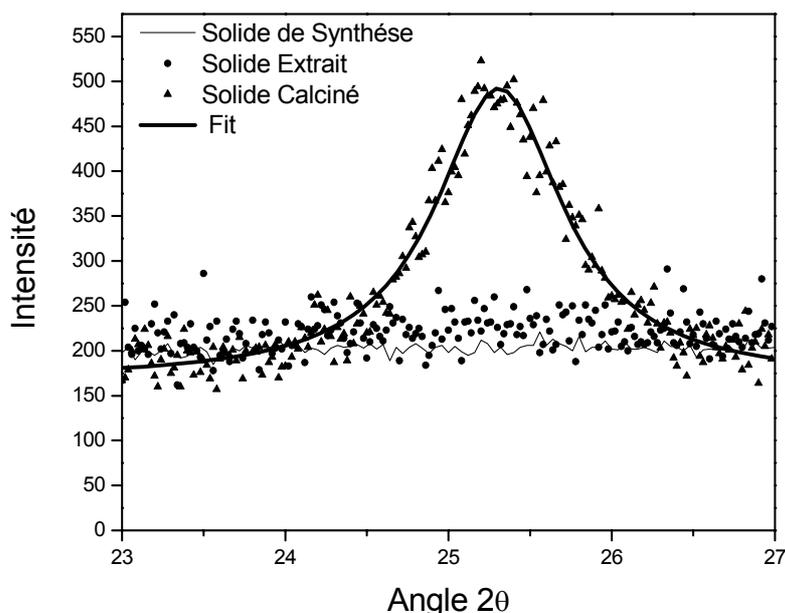
Les diffractogrammes présentés sur la Figure 3-5 montrent l'évolution structurale que subit le solide lors de la libération de la porosité. Le solide de synthèse présente un pic centré à 2,33° ce qui donne un  $d$  de 3,8 nm. Si ce pic est la raie 100 d'un arrangement hexagonal, la raie 110 et la raie 200 devraient se trouver respectivement à 4,03° et 4,66° en  $2\theta$ . En effet, nous pouvons distinguer des épaulements aux alentours de 4° et 4,6° qui nous confirment l'existence d'un arrangement hexagonal. Pour le solide calciné, aucun pic n'est décelable en DRX aux petits angles. Le solide extrait présente un pic décalé vers les plus grandes distances (vers 70 Å) par rapport à celui du solide de synthèse.

### 3.1.3.2 Diffraction des rayons X aux grands angles

Dans ces types de synthèse, nous remarquons certaines caractéristiques constantes d'un point de vue structural (analyse DRX Figure 3-6) :

- Pour tous les solides de synthèse, nous ne détectons pas en DRX aux grands angles de phase cristalline de l'oxyde de titane. Tous ces solides sont amorphes.
- Pour tous les solides calcinés, il apparaît en DRX aux grands angles les pics caractéristiques de la phase anatase de l'oxyde de titane.
- Pour tous les solides dont la libération de la porosité est effectuée par extraction, aucun pic caractéristique d'une phase cristalline de l'oxyde de titane n'apparaît en DRX aux grands angles. Ces solides sont également amorphes. Néanmoins, il arrive pour certaines synthèses « atrane » d'apercevoir un épaulement très large au niveau de l'angle de diffraction ( $2\theta = 25,31^\circ$ ) de la raie la plus intense (101) de la phase anatase de l'oxyde de titane.

Nous constatons que la calcination à 350°C pendant 5 jours des MTS à base d'oxyde de titane synthétisés selon la voie « atrane » entraîne la nucléation de cristallites d'anatase. Cette nucléation étant thermodynamiquement favorisée, elle se fera au détriment de la mésostructure amorphe existante. Ainsi, l'alternative de la libération de la porosité par extraction que nous avons développée permet d'éviter ce problème.



**Figure 3-6 : Diffractogrammes des Rayons X des MTS TiO<sub>2</sub> synthétisés par la voie « atrane » dans la gamme d'angle de la raie 101 de la phase anatase**

L'analyse du diffractogramme ci-dessus (Figure 3-6) montre qu'aucun pic caractéristique d'une phase cristalline de l'oxyde de titane n'est décelable pour les solides de synthèse et extraits. Pour le solide calciné, le pic centré sur la position 25,31° en 2θ est caractéristique de la raie (101) de la phase anatase. A première vue, les solides MTS formés par la voie « atrane » et ensuite calcinés, présentent des particules d'anatase de petite taille (nanocristallite). Si on applique la formule de Scherrer (Annexe D) en prenant  $2\theta = 25,31^\circ$  et  $FWHM = 0,9572^\circ(2\theta)$ , on obtient une taille de cristallite selon la direction (101) de 8,8 nm.

A la vue de la DRX aux grands et petits angles on constate qu'il y a une évolution de la mésostructure par une nucléation cristalline lorsqu'on retire l'agent structurant. Pourquoi notre solide de synthèse, lors de l'étape de libération de la porosité, subit-il de tels changements ?

### 3.1.3.3 Analyses élémentaires

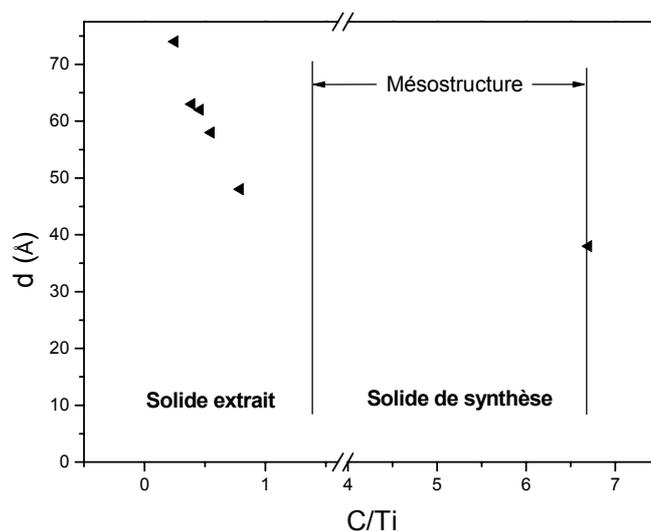
Nous avons vu précédemment que la DRX aux petits angles des solides dont l'agent structurant a été retiré par extraction, présente un pic. Il est difficile d'attribuer ce pic à une

mésophase étant donné qu'aucun second ordre n'est observable. L'analyse élémentaire des oxydes de titane poreux obtenus *via* la calcination et l'extraction présente des taux de carbone <0,5% en masse. Cependant, les MTS obtenus peuvent comporter jusqu'à 8% de carbone (3411) après extraction. Dans le Tableau 8 ci-dessous, est reportée en fonction de la distance caractéristique obtenue par DRX aux petits angles, la teneur en carbone des solides.

Type de solide	%C	%N	%Na	%Ti	d(Å)
Synthèse	37	2,3	1,5	22	38
Calciné	<0,2	<0,05	460 ppm	53	« 0 »
Extrait (3457)	0,5	<0,05	1,15	27,5	« 0 »
Extrait (3411)	7,8	0,38	0,15	39,6	48
Extrait (3419)	4,08	0,24	0,4	42,2	63
Extrait (3365)	6,16	0,33	630 ppm	45,2	58
Extrait (3425)	2,20	0,15	730 ppm	34,7	74
Extrait (3469)	4,65	0,3	230 ppm	40,6	62

**Tableau 8 : Analyse élémentaire et distance caractéristique (DRX) des oxydes de titane synthétisés par la voie « atrane »**

On constate que les solides contenant très peu de carbone dans le réseau inorganique (calciné et extrait 3457) ne présentent plus de pic en DRX et donc de mésosstructure. En revanche le pic de diffraction reste visible pour de plus fortes teneurs en carbone. En fonction de l'efficacité de l'extraction, un taux de carbone non négligeable reste présent dans la structure. Moins il y a de carbone dans le réseau de l'oxyde, plus le pic de diffraction se décale vers les grandes distances. Ce comportement est illustré sur la Figure 3-7 ci-dessous :



**Figure 3-7 : Distance caractéristique  $d$  (Å) en fonction du rapport  $C/Ti$  dans le matériau synthétisé par la voie atrane.**

Le solide de synthèse présente bien une mésophase mais cette structuration évolue lors de la libération de la porosité. Le solide final, qu'il soit extrait ou calciné ne présente plus la structure initiale. La présence de l'agent structurant est nécessaire au maintien de la

mésostructure. La mésostructure initiale peut être maintenue jusqu'à un rapport C/Ti  $\approx$  1,5, c'est à dire, si on ne retire pas plus de 75% du tensioactif de départ. 25% de tensioactif, soit 0,08 Tensioactif/Ti ou 1 Tensioactif/12 Ti suffisent à maintenir la mésostructure.

### 3.1.3.4 Analyses thermogravimétriques

Pour comprendre la perte de structuration, nous avons voulu estimer l'épaisseur moyenne des parois du solide de synthèse. Pour cela, nous avons appliqué le calcul géométrique présenté dans le Chapitre II §5.1. Par ATG, nous pouvons déterminer les taux d'organique et d'eau présents dans nos solides de synthèse. Cependant, avant de commenter l'ATG des solides de synthèse, il faut avoir à l'esprit que les analyses élémentaires des solides de synthèse montrent un rapport C/N molaire constant égal à 19. Ce rapport C/N = 19 est caractéristique du C<sub>16</sub>TMA utilisé. Il en est de même dans les MTS siliciques de type MCM-41 synthétisés avec du C<sub>16</sub>TMA. De ce fait, dans notre solide le carbone et l'azote proviennent seulement du tensioactif. La triéthanolamine n'est donc pas présente dans le solide de synthèse, étant soluble dans l'eau, elle a été éliminée lors du lavage. La seule perte de masse visible en ATG est donc due au tensioactif et à l'eau. L'ATG typique d'un solide synthétisé selon la voie « atrane » est représentée sur la Figure 3-8 ci-après :

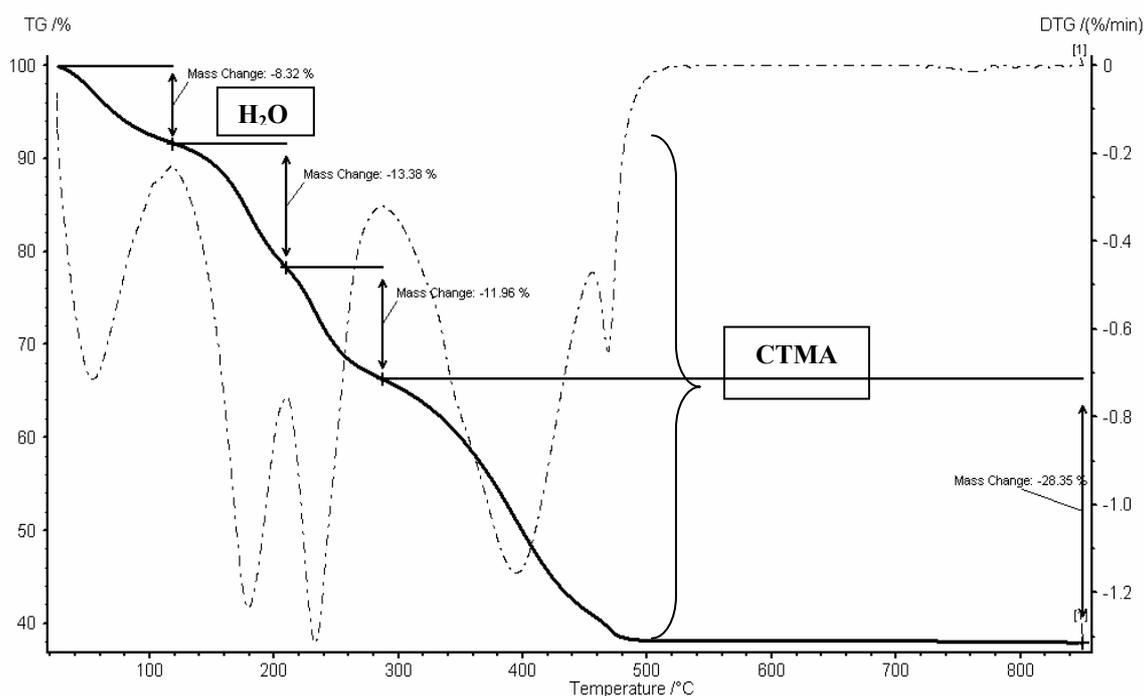


Figure 3-8 : ATG typique d'un solide synthétisé selon la voie « atrane ».

On constate sur la Figure 3-8 que la perte de masse a lieu jusqu'à 480°C. Si on regarde la Figure 3-9 comparant l'ATG d'un MCM-41 et celle d'un oxyde de titane synthétisé selon la voie atrane en présence de C<sub>16</sub>TMA, mis à part la différence de quantité de tensioactif utilisée, on constate que la fin de la perte de masse a lieu à 350°C pour le MCM-41. Pourquoi un même composé organique présente-t-il deux comportements différents vis à vis de sa



Les taux d'eau et de tensioactifs déterminés par ATG permettent de calculer le volume poreux théorique du matériau avant libération de la porosité ainsi que l'épaisseur des parois. Le volume poreux théorique correspond au volume occupé par le tensioactif et l'eau soit :

$$V = m_{CTMA}/0,77 + m_{H_2O} \text{ avec } d_{CTMA} = 0,77 \text{ g/cm}^3 \text{ et } d_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Ce calcul ramené à un gramme de solide, nous donne un volume poreux  $V_{\text{synth}} = 0,78 \text{ ml/g}$ . Compte tenu de la densité environ deux fois plus grande pour TiO<sub>2</sub> que pour SiO<sub>2</sub>, un volume de 0,78 ml/g pour la silice correspondrait à 0,40 ml/g pour TiO<sub>2</sub>. Dans notre cas, les oxydes de titane sont beaucoup plus poreux à cause de la faible épaisseur de parois, ce qui correspondrait à un volume poreux en silice de 1,6 ml/g !!

Les valeurs des différents paramètres nécessaires au calcul de l'épaisseur des parois et du diamètre des pores du solide de synthèse sont présentées dans le Tableau 9 ci-dessous :

$d_{100}$ (Å)	$a$ (Å) $=2d_{100}/\sqrt{3}$	$m_{\text{org/g}}$ TiO <sub>2</sub>	$m_{H_2O/g}$ TiO <sub>2</sub>	Param. Vide ( $\epsilon$ )	D (Å)	Epaisseur (Å)
38	43	0,537	0,083	0,75	39	5,6

**Tableau 9 : Valeurs des paramètres issus du calcul de l'épaisseur des parois**

$$\epsilon = \frac{m_{\text{ORG}}/0,77 + m_{H_2O}}{m_{\text{ORG}}/0,77 + m_{H_2O} + 1/\rho_{TiO_2}} \quad t = a - a\sqrt{\epsilon} \quad D = 1,05a\sqrt{\epsilon}$$

L'élongation d'une micelle cylindrique de tensioactif cationique de type CTMA comportant 16 atomes de carbone est calculable avec la relation suivante :  $D_{\text{max}} = 2(1,9 + 1,5 + 1,265n)$  avec  $n$  le nombre de carbones dans la chaîne. Pour le CTMA, le diamètre maximum de la micelle sera de 47 Å. Dans notre cas, le calcul nous donne une taille de pores  $D = 39 \text{ Å}$ . Cette taille n'est pas en accord avec celle qui peut être obtenue avec l'utilisation de C<sub>16</sub>TMA. Nous avons vu que le CTMA était plus fortement lié à TiO<sub>2</sub> qu'à la silice. Dans le cas de la silice, l'élongation des micelles est soumise au changement de charge de surface qui intervient en présence des précurseurs siliciques se condensant et passe par un intermédiaire où la micelle a son diamètre maximum. Dans le cas du titane les micelles ne s'allongent pas, donc il n'y a pas de changement de charge de surface. Les CTMA en très forte interaction avec le titane empêchent sa condensation. En tenant compte de la distance moyenne entre un atome de titane et un atome d'oxygène dans un réseau d'oxyde (~1,9 Å), une épaisseur de parois de l'ordre de 5,6 Å correspond à peu près à la taille d'une monocouche d'oxyde de titane. On comprend alors qu'avec une épaisseur de parois aussi faible, mis à part les phénomènes de cristallisation du TiO<sub>2</sub>, il sera difficile de conserver la mésostructure après avoir retiré l'agent structurant. C'est pourquoi pour les solides calcinés, plus aucun pic caractéristique d'une mésophase n'est observable en DRX.

La diffraction des rayons X aux petits angles, les analyses élémentaires et l'ATG nous permettent d'émettre les hypothèses suivantes :

- La voie « atrane » permet de synthétiser des MTS à base d'oxyde de titane présentant une mésostructure hexagonale distordue (phase vermiculaire).
- La stabilité de la mésophase est intimement liée à la teneur en organique du matériau.
- La faible épaisseur des parois de l'oxyde de titane mésostructuré et certainement le faible état de condensation du titane dû à la forte interaction avec les organiques ne permettent pas au matériau de conserver sa mésostructure après libération de la porosité.
- Lors de la libération de la porosité il y a une restructuration de l'oxyde de titane.

### 3.1.3.5 Microscopie électronique à transmission

Les micrographies effectuées avec le MET nous ont permis de voir quelles étaient la structure et la texture des oxydes de titane synthétisés par la voie atrane

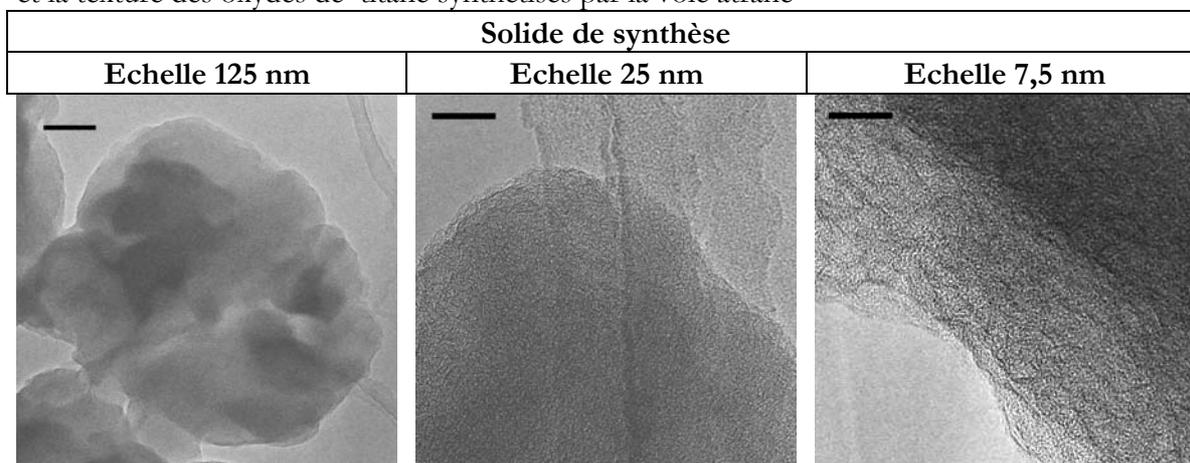


Figure 3-10 : *Clichés MET du MTS atrane de synthèse.*

La texture des solides de synthèse (Figure 3-10) est uniforme et ne présente pas de porosité. Le matériau est constitué de grains d'une taille moyenne de 1,2 µm. Cependant on aperçoit dans certains domaines la formation de la mésophase et des pores de 40 Å environ.

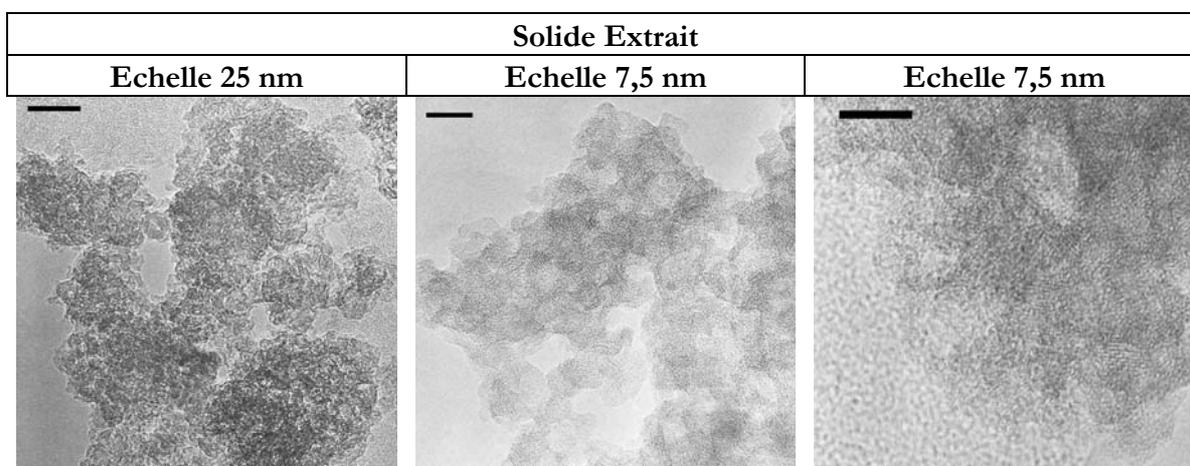


Figure 3-11 : *Clichés MET du MTS atrane extrait.*

Les images (Figure 3-11) montrent clairement les mésopores. On constate qu'il y a de très petits domaines présentant des cristallites d'anatase de 5 nm à travers les mésopores. La formation des nanocristallites d'anatase n'est visible que pour des solides présentant un faible taux d'organique après libération de la porosité.

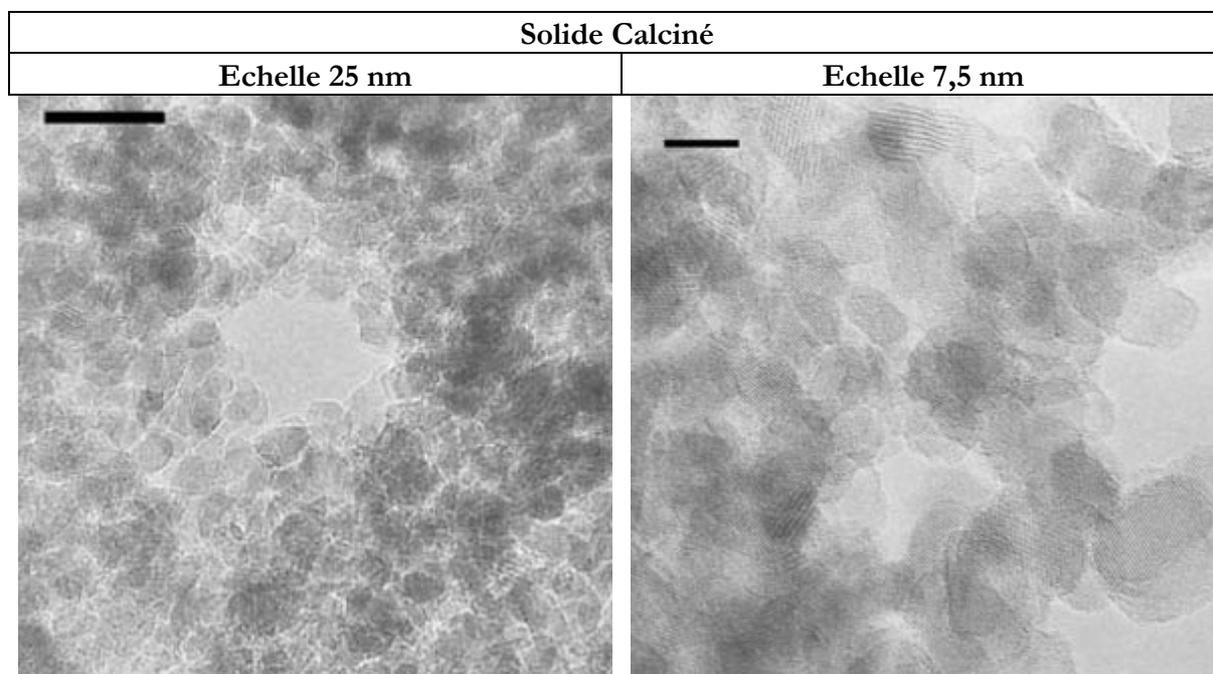


Figure 3-12 : Clichés MET du MTS atrane calciné.

L'oxyde de titane calciné présente une porosité inter-particulaire (Figure 3-12). On ne voit plus de phase dense comme dans le solide de synthèse ou extrait. Tout le matériau est restructuré en petites particules d'anatase. Les nanocristaux d'anatase sont très bien définis. Les traits parallèles observables sur la micrographie avec une échelle de 7,5 nm sont dus au plan 101 de la phase anatase. La distance entre deux traits mesurée sur la photo est égale à 3,8 Å environ. La distance  $d$  caractéristique correspondant au plan 101 de la phase anatase de l'oxyde de titane est de 3,51 Å en théorie. Ces nanocristaux d'anatase présentent une taille de particules de 9 nm en moyenne. Cette taille de particule est en accord avec la taille de particules estimée par la formule de Scherrer à partir de la diffraction des rayons X aux grands angles.

Type de solide	Taille des sphères 6/Sp (nm)	Taille des particules (MET)	T <sub>101</sub> (Scherrer) (nm)
Synthèse	Non Def	1,2 µm	Pas d'anatase
Extrait	3,4	5,0 nm	« 5,0 »
Calciné	10,0	9,0 nm	8,6
Extrait Calciné	10,8	8,2 nm	8,7

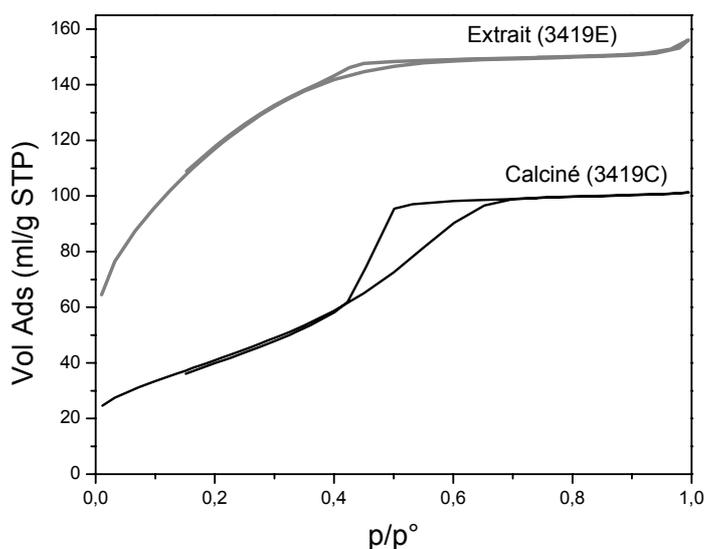
Tableau 10 : Caractérisation des particules des solides synthétisés par la voie atrane.

Les données représentées dans le Tableau 10 ci-dessus montrent que la détermination de la taille des particules à partir de la diffraction des rayons X, est en accord avec la détermination

graphique de la taille moyenne des particules à partir de mesures effectuées sur les clichés de MET. La taille des particules estimée comme des sphères à partir de la méthode  $6/S_p$  est donnée ici à titre indicatif mais peut nous renseigner sur l'homogénéité de taille et de forme des particules. Cette méthode de calcul est théoriquement justifiée pour des particules sphériques comportant le même nombre de voisins et est en assez bon accord pour les matériaux calcinés quand la phase anatase est présente.

### 3.1.3.6 Analyses de volumétrie

Quelle que soit la voie de synthèse atrane N°1 ou N°2, les isothermes obtenues sont de même type. La synthèse de MTS par la voie atrane engendre l'apparition d'une légère hystérésis (Figure 3-13). Cependant cette hystérésis se trouve à des pressions relatives aux alentours de  $p/p^\circ = 0,43$ . Comme il a été expliqué dans le paragraphe 2 du chapitre II, la désorption qui intervient à cette pression est automatique pour l'azote. Ces types d'isotherme sont difficiles à interpréter car leur distribution de taille de pore est très large, de l'ordre de 10-40 Å. Ceci est dû à la restructuration du solide lors de la libération de la porosité. L'isotherme du solide calciné est de type IV avec des tailles de pores supérieures de 40-60 Å dues à la formation d'une porosité interparticulaire lors de la restructuration en particule d'anatase.



**Figure 3-13 : Isothermes des solides extraits et calcinés synthétisés par la voie atrane**

Afin d'améliorer cette voie de synthèse pour augmenter la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores, nous allons étudier la texture des matériaux obtenus en faisant varier 3 paramètres lors de la synthèse (Voie atrane N°2) :

- Mode d'introduction de l'eau : le titanatrane est introduit dans un mélange contenant déjà l'eau, le tensioactif, la soude et la triéthanolamine.
- Le temps de synthèse.
- La présence ou non de triéthanolamine en excès.

Nom	Voie	Temps (hrs)	Type	V <sub>p</sub> (ml/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)	4V/S	C <sub>BET</sub>	MET (nm)	Sherrer (nm)	Phase
3365E	1	48	“ IV ”	0,21	“ 368 ”	10-40	2,7	57			
3411E	2	48	“ IV ”	0,46	“ 585 ”	10-40	3,7	31			
3419E	2	96	“ IV ”	0,23	“ 434 ”	10-40	2,5	61			
3425E	2	48 (sans TEA)	“ IV ”	0,23	“ 450 ”	10-40	2,4	82	5,0	5,0	Ant
3365C	1	48	“ IV ”	0,36	“ 588 ”	10-40	2,9	50			
3737C	2	48	IV	0,33	426	44	3,7	64			
3457EC	2	48	IV	0,22	142	60	7,3	60	8,2	8,7	Ant
3585C	2	60	IV	0,26	255	57	4,8	94			
3419C	2	96	IV	0,16	151	45	4,1	58	9,0	8,6	Ant
3425C	2	48 (sans TEA)	IV	0,14	145	46	4,8	56	10,5		Ant

Tableau 11 : *Données volumétriques des MTS synthétisés par la voie atrane.*

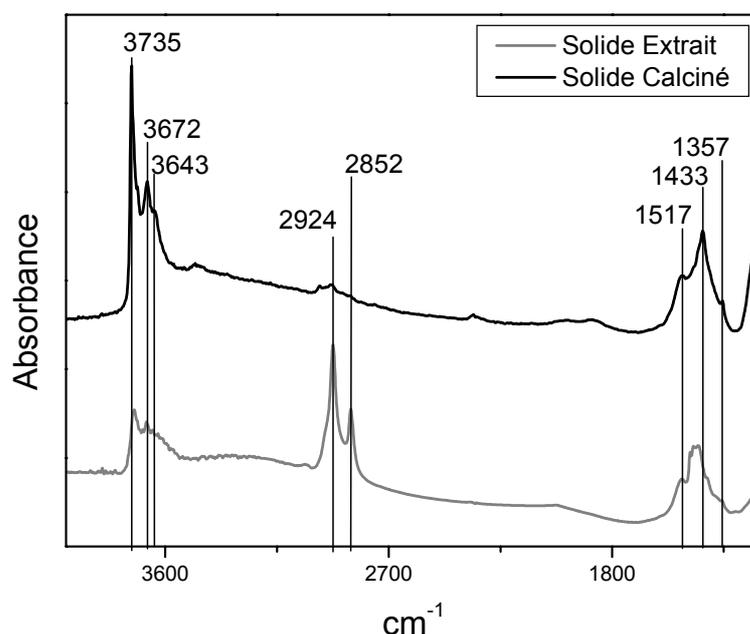
Tous ces changements de mode de synthèse conduisent aux mêmes résultats (Tableau 11). Il est très difficile de contrôler les synthèses de type atrane du fait de la trop grande restructuration qui a lieu lors de la libération de la porosité. Les analyses de volumétrie des solides extraits montrent une texture poreuse plus proche des micropores que des mésopores avec une taille des pores entre 10-40 Å, une surface spécifique équivalente entre 368 et 585 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux entre 0,21 et 0,46 ml/g. Les solides calcinés présentent une mésoporosité inter-particulaire avec des tailles de pores de 45 à 60 Å, des surfaces spécifiques de 142 à 400 m<sup>2</sup>/g et des volumes poreux de 0,14 à 0,36 ml/g. Cela montre une faible reproductibilité de ces synthèses due à une trop forte restructuration lors de la libération de la porosité. Les surfaces spécifiques maximales atteintes pour les solides calcinés présentant un faible taux de carbone et une porosité bien définie sont autour de 250 m<sup>2</sup>/g. L'augmentation du temps d'agitation est un facteur défavorable à l'obtention d'une surface spécifique plus élevée.

### 3.1.3.7 Analyses infrarouges

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous ont permis de confirmer ou d'infirmer la présence de molécules organiques dans les solides ayant subi une libération de la porosité. Les spectres infrarouges présentés dans la Figure 3-14 montrent une première différence entre le solide extrait et calciné aux alentours de 2900 cm<sup>-1</sup>. Le massif présent pour le solide extrait avec deux pics principaux à 2924 et 2852 cm<sup>-1</sup> est quasiment inexistant pour le solide calciné. Ces bandes sont attribuables à l'élongation antisymétrique et symétrique de la liaison C-H du tensioactif restant dans la structure. Il ne reste pratiquement plus de CTMA sur le solide calciné (0,3% C) alors que 4 -7% C donnent des pics importants en infrarouge. Le massif aux alentours de 1433 cm<sup>-1</sup> est présent dans les deux solides. Ces bandes pourraient être attribuées aux cisaillements des CH<sub>2</sub>. En théorie les bandes de cisaillement ( $\delta$ ) sont moins intenses que celles d'élongation ( $\nu$ ). Comme le solide calciné ne présente quasiment aucune bande d'élongation des CH<sub>2</sub> du tensioactif, les bandes d'absorption dues aux cisaillements ne devraient pas se voir. Ces bandes à 1433 cm<sup>-1</sup> sont présentes dans les deux solides et sont attribuables à la présence de nitrate. En effet les bandes correspondent à celles identifiées pour l'oxyde de titane précipité en présence d'HNO<sub>3</sub> (Figure 2-9). Ces nitrates sont certainement dus à la décomposition des ammoniums quaternaires en forte interaction avec le titane comme le montrent les décalages importants de certaines bandes par rapport à celles exposées pour les Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [4, 5] (Tableau 12).

	Pour Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [4, 5]	Pour le MTS TiO <sub>2</sub> atrane
Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1384 cm <sup>-1</sup>	1433 cm <sup>-1</sup>
Nitrato Anti. (-ONO <sub>2</sub> ) ou Ti-O-N	1500 cm <sup>-1</sup>	1517 cm <sup>-1</sup>
Nitrato Sym. (-ONO <sub>2</sub> )	1319 cm <sup>-1</sup>	1357 cm <sup>-1</sup>

Tableau 12 : Attribution des bandes d'adsorption en infrarouge pour TiO<sub>2</sub> atrane.



**Figure 3-14 : Spectres FTIR à 250°C des MTS  $\text{TiO}_2$  calcinés et extraits, synthétisés selon la voie atrane.**

De plus, le massif du solide extrait comporte des épaulements n'existant pas dans le solide calciné à  $1417\text{ cm}^{-1}$ ,  $1472\text{ cm}^{-1}$  et  $1486\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux déformations  $\delta(-\text{CH}_2-)$  et  $\delta(-\text{CH}_3)$ . Le massif aux alentours des  $3700\text{ cm}^{-1}$  (vibrations  $\nu\text{OH}$ ) présente les mêmes raies pour le solide calciné ou extrait mais avec une plus grande intensité pour le solide calciné. Il semble qu'il y ait plus d'hydroxyles sur le solide calciné. On constate cependant un léger décalage au niveau des bandes d'adsorption. Le solide calciné présente trois bandes caractéristiques à  $3735$ ,  $3672$  et  $3643\text{ cm}^{-1}$  avec de légers épaulements à  $3712\text{ cm}^{-1}$  et pour le solide extrait ces trois bandes se trouvent à  $3726$  et  $3675$  et  $3651\text{ cm}^{-1}$  à peu près comme pour l'oxyde de titane P25 ( $3725$ ,  $3670$ ,  $3638\text{ cm}^{-1}$ ) alors que pour la phase amorphe on a des pics à  $3725$ ,  $3680$   $3660\text{ cm}^{-1}$ . On a donc une confirmation de la présence d'un état de surface correspondant à de l'anatase.

### 3.1.4 Conclusion

La synthèse de MTS au titane par la voie atrane permet de structurer des oxydes de titane mésoporeux et pourrait donner des matériaux de 40 Å de taille de pore et de 0,78 ml/g de volume poreux avec des tailles de particule de 1,2 µm en synthèse. L'extraction des tensioactifs déstructure le matériau et engendre la formation d'un matériau présentant des tailles de pore de 10 à 40 Å et une surface spécifique équivalente élevée. La calcination conduit à l'obtention de nanoparticules de 8 à 10 nm avec des surfaces de 150 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,22 ml/g présentant une porosité inter-particulaire de 60 Å.

En définitive cette voie de synthèse permet de mésostructurer l'oxyde de titane. Cette mésostructure est présente tant que le tensioactif n'est pas retiré de la structure. La faible épaisseur des parois du matériau provenant d'une interaction forte entre agent structurant et le titane, empêchant la condensation complète de l'oxyde, couplée à la forte tendance de l'oxyde de titane à cristalliser, font qu'il y a un changement radical de structure, donc de texture lors de la libération de la porosité.

## 3.2 Synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence de (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>x</sub> et BCS

Cette voie de synthèse est basée sur l'utilisation d'un tensioactif non-ionique de type (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>x</sub> en présence d'un éther de glycol. Ce tensioactif est un enchaînement de x chaînes d'oxyde d'éthylène, de y chaînes d'oxyde de propylène et x chaînes d'oxyde d'éthylène. Le tensioactif utilisé est du Pluronic 123 de BASF dans lequel x=70 et y=30. Ce tensioactif a été acheté chez Aldrich. L'éther de glycol utilisé est du 2-butoxyethanol ou ButylCelloSolve (produit toxique tératogène et fœtotoxique). Dans la suite de l'étude le tensioactif sera nommé P123 et l'éther de glycol BCS.

L'utilisation de tensioactif non ionique pour la structuration de l'oxyde de titane, permettrait lors du processus d'autoassemblage de faire intervenir des interactions de type liaisons H avec l'agent structurant. De plus ce tensioactif ne possède pas d'azote dans sa structure. Ce type d'interaction étant plus faible que celles intervenant avec des tensioactifs cationiques, l'étape de libération de la porosité devrait se faire plus facilement.

De plus il est connu depuis l'apparition des MTS siliciques de type SBA-15 que ce type de tensioactif augmente le diamètre de son domaine hydrophobe (chaînes oxyde de polypropylène) en fonction de la température [14]. De ce fait, il est possible de contrôler la porosité des matériaux synthétisés avec ce tensioactif.

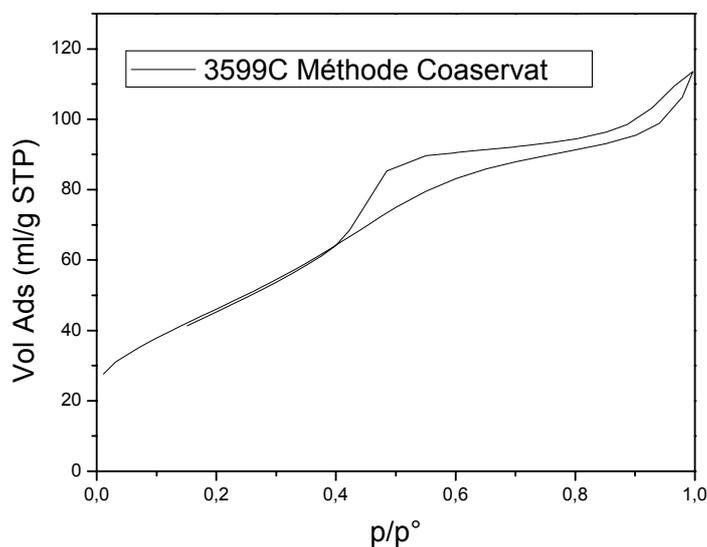
### 3.2.1 Origine du mode de synthèse de TiO<sub>2</sub> en présence de BCS

Le mode de synthèse utilisé, nous a été inspiré du mode de synthèse des « coaservats » de silice effectué au laboratoire (DEA Eric Baudret 2000). Dans cette synthèse le précurseur inorganique (alcoxyde de silice TEOS) est mis en présence d'un solvant de type butoxyéthanol (BCS) et d'eau, ainsi qu'une certaine quantité d'amine servant de catalyseur. Cette synthèse permet de former de la silice mésoporeuse par une réaction Sol-Gel. L'originalité de cette préparation se base sur l'utilisation d'une molécule non tensioactive (BCS) pour la formation d'une mésophase mixte silice-organique. Le BCS, l'eau et l'éthanol issu de l'hydrolyse de l'alcoxyde sont miscibles en toutes proportions. Initialement, le BCS est seulement connu pour l'extension du domaine de formation de microémulsion eau/huile en présence de tensioactifs ioniques [15]. De plus la dégradation thermique du BCS restant dans le solide pose moins de problèmes environnementaux que la dégradation des agents structurants azotés. Nous avons, dans un premier temps, remplacé en gardant les proportions originales, le précurseur silicique par du Ti(Oi-Pr)<sub>4</sub>. La méthode de synthèse est résumée dans le tableau ci-après où sont donnés les rapports molaires :

Ti(Oi-Pr) <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	BCS
1	0,04	17	5,2
24H sans agitation, Filtration, Lavage à l'eau, Etuve 80°C/24H Calcination sous Air à 350°C/6H			

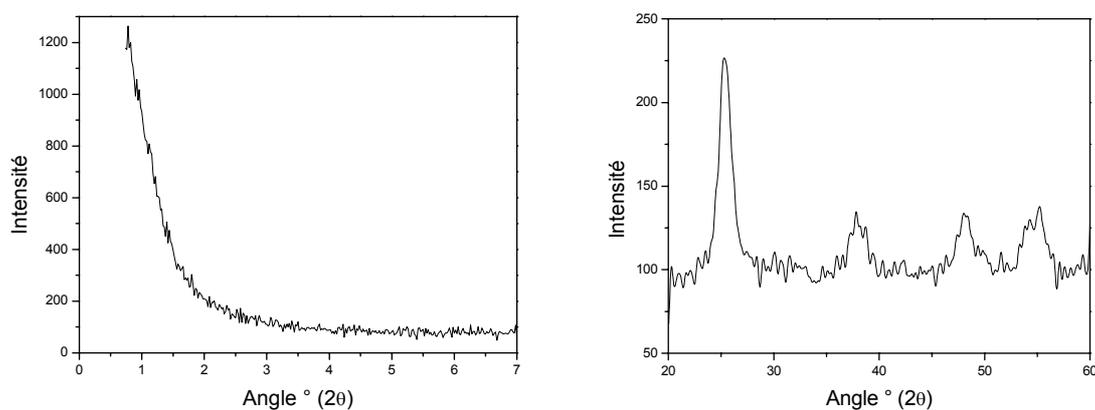
A la différence de la silice, cette méthode de synthèse en présence d'alcoxyde de titane ne conduit pas à la formation d'un gel mais d'un précipité.

L'isotherme de cet oxyde de titane calciné (Figure 3-15) présente une surface spécifique de  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  une distribution large de taille de pore autour de  $40 \text{ \AA}$  (de  $30$  à  $60 \text{ \AA}$ ) et un volume poreux très faible de  $0,14 \text{ ml/g}$ .



**Figure 3-15 : Isotherme de l'oxyde de titane calciné ( $\text{TiO}_2/\text{BCS}/\text{amine}$ ) (3599C).**

Aucun pic n'est décelable en diffraction des rayons X aux petits angles comme la plupart des oxydes de titane calcinés, il n'y a donc pas de mésophase. En DRX aux grands angles (Figure 3-16) la phase anatase est présente. La porosité de ce matériau est donc inter-particulaire. La formule de Scherrer appliquée sur la raie (101) de l'anatase nous donne une taille de cristallite de  $6 \text{ nm}$  (il en est de même en utilisant les autres raies).

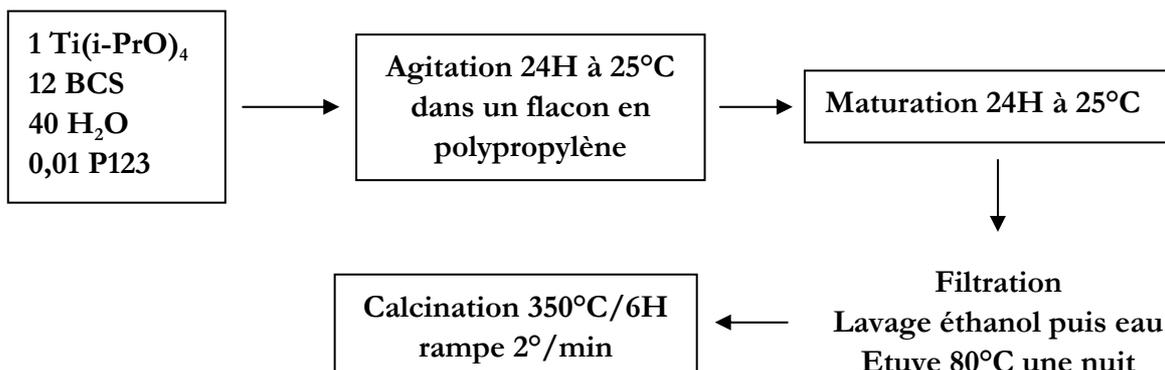


**Figure 3-16 : Diffractogramme des rayons X aux petits angles (à gauche) et aux grands angles (droite) de l'oxyde de titane synthétisé selon la méthode coaservat et calciné (3599C).**

### 3.2.2 Synthèse en utilisant (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>x</sub> (P123) avec du BCS

#### 3.2.2.1 Les différents processus de synthèse

Dans ce mode de synthèse, nous utiliserons du Ti(Oi-Pr)<sub>4</sub> comme précurseur, du P123 comme agent structurant, du BCS comme solvant et de l'eau. Le mode de synthèse suit le protocole suivant :



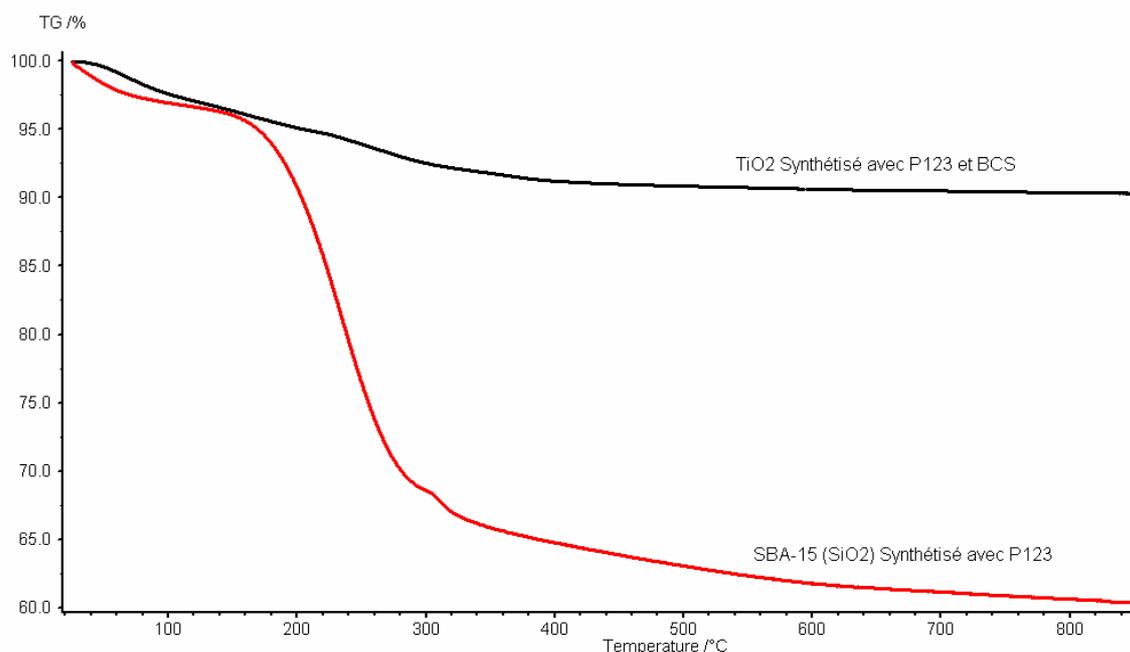
Ce mode de synthèse diffère de celui exposé plus haut par la présence de P123 à la place de l'amine. C'est pourquoi nous avons voulu connaître l'effet du BCS et du P123 sur la porosité de l'oxyde de titane formé. Nous avons effectué plusieurs synthèses selon le protocole décrit ci-dessus : une sans BCS, une sans P123, une avec BCS+P123 et une avec du EtOH+P123. A la suite de cette étude, nous avons changé plusieurs paramètres de synthèse :

- La température de maturation
- L'utilisation d'autoclave (milieu hermétique) pour l'étape de maturation
- Le mode d'introduction des réactifs. Dans la voie de synthèse initiale (voie P123 N°1) tous les réactifs étaient introduits en même temps. Dans la voie de synthèse modifiée (voie P123 N°2), nous allons mélanger séparément le P123 avec l'eau et le BCS avec l'isopropoxyde de titane afin que des micelles soient présentes dans le milieu et que le BCS puisse complexer l'alcoolate de titane.

Les résultats de ces modifications pour connaître l'effet du P123 et du BCS sur la texture sont présentés dans le paragraphe 3.2.2.5.

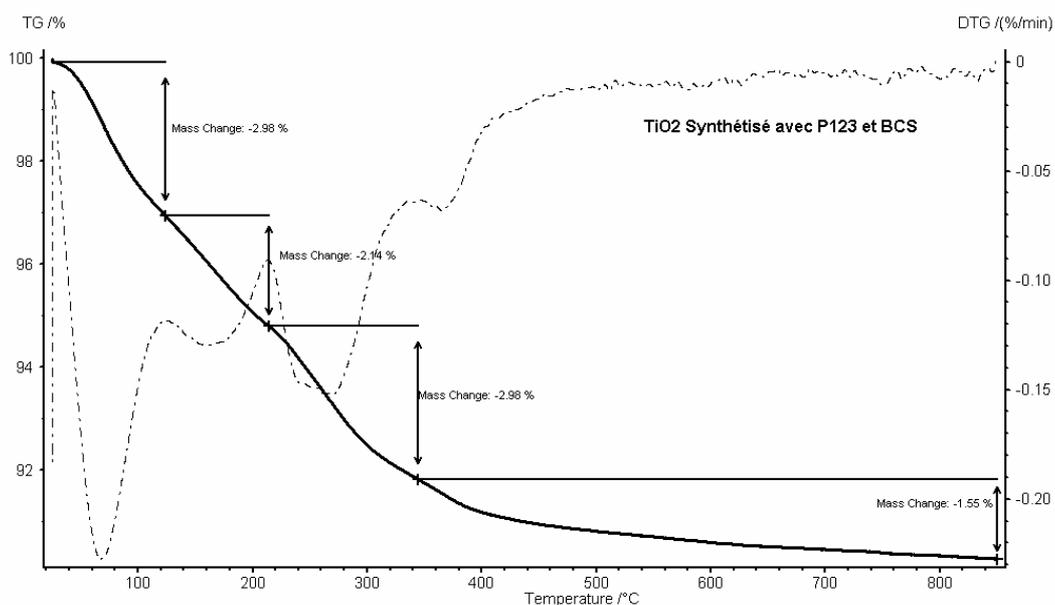
#### 3.2.2.2 Analyses thermogravimétriques et élémentaires

Pour un SBA-15, le rapport molaire P123/Si = 0,016 alors que pour le MTS de TiO<sub>2</sub> synthétisé selon la voie exposée ci-dessus le rapport molaire P123/Ti = 0,01. On constate qu'il n'y pas une grande différence sur la proportion agent structurant/inorganique. L'ATG des solides de synthèse (Figure 3-17) n'est pas en accord avec cette équivalence. Les analyses thermogravimétriques des oxydes de titane synthétisés en présence de BCS et P123 présentent une faible perte de masse en comparaison de celles d'un MTS silicique de type SBA-15 synthétisé avec le même agent structurant.



**Figure 3-17 : ATG comparative d'un MTS silicique et d'un MTS de  $\text{TiO}_2$  synthétisé en présence d'un agent structurant tri-bloc copolymère de type P123.**

Alors que le taux d'agent structurant est quasiment identique lors de la synthèse, les oxydes de titane et de silice formés après lavage et séchage à  $80^\circ\text{C}$  ne présentent plus le même taux de tensioactifs. Cependant la fin de la perte de masse a lieu à la même température ( $300\text{-}350^\circ\text{C}$ ). On constate que lors de l'étape de lavage, une grande partie des tensioactifs a été éliminée pour les MTS en  $\text{TiO}_2$ . A l'inverse de la voie atrane dans laquelle les tensioactifs cationiques sont fortement liés avec la partie inorganique, la voie P123+BCS présente de faibles interactions entre agent structurant et précurseur inorganique. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre premier, les interactions intervenant entre un tensioactif non-ionique et un alcoolate de titane sont de type liaisons hydrogène.



**Figure 3-18 : ATG d'un oxyde de titane de synthèse (voie P123+BCS).**

L'ATG de l'oxyde de titane de synthèse, présente plusieurs pertes de masse. La première est due à l'eau, et les suivantes aux organiques présents dans la structure. En tenant compte que la densité du P123 est  $d = 1,018 \text{ g/cm}^3$  nous pouvons calculer le volume poreux théorique de ces matériaux. Il en résulte un volume poreux inférieur à 0,10 ml/g alors qu'il est de 0,39 ml/g pour le SBA-15 silicique, ce qui devrait correspondre à un volume poreux de 0,20 ml/g pour l'équivalent titane à cause de la différence de densité des deux oxydes. Dans tous les cas, ce calcul n'est pas en accord avec les volumes poreux finaux des matériaux synthétisés avec du P123. Lors du lavage, une grande partie du tensioactif est évacuée que ce soit pour TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>. Cependant, avec la silice, les chaînes PEO restent bloquées dans la structure, ce qui explique la plus grande rétention de P123 pour le SBA-15 et la présence de microporosité [14].

Les analyses élémentaires des solides calcinés à 350°C/6 h montrent un pourcentage massique de titane égal à 52%. Le taux de carbone résiduel est inférieur à 0,1%. L'étape de calcination engendre la formation d'un oxyde de titane pur.

### 3.2.2.3 Diffraction des rayons X

Les analyses de structure des matériaux obtenus quelle que soit la voie de synthèse utilisée présentent une constante. En diffraction des rayons X aux grands angles nous nous apercevons que la phase anatase de l'oxyde de titane est toujours présente et cela quelle que soit la température de synthèse. Cela signifie que l'utilisation de P123 et de BCS pour la synthèse d'oxyde de titane permet d'obtenir de l'anatase uniquement et cela avant même l'étape de calcination. Bien entendu, une augmentation de la température de calcination, même effectuée en dessous de la température de transition de phase de l'anatase (375°C), entraîne une augmentation de la taille des cristallites. Cette augmentation de la taille des cristallites est rendue évidente par l'affinement des pics de diffraction Figure 3-19. On peut ainsi, grâce à la formule de Scherrer, rendre compte de cette augmentation (Tableau 13).

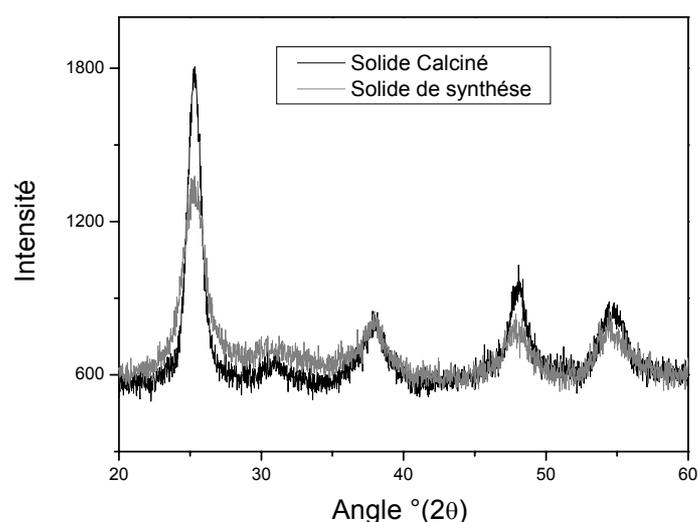


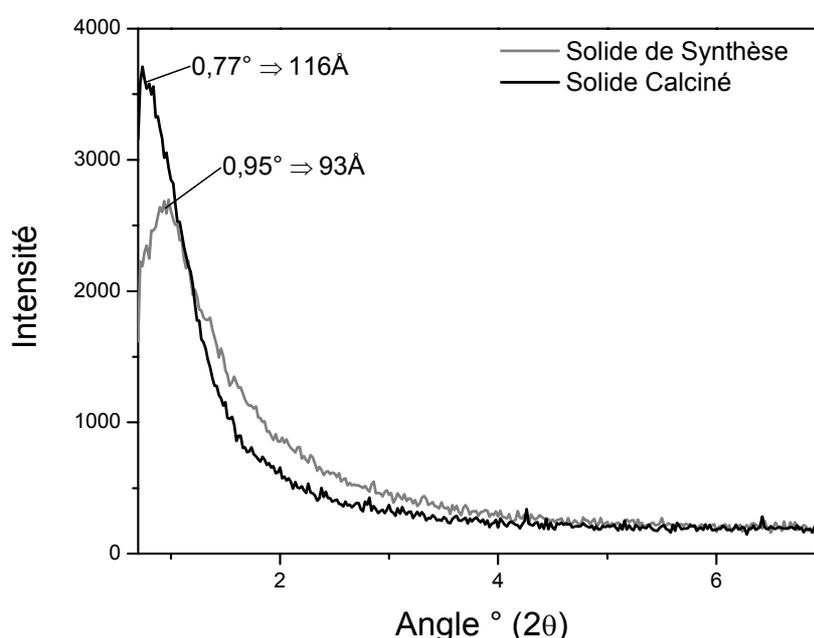
Figure 3-19 : *Diffractogramme des rayons X typique des solides de synthèse et calcinés synthétisés en présence de BCS et P123.*

En exploitant les diffractogrammes présentés Figure 3-19, nous en déduisons les largeurs à mi-hauteur de la raie la plus intense (101) centrée à 25,3° (2 $\theta$ ).

Type de Solide	FWHM °(2 $\theta$ )	T <sub>101</sub> (nm)
Solide de synthèse (3500)	1,7974	4,5
Solide calciné (3500C)	1,1381	7,1

**Tableau 13 : Largeur de raie à mi-hauteur pour TiO<sub>2</sub> calciné synthétisé en présence de BCS et P123.**

La diffraction des rayons X aux petits angles donne un pic pour le solide de synthèse mais ce pic se décale vers les grandes distances lors de la calcination (Figure 3-20).



**Figure 3-20 : Diffractogramme des rayons X aux petits angles typique des solides de synthèse et calcinés synthétisés en présence de BCS et P123 en autoclave.**

Cette distance caractéristique n'est pas attribuable à une mésostructure. Elle doit être caractéristique d'une distance de corrélation entre centres de particules identiques. En DRX aux petits angles, si le pic de diffraction peut être attribué à une distance de corrélation entre particules, il est normal que le pic du solide calciné se déplace vers les grandes distances donc les petits angles puisque les particules grossissent durant la calcination. Cependant on constate une curiosité. D'après certaines publications [16,17], la distance caractéristique du pic de corrélation observable en DRX aux petits angles correspondrait au double de la distance de corrélation entre deux centres de particules. Dans l'hypothèse de particules uniformes, cette distance  $d$  serait donc le double du diamètre moyen des particules. Dans le tableau ci-dessous sont présentées la taille des particules obtenues par la formule de Scherrer et la distance caractéristique  $d$  déduites de la DRX aux petits angles.

Nom	Voie N°	Temp (°C)	Taille si sphères (nm)	d <sub>DRX</sub> (nm)	T <sub>101</sub> (Scherrer) (nm)
3580	1	80	Non Def	9,0	4,6
3580C	1	80	7,7	Non Def	5,7
3581	1	130	Non Def	9,3	4,8
3581C	2	130	8,4	Non Def	5,8
4097C	2	80	7,6	Non Def	5,5
4097	2	80	Non Def	Non Def	4,5
4098C	2	130	7,8	Non Def	6,0
4098	2	130	Non Def	Non Def	5,5

**Tableau 14 : Données issues de la DRX aux petits et grands angles pour les solides synthétisés avec P123 et BCS en autoclave.**

Il est étrange de remarquer que pour les solides de synthèse présentant un pic en DRX aux petits angles, la distance caractéristique  $d$  est environ égale au double de la distance calculée par la formule de Scherrer.

L'utilisation de P123 comme agent structurant en présence de BCS ne permet pas la formation d'une mésophase. En effet lors de la synthèse et cela quelles que soient les conditions, l'oxyde de titane cristallise sous la forme anatase.

La forme, la taille et la dispersion des nanocristaux d'oxyde de titane formés ont été définies par des analyses MET.

#### 3.2.2.4 Microscopie électronique à transmission

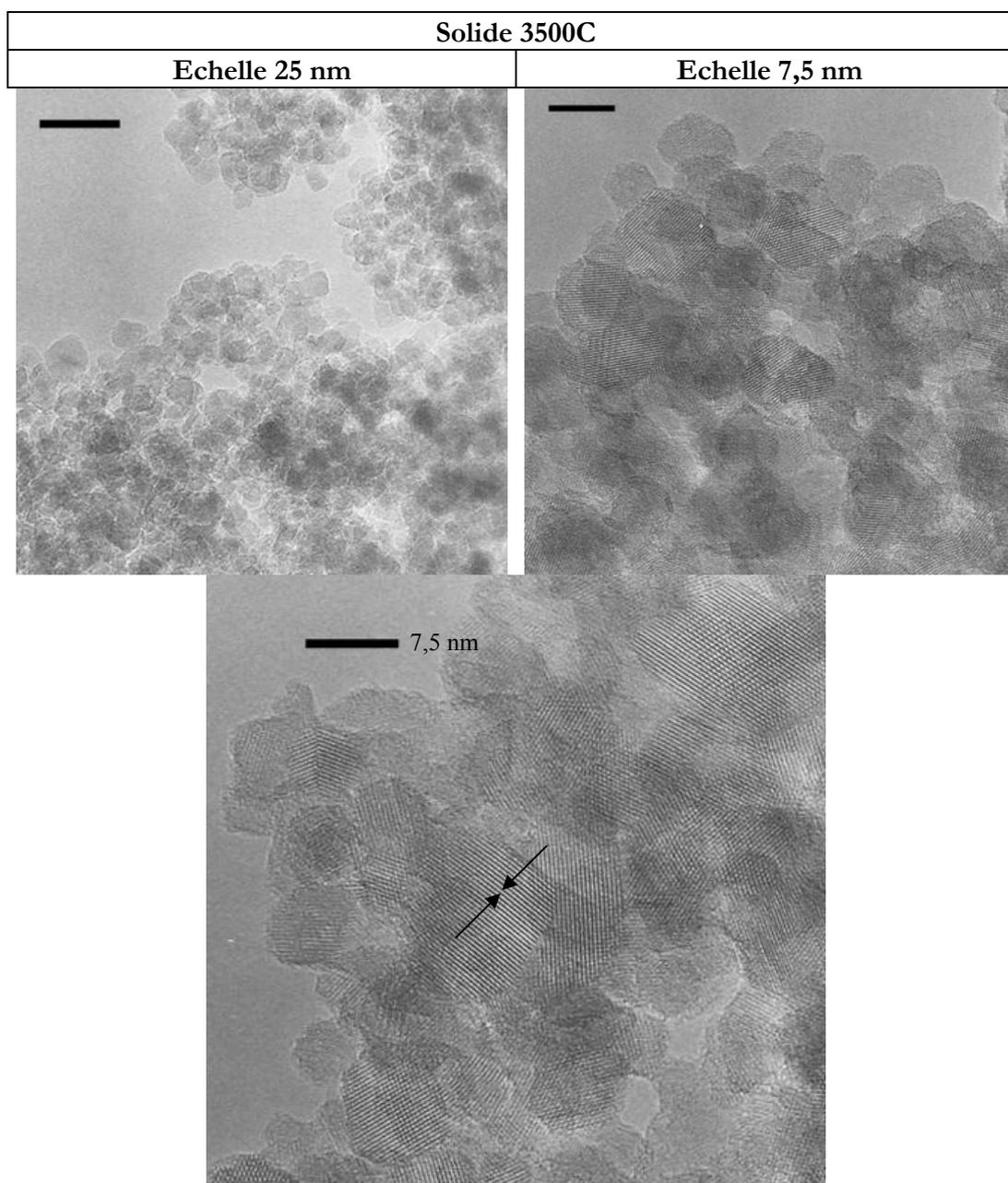
Les micrographies de MET de tous les solides synthétisés en présence de P123 et BCS présentent des nanocristaux très bien définis de la phase anatase de l'oxyde de titane. L'agrégation entre particules, définit une porosité inter-grains constante. Les données relatives à la détermination de la taille des particules sont représentées dans le Tableau 15 ci-dessous :

Nom	Voie	Température de maturation (°C)	Taille des particules (MET) (nm)	Taille des particules (Scherrer) (nm)
3500C	1	80	10,5	7,1
3501C	1	100	9,0	6,5
3505C	1	130	7,5	5,1
3504C	2	80	10,6	7,1

**Tableau 15 : Données sur la taille des nanocristaux synthétisés en présence de P123 et BCS.**

La détermination de la taille des particules par la MET s'écarte des valeurs trouvées par la formule de Scherrer. Cet écart est tout à fait compréhensible étant donné que pour le MET la détermination de la tailles des particules se fait par mesure directe avec une règle sur les

photos. Malgré de nombreuses mesures effectuées pour arriver à une taille moyenne, la taille des particules présentée dans le Tableau 15 reste significative des particules les plus grosses.



**Figure 3-21 : Micrographie de  $\text{TiO}_2$  synthétisé en présence de BCS+P123 calciné.**

Sur la Figure 3-21 ci-dessus, la distance entre les flèches correspond à la distance caractéristique  $d$  des plans (101) de la phase anatase de l'oxyde de titane. On constate que les oxydes de titane formés se présentent sous la forme de nanocristaux sphériques dont la taille varie de 5 à 10 nm selon le mode de synthèse utilisé. On constate également que l'étape de maturation permet, en augmentant la température, d'obtenir des nanocristaux plus petits de 10 nm pour une température de  $80^\circ\text{C}$  et de 7 nm pour une température de  $130^\circ\text{C}$ . Il y a une relation évidente entre la taille des nanocristaux formés et la température de maturation. En

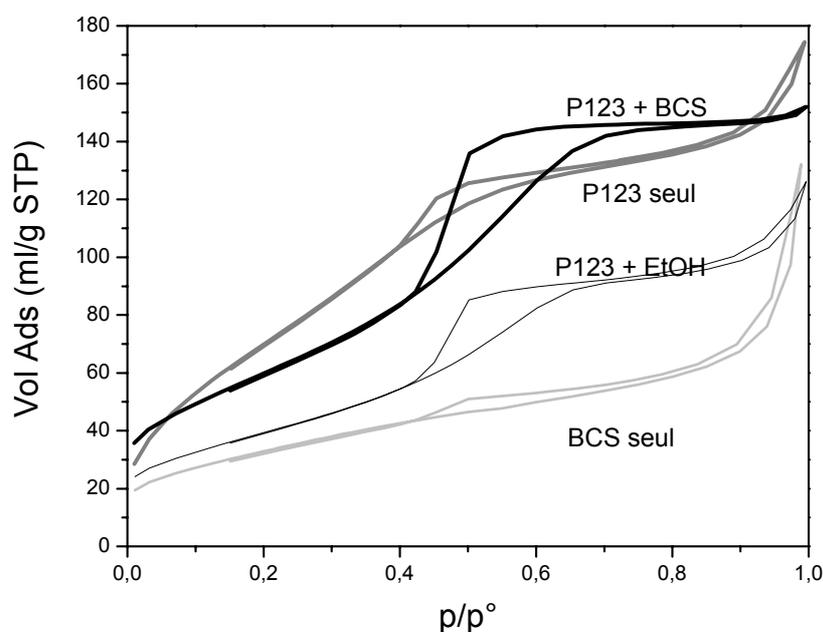
théorie, une augmentation de température devrait entraîner le grossissement des cristaux par frittage. Dans notre cas, l'utilisation simultanée de P123 et de BCS conduit au phénomène inverse. L'augmentation du volume du tensioactif avec la température doit être responsable de cette inhibition de croissance cristalline.

### 3.2.2.5 Influence du P123 et du BCS sur la porosité (Volumétrie)

Pour comprendre l'influence du P123 et du BCS sur la porosité, la surface spécifique et le volume poreux des oxydes de titane formés par cette voie de synthèse (voie P123 N°1) nous avons effectué plusieurs synthèses à 25°C :

- Synthèse en présence de P123 et BCS
- Synthèse en présence de BCS seulement
- Synthèse en présence de P123 seulement
- Synthèse en présence de P123 et EtOH

Les analyses volumétriques des solides sont représentées dans la Figure 3-22 :



**Figure 3-22 : Isothermes d'adsorption/désorption des solides calcinés synthétisés sans BCS, sans P123 et avec BCS et P123.**

Les oxydes de titane synthétisés en présence de BCS seul présentent très peu de volume poreux. Par contre l'ajout de P123 dans la synthèse permet d'augmenter le volume poreux et d'organiser la porosité. La présence simultanée de BCS et de P123 permet de structurer un oxyde de titane de 220 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique avec une porosité régulière de 48 Å de diamètre. Si on remplace le BCS par de l'éthanol dans la synthèse le volume poreux diminue. On constate un effet du BCS par rapport à l'éthanol par l'augmentation du volume poreux dû à une différence de cinétique de condensation par l'échange de ligand de l'alcoolate. Les différentes données de volumétrie sont présentées dans le Tableau 16 ci-dessous :

Type de Solide	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	Taille des pores (Å)	C <sub>BET</sub>
Sans BCS (3511C)	« 276 »	0,20	20-44	28
Sans P123 (3598C)	121	0,10	Non définie	66
Avec P123 + BCS (3462C)	220	0,23	48	65
Avec P123 + EtOH (3640C)	144	0,15	48	70

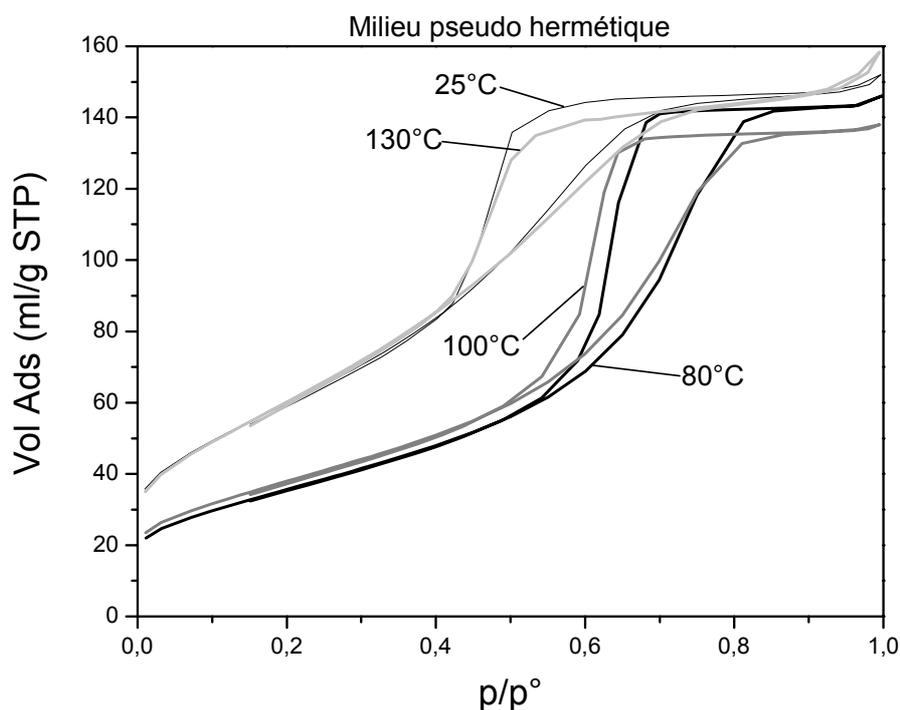
**Tableau 16 : Données volumétriques des oxydes de titane synthétisés avec BCS+P123, sans BCS et sans P123 et avec EtOH+P123.**

L'utilisation du P123 en présence d'un solvant (EtOH ou BCS) à température ambiante permet d'obtenir des pores de 48 Å de diamètre. Si aucun solvant n'est présent la taille des pores est inférieure et s'étend sur un large domaine (10-40 Å). La présence simultanée de P123 et de BCS est indispensable à l'obtention d'une porosité régulière inter-particulaire et d'une surface spécifique élevée.

Nous avons vu en MET que la porosité était une porosité inter-particulaire et qu'il y a un effet de la température sur la porosité. Lors de la phase de maturation, nous avons fait subir au mélange de synthèse un traitement en température. Cette étape de maturation peut se faire soit en autoclave, soit en milieu pseudo-hermétique (flacon en polypropylène dans un bain d'huile)

#### En milieu pseudo hermétique

Le milieu nommé pseudo hermétique utilise un flacon en polypropylène avec bouchon à vis comme récipient de synthèse. Les analyses volumétriques d'adsorption/désorption d'azote à 77K (Figure 3-23) montrent l'augmentation de la taille des pores avec l'augmentation de la température de maturation comme pour les SBA-15. En augmentant la température de maturation de 25 à 80°C, le diamètre moyen des pores passe de 48 à 72 Å puis à 66 Å pour une température de maturation de 100°C. Cette diminution du diamètre est sûrement due à une évaporation du solvant. L'augmentation de la température lors de l'étape de maturation engendre une diminution de la surface spécifique. A 80°C et à 100°C les surfaces spécifiques des solides sont respectivement de 130 m<sup>2</sup>/g et de 138 m<sup>2</sup>/g alors qu'elles étaient de 220 m<sup>2</sup>/g pour les solides synthétisés à température ambiante. On constate que le solide synthétisé à 130°C est quasiment identique à celui synthétisé à 25°C.



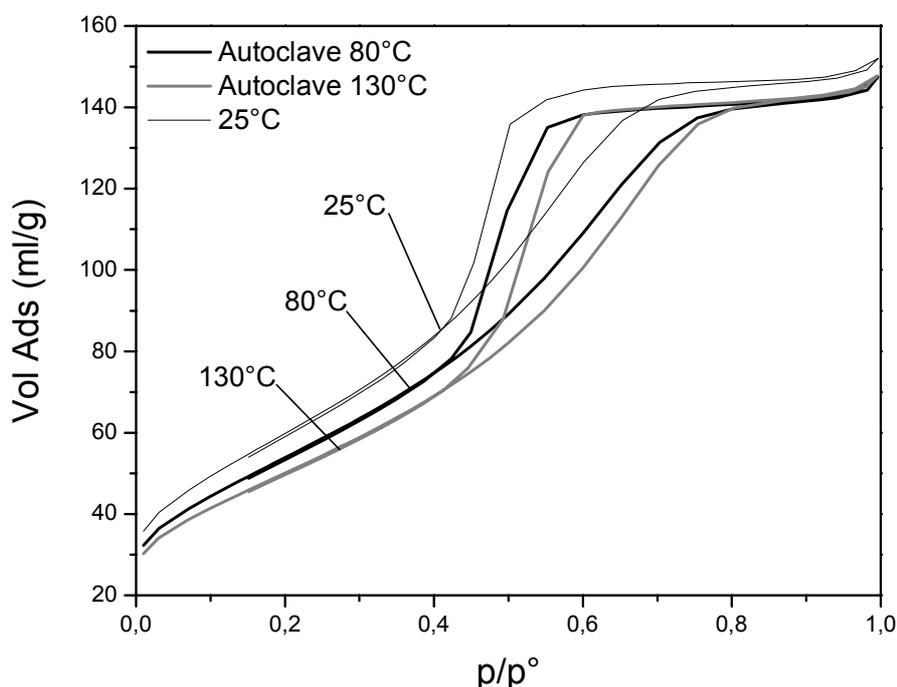
**Figure 3-23 : Isothermes des solides 3462C, 3500C, 3501C 3505C synthétisés en présence de P123 et BCS dont l'étape de maturation a été effectuée à 25°C, 80°C, 100°C et 130°C en flacon de polypropylène.**

Les isothermes ci-dessus sont de type IV. La forme de l'hystérésis rend compte d'une porosité moyenne régulière. Cependant la forme l'hystérésis nous montre que les cavités poreuses ne sont pas uniformes. La structure poreuse ne se présente pas sous forme de canaux uniformes mais plutôt comme des cavités inter granulaires régulières (Cf MET).

On constate que les données extraites des caractérisations volumétriques ne vont pas dans le sens attendu. Nous avons certes une augmentation du diamètre des pores par le traitement en température mais cette augmentation aurait dû aller de pair avec une augmentation de la température. En effet les solides synthétisés à 80°C ont une porosité supérieure à ceux synthétisés à 100°C. A 130°C la porosité redevient équivalente à celle du solide synthétisé à 25°C. Cependant, nous avons constaté que dans ces conditions de synthèse, il y avait une évaporation du milieu réactionnel. L'évaporation des solvants et de l'eau est peut être la cause de cette diminution de la taille des pores et de la diminution de la taille de nanocristaux observée en MET. Cette évaporation engendre une concentration des espèces organiques donc diminue la diffusion et augmente les phénomènes de ségrégation.

#### En milieu hermétique « autoclave »

Dans ce type de synthèse, lors de la phase de maturation, le milieu réactionnel est introduit dans un autoclave recouvert de Teflon. Les autoclaves sont ensuite introduits dans une étuve à 80°C ou à 130°C. Les solides obtenus sont présentés Figure 3-24.



**Figure 3-24 : Isothermes des oxydes de titane 3580C et 3581C synthétisés en présence de P123 et BCS dont l'étape de maturation a été effectuée à 25°C et en autoclave à 80°C et 130°C.**

L'étape de maturation en autoclave permet d'éviter toute évaporation lors de la synthèse. On constate que les isothermes présentent le même profil que celles issues des synthèses en flacon de polypropylène. Mais lorsqu'on augmente la température de maturation (à l'inverse des solides 3500C, 3501C et 3505C), la porosité augmente également. La synthèse en autoclave à 80°C et 130°C engendre une augmentation de la porosité moyenne de 48 à 51 Å et à 55 Å respectivement, et une diminution des surfaces spécifiques de 220 à 198 et à 183 m<sup>2</sup>/g pour les synthèses à 25, 80 et 130°C, respectivement.

#### Conclusion

En suivant le protocole de synthèse initial et en effectuant l'étape de maturation à plus haute température, nous avons réussi à augmenter de 50% la taille des pores. Par contre, l'étape de maturation en température engendre une baisse de la surface spécifique. La synthèse en autoclave permet d'obtenir des surfaces spécifiques plus élevées de 200 m<sup>2</sup>/g. A l'inverse la synthèse en flacon de PP permet d'obtenir des diamètres de pore plus élevés : 72 Å alors qu'en autoclave un maximum 55 Å est atteint. Dans tous les cas, les volumes poreux les plus élevés et les surfaces spécifiques les plus hautes sont obtenus lorsque l'étape de maturation a lieu à température ambiante pour une taille de pores de 48 Å. Dans le Tableau 17 ci-après est reporté l'ensemble des données volumétriques :

Nom	T (°C)	Autoclave	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	Taille des pores (Å)	C <sub>BET</sub>
3462C	25	Non	220	0,23	48	65
3500C	80	Non	130	0,22	72	74
3501C	100	Non	138	0,21	66	77
3505C	130	Non	220	0,22	48	56
3580C	80	Oui	198	0,22	51	67
3581C	130	Oui	183	0,22	55	70

Tableau 17 : *Données volumétriques des solides synthétisés en présence de P123 et BCS en fonction du type d'étape de maturation selon la voie de synthèse N°1 et calciné à 350°C /6 h.*

### 3.2.2.6 Influence du mode de synthèse (volumétrie)

Comme nous l'avons vu plus haut, la voie P123 N°2 diffère de la voie P123 N°1 non pas sur les réactifs, mais sur la façon de les introduire dans le milieu réactionnel (P123+H<sub>2</sub>O et Ti(OiPr)<sub>4</sub> + BCS). Comme pour la voie N°1 la calcination se fera à 350°C pendant 6 heures.

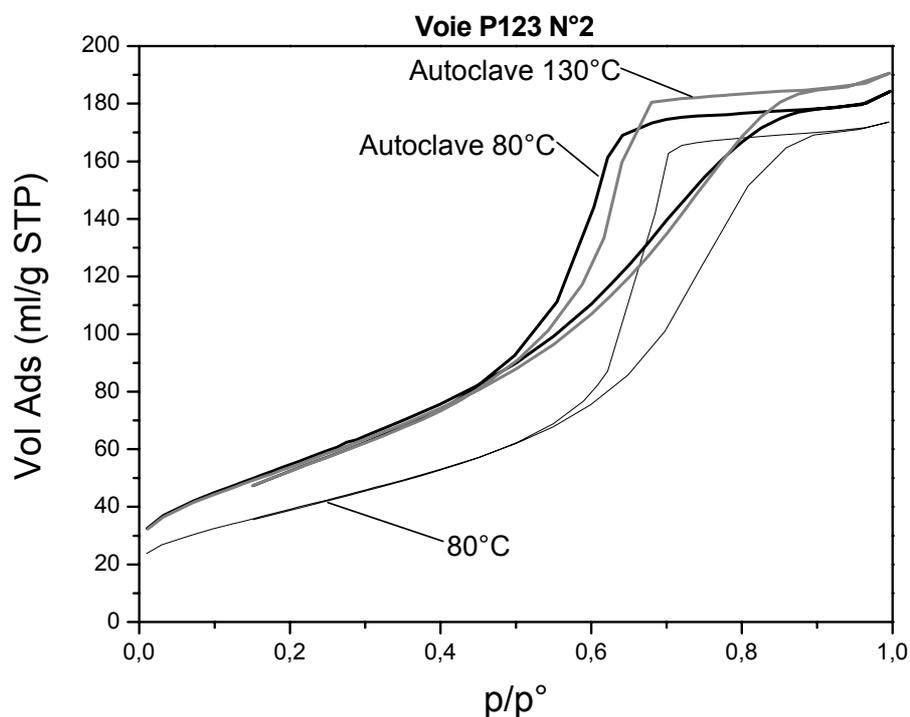


Figure 3-25 : *Isothermes des solides 3504C, 4097C et 4098C synthétisés en présence de P123 et BCS selon la voie N°2 dont l'étape de maturation a été effectuée respectivement à 80°C en PP, à 80°C et 130°C en autoclave.*

On constate sur la Figure 3-25 que les isothermes sont de type IV. La voie de synthèse N°2 permet d'augmenter légèrement la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des pores des oxydes de titane. Les données issues des analyses de volumétrie sont reportées dans le Tableau 18 ci-dessous :

Nom	T (°C)	Autoclave	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	Taille des pores (Å)	C <sub>BET</sub>
3504C	80	Non	144	0,26	76	71
4097C	80	Oui	201	0,28	64	63
4098C	130	Oui	197	0,29	68	66

**Tableau 18 : Données volumétriques des solides synthétisés en présence de P123 et BCS en fonction du type d'étape de maturation selon la voie de synthèse N°2.**

La synthèse par la voie N°2 en autoclave permet d'obtenir des surfaces spécifiques d'environ 200 m<sup>2</sup>/g avec des diamètres moyens de pore de 68 Å soit 20 Å de plus que la voie P123 N°1.

### 3.2.3 Conclusion

Les tensioactifs non-ioniques du type tri-blocs copolymère ne forment pas de liaisons fortes avec le titane comme les composés azotés. Ils seraient à priori de bons agents structurants pour le titane, mais les interactions avec les chaînes d'oxyde d'éthylène sont tellement faibles dans nos conditions de synthèse qu'elles ne permettent pas d'empêcher la cristallisation de l'oxyde de titane en anatase. Cette cristallisation se fait aux dépens de la formation d'une mésophase et même favorise, de manière importante, dès la température ambiante, la formation de la phase cristalline. La synthèse d'oxydes de titane mésostructurés en utilisant du P123 comme agent structurant et un éther de glycol conduit à la formation de petites particules de TiO<sub>2</sub> anatase et cela quelle que soit la température de synthèse. Cette voie de synthèse permet selon les conditions, d'obtenir des oxydes de titane mésoporeux de 200 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique, de volume poreux de 0,2 à 0,3 ml/g et de porosité inter-granulaire régulière (50-70 Å). Il s'avère que les nanocristaux ainsi formés sont homogènes en taille. Cette homogénéité est d'autant plus flagrante que la synthèse est effectuée en autoclave. Cette taille de cristallite peut être contrôlée en jouant sur la température de maturation ; elle passe de 10 à 7 nm pour des températures de synthèse de 25 à 130°C. Toutes les caractérisations texturales et structurales sont répertoriées dans le Tableau 19 ci-après :

Nom	Voie	T (°C)	Autoclave	Type	S (m <sup>2</sup> /g)	Vp (ml/g)	Ø (Å)	C	MET (nm)	Scherrer (nm)	Phase
3504C	P2	80	N	IV	144	0,26	76	71	10,6	7,1	Ant
4097C	P2	80	O	IV	201	0,26	64	63		5,5	Ant
4098C	P2	130	O	IV	197	0,29	68	66		6,0	Ant
3462C	P1	25	N	IV	220	0,23	48	65		5,5	Ant
3500C	P1	80	N	IV	130	0,22	72	74	10,5	7,1	Ant
3501C	P1	100	N	IV	138	0,27	66	77	9,0	6,5	Ant
3505C	P1	130	N	IV	220	0,22	48	56	7,5	5,1	Ant
3580C	P1	80	O	IV	198	0,22	51	67		5,7	Ant
3581C	P1	130	O	IV	183	0,22	55	70		5,9	Ant
3511C	P123	25	N	“ I ”	“ 276 ”	0,20	20-44	28			
3598C	BCS	25	N	III	121	0,10	Nd	66			
4640C	P123+EtOH	25	N	IV	144	0,15	48	70			

**Tableau 19 : Données volumétriques des MTS synthétisés par la voie P123 + BCS.**

## 4 Synthèse de TiO<sub>2</sub> Sol-Gel avec porogène

Ce type de synthèse d'oxydes de titane se base sur les protocoles de réaction d'hydrolyse/condensation d'alcoxydes de titane par la voie Sol-Gel catalysée par un acide. Il est connu que la formation d'aérogels et de xérogels de titane permet d'obtenir des oxydes de titane à haute surface spécifique. Cependant la porosité induite par ce type de synthèse n'est pas uniforme et s'étend sur une large gamme de taille de pores (du micropore au macropore). Il serait intéressant de pouvoir synthétiser par voie Sol-Gel des oxydes de titane dont on maîtriserait la porosité. Cela est possible par un ajout dans le milieu réactionnel de molécules organiques nommées intuitivement « porogènes » [18-20]. Après une étude bibliographique, nous avons choisi d'utiliser l'urée comme « porogène ».

### 4.1 Mode de synthèse de TiO<sub>2</sub> par voie Sol-Gel avec porogène

Les précurseurs de titane utilisés sont l'éthoxyde de titane Ti(OEt)<sub>4</sub> ou le butoxyde de titane Ti(OBu)<sub>4</sub> provenant de chez Aldrich. L'éthanol anhydre provient de la société Carlo Erba Reagenti. L'acide chlorhydrique est fourni par la société SDS. L'urée provient de la Société Languedocienne de Micron-couleurs.

Le protocole de synthèse suit le schéma ci-dessous où sont donnés les rapports molaires des différents réactifs utilisés (Figure 4-1) :

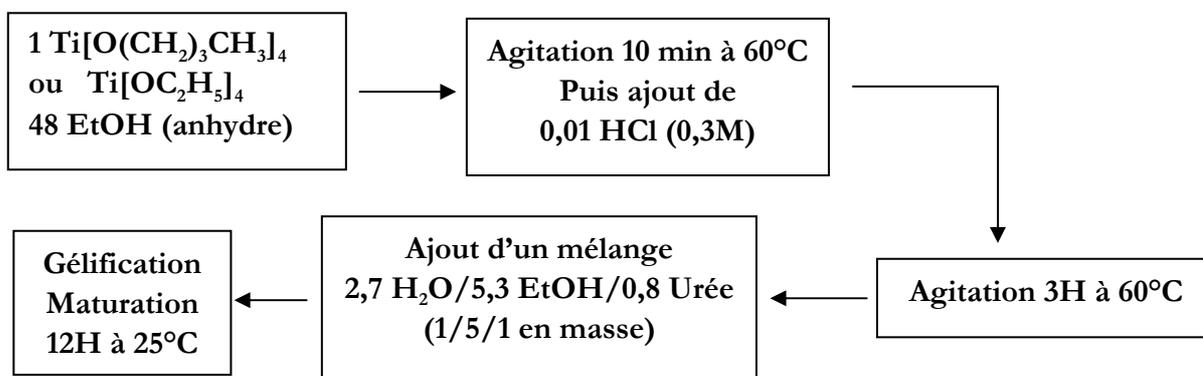


Figure 4-1 : Synthèse sol-gel avec porogène

Le cristalliseur contenant le sol est recouvert d'un Parafilm perforé de petits trous. Il est laissé 12 H en l'état à 25°C pour maturation afin d'obtenir le « gel de synthèse ».

A partir de ce gel, nous avons choisi deux modes de séchage différents :

- on laisse le gel vieillir à température ambiante pendant une semaine (Xérogel)
- on fait subir au gel initial un séchage en milieu CO<sub>2</sub> super critique (Aérogel)

## 4.2 Les aérogels de TiO<sub>2</sub>

### 4.2.1 Obtention de l'aérogel de TiO<sub>2</sub>

Dans ce cas, le gel de synthèse est traité en présence de CO<sub>2</sub> dans des conditions super-critiques. L'utilisation de cette technique permet à la fois de sécher le gel et d'en extraire les molécules organiques. Le principe du traitement en milieu super-critique (Figure 4-2) permet d'obtenir un matériau sec poreux ayant la même structure que le gel initial. Le séchage super-critique se fait dans un autoclave à une température légèrement supérieure à la température critique du CO<sub>2</sub>. En condition super-critique, le passage de la phase liquide à la phase vapeur se fait sans apparition d'une interface. L'existence d'une interface dans un milieu poreux lors du séchage du gel par évaporation classique développe des forces de tension superficielle énormes sur la paroi des pores et conduit souvent à un effondrement de la structure.

Le fait que l'eau et le CO<sub>2</sub> liquide ne soient pas parfaitement miscibles, rend le séchage de matériaux comportant de l'eau en milieu CO<sub>2</sub> supercritique impossible. En revanche, l'éthanol est parfaitement miscible avec le CO<sub>2</sub> liquide. C'est pourquoi une étape de remplacement de l'eau contenue dans le gel par de l'éthanol est nécessaire avant toute opération de séchage. Cet échange eau/éthanol se fera en immergeant le gel dans des solutions d'éthanol. Les gels d'oxyde de titane ne contenant initialement que peu d'eau, seulement trois bains successifs dans de l'éthanol anhydre ont été effectués. Chaque bain dure quinze minutes. Ensuite, le gel est introduit dans un autoclave (Polaron Critical Point Drier) où il est plongé dans du CO<sub>2</sub> liquide (50 bars 20°C). Cette étape permet d'échanger l'éthanol intrinsèque au gel par du CO<sub>2</sub> liquide. Dans un deuxième temps, une purge permet d'éliminer l'éthanol du milieu et en même temps les molécules organiques. Il faut ensuite atteindre le point critique du CO<sub>2</sub>. Pour cela, une montée en température jusqu'à 32°C augmente la pression à 73 bars ce qui a pour effet le changement d'état du CO<sub>2</sub> liquide à l'état supercritique. La dernière étape consiste à évacuer le CO<sub>2</sub> supercritique pour récupérer le gel sec. Cette évacuation se fait par une dépressurisation douce de l'autoclave.

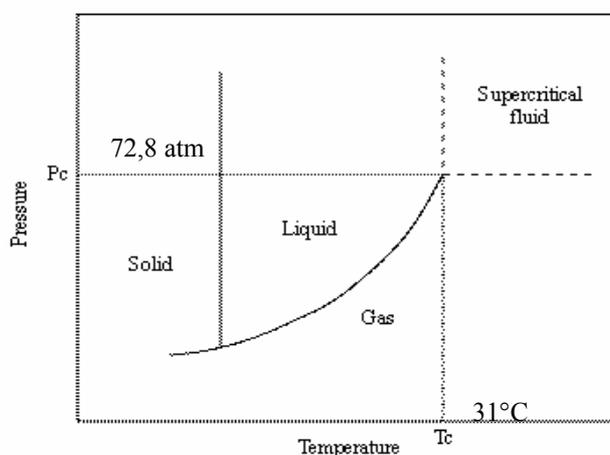
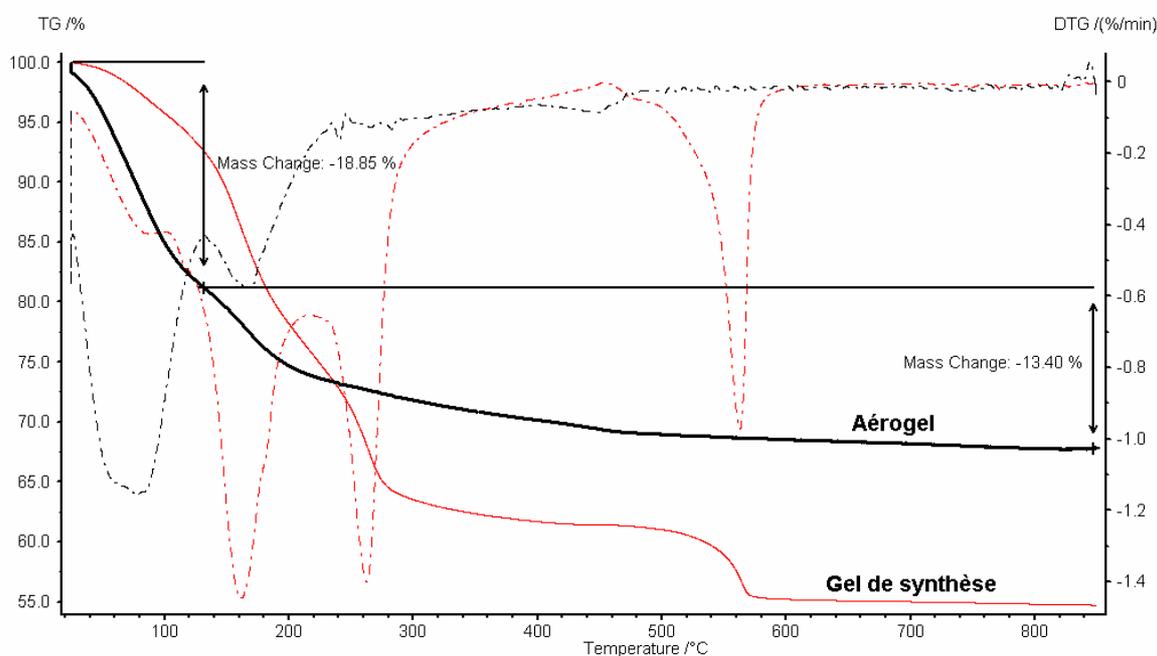


Figure 4-2 : *Diagramme de phase du CO<sub>2</sub> et point Super critique*

## 4.2.2 Caractérisation des aérogels de TiO<sub>2</sub>

### 4.2.2.1 Analyses thermogravimétriques et élémentaires

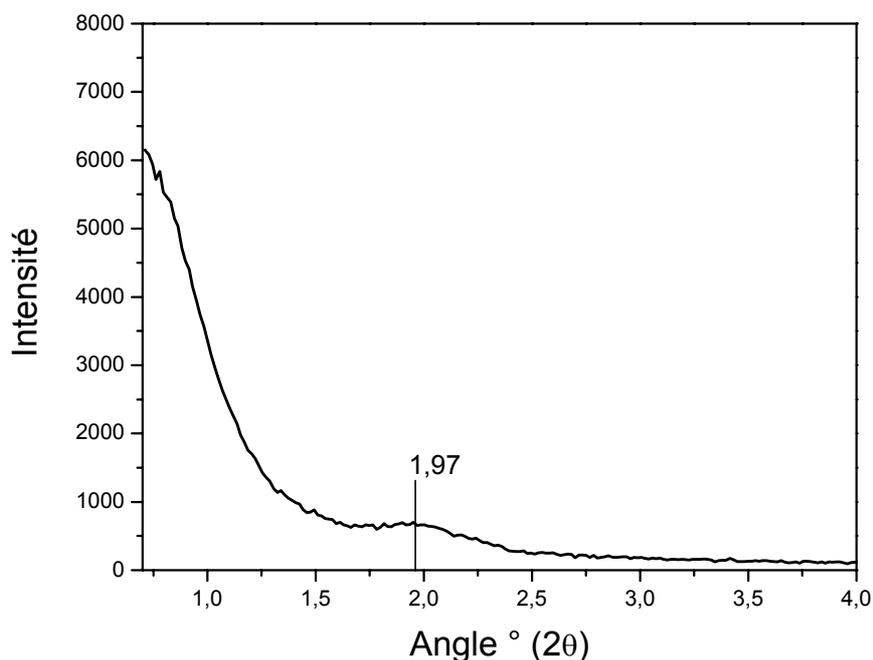


**Figure 4-3 : ATG d'un Aérogel d'oxyde de titane synthétisé par voie Sol-Gel avec porogène et du gel de synthèse.**

Cette ATG est typique des aérogels formés par ce mode de synthèse. On constate qu'une grande quantité d'eau adsorbée et/ou d'éthanol résiduel au séchage en milieu CO<sub>2</sub> super critique est présente pour l'aérogel. La perte de masse intervenant après 130°C (13% en masse) est due aux composés organiques résiduels. L'extraction des molécules organiques en milieu CO<sub>2</sub> n'a pas été complète. En effet, les analyses élémentaires des aérogels présentent un pourcentage massique de carbone de 5 à 9% pour un pourcentage massique de titane de 38 à 41% respectivement.

### 4.2.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X aux grands angles ne montre aucun pic caractéristique d'une phase cristalline de l'oxyde de titane. Les aérogels synthétisés par la voie Sol-Gel sont amorphes. En revanche la diffraction des rayons X aux petits angles présente, pour les aérogels, un pic correspondant à une distance caractéristique de 45 Å (Figure 4-4).



**Figure 4-4 : Diffractogramme des rayons X aux petits angles caractéristique d'un aérogel d'oxyde de titane**

En tenant compte du mode de synthèse par voie sol-gel, et de la non utilisation de molécules tensioactives pour la formation d'une mésophase, ce pic de corrélation nous renseigne seulement sur l'existence d'une distance caractéristique d'une unité se répétant dans l'espace. Cette unité n'est autre que la représentation d'une fraction constante du volume de vide sur volume plein.

#### **4.2.2.3 Microscopie électronique à transmission**

Les clichés pris au microscope électronique à transmission nous permettent de constater que ce type de solide ne présente pas de mésostructure mais est constitué d'un enchevêtrement de petites particules amorphes de 5 nm correspondant à la distance caractéristique trouvée par diffraction des rayons X. Les micrographies du MET montrent que l'aérogel est totalement amorphe mais présente une mésoporosité bien définie (Figure 4-5).

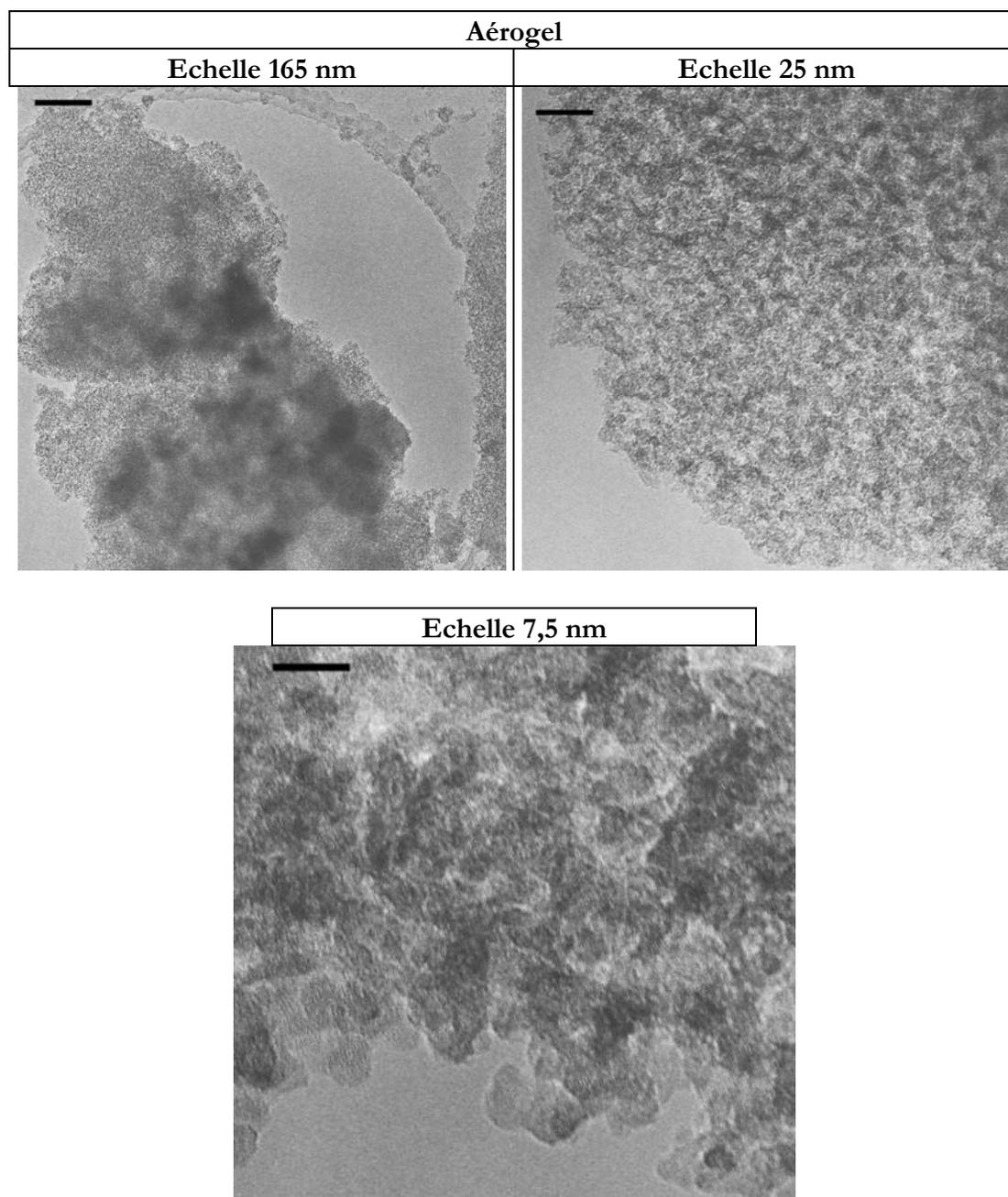
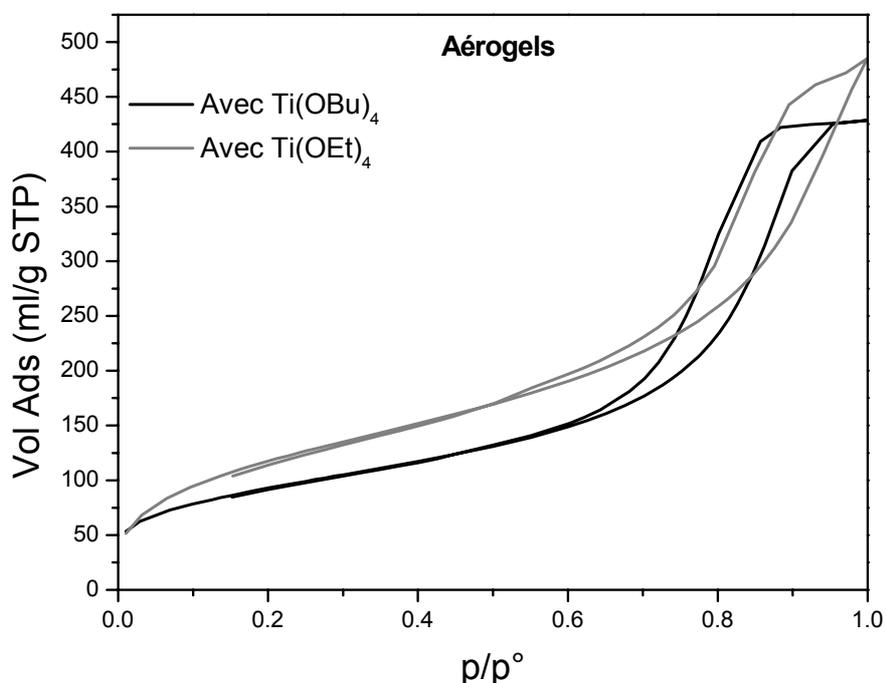


Figure 4-5 : *Clichés de MET à différents grossissements d'un aérogel d'oxyde de titane.*

#### 4.2.2.4 Analyses de volumétrie

En théorie, le traitement d'un gel en milieu super critique permet de conserver la structure du gel initial



**Figure 4-6 : Isothermes des aérogels en fonction du type de précurseur inorganique, dégazés à 80°C.**

Les aérogels obtenus, possèdent des isothermes présentées sur la Figure 4-6 qui sont de type IV. Ces oxydes de titane sont mésoporeux. L'hystérésis dévoile une distribution de taille des pores étroite autour de 120 Å. L'utilisation du Ti(OEt)<sub>4</sub> à la place de Ti(OBu)<sub>4</sub> permet d'augmenter la taille des pores de 120 à 140 Å, le volume poreux de 0,66 à 0,73 ml/g et la surface spécifique de 340 à 445 m<sup>2</sup>/g. Cependant, on constate que le solide synthétisé avec Ti(OEt)<sub>4</sub> présente une distribution de taille de pores plus large que celui utilisant du Ti(OBu)<sub>4</sub>. La différence de réactivité des précurseurs est responsable d'une polycondensation plus rapide pour Ti(OEt)<sub>4</sub>. De ce fait l'organisation de la phase gel est moins homogène et cela a un effet sur la distribution de la taille des pores.

Type de Solide	Précurseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	D <sub>BdB</sub> (Å)	C <sub>BET</sub>
Aérogel 1 (3883SC)	Ti(OBu) <sub>4</sub>	337	0,66	118	91
Aérogel 2 (4046SC)	Ti(OEt) <sub>4</sub>	445	0,73	140	46

**Tableau 20 : Données volumétriques des aérogels de TiO<sub>2</sub>**

Les aérogels d'oxydes de titane formés par voie sol-gel en présence d'urée présentent des caractéristiques très intéressantes en terme de surface, taille de pore et volume poreux. De plus, les mésopores formés sont réguliers en taille. L'extraction/séchage en milieu CO<sub>2</sub> super critique permet d'obtenir des oxydes de titane amorphes mésoporeux avec une taille de pore supérieure à 100 Å, un volume poreux de 0,65 ml/g et des surfaces spécifiques aux alentours de 400 m<sup>2</sup>/g. Ces matériaux se classent parmi les meilleurs oxydes de titane mésoporeux présentés à ce jour dans la littérature.

Cependant, le mode d'obtention de ces matériaux demande des moyens lourds ne pouvant pas être utilisés en routine pour obtenir de grandes quantités d'oxyde. Le séchage en milieu CO<sub>2</sub> super-critique est très onéreux, de plus, la petite taille de l'autoclave permet d'obtenir à chaque séchage au maximum 1 g de solide.

C'est pourquoi il serait intéressant d'obtenir des matériaux ayant les même caractéristiques que les aérogels mais sans les « inconvénients » de l'extraction/séchage en milieu CO<sub>2</sub> super critique.

---

### 4.3 Les xérogels de TiO<sub>2</sub>

Les xérogels sont obtenus en laissant le gel de synthèse sécher à température ambiante pendant 7 jours. Lors de l'évaporation, le gel subit une contraction du réseau. La présence dans le réseau de molécules d'urée permet au gel d'éviter de s'auto-condenser et de maintenir la structure poreuse. L'étape de libération de la porosité, donc l'extraction de l'urée, a été étudiée en fonction de différents solvants.

---

#### 4.3.1 Libération de la porosité du xérogel de TiO<sub>2</sub>

Différentes extractions ont été effectuées sur le xérogel obtenu par vieillissement du gel de synthèse durant une semaine à température ambiante. L'extraction se fait en introduisant le xérogel dans un Soxhlet. Il est traité à reflux pendant 3 jours avec comme solvant soit de l'eau, soit du méthanol, soit avec un mélange eau/éthanol.

Les analyses thermogravimétriques des xérogels qui ont subi une extraction sont reportées sur la Figure 4-7. Les ATG montrent la différence du pouvoir extractant des différents solvants (Figure 4-7) : le xérogel qui a subi une extraction en présence de méthanol est celui qui comporte le plus de composés se dégradant au-dessus de 200°C (urée). Le xérogel extrait en présence d'éthanol et d'eau (50/50 vol) présente moins d'organiques que le xérogel extrait avec le méthanol. L'aérogel extrait à l'eau présente une seule perte de masse à 120°C, cette perte de masse est uniquement due à l'eau.

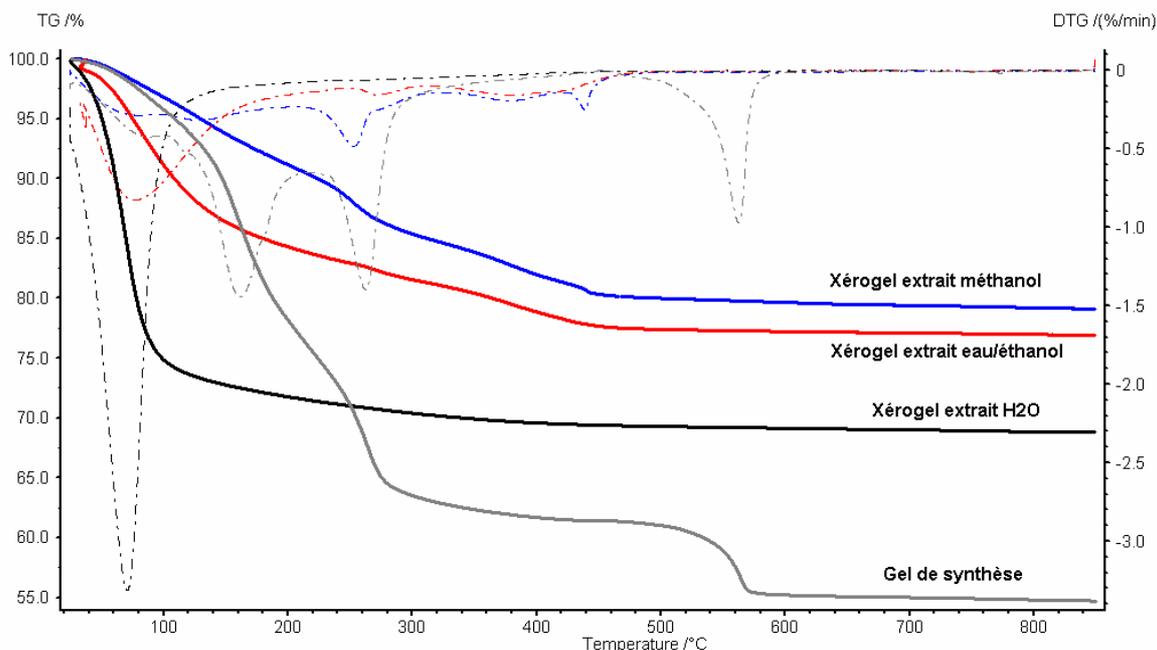


Figure 4-7 : ATG des xérogels extraits avec  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  ou  $\text{MeOH}$ .

L'extraction du porogène avec de l'eau est très efficace et peu coûteuse. Les analyses élémentaires des xérogels extraits avec de l'eau présentent un taux massique de carbone inférieur à 0,5% pour un taux de titane de 50%.

#### 4.3.2 Caractérisation structurale des xérogels de $\text{TiO}_2$

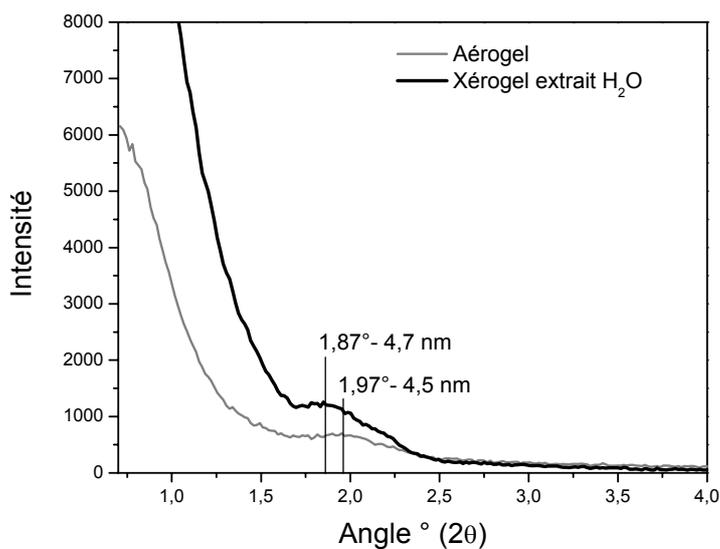


Figure 4-8 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des solides synthétisés par la voie Sol-Gel avec porogène.

En regardant la diffraction des rayons X aux petits angles, on constate que, comme pour l'aérogel, le xérogel présente un pic à une distance  $d = 4,7$  nm. Une fois encore, ce pic n'est pas caractéristique d'une mésophase mais d'une distance de corrélation.

Lorsqu'on regarde la DRX aux grands angles, les xérogels extraits présentent un pic large aux alentours de  $25,3^\circ$  (Figure 4-9). Les xérogels extraits à l'eau présentent des nanocristallites d'anatase dont la taille moyenne déterminée par la formule de Scherrer est de 5,4 nm.

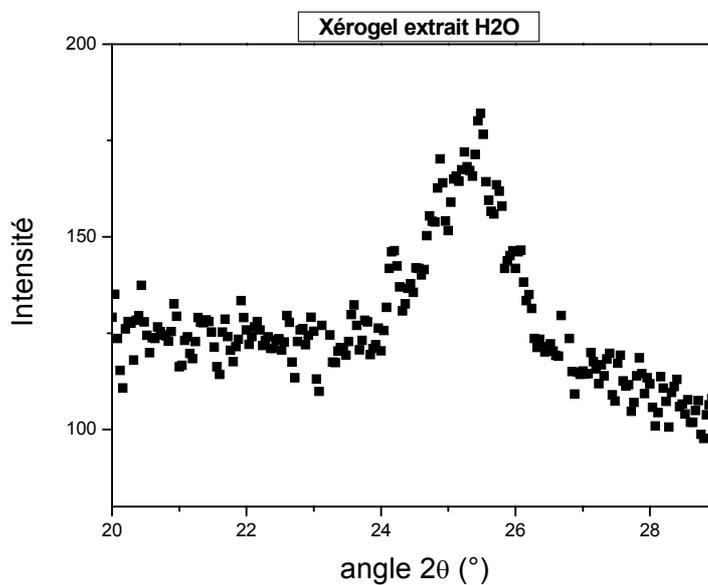
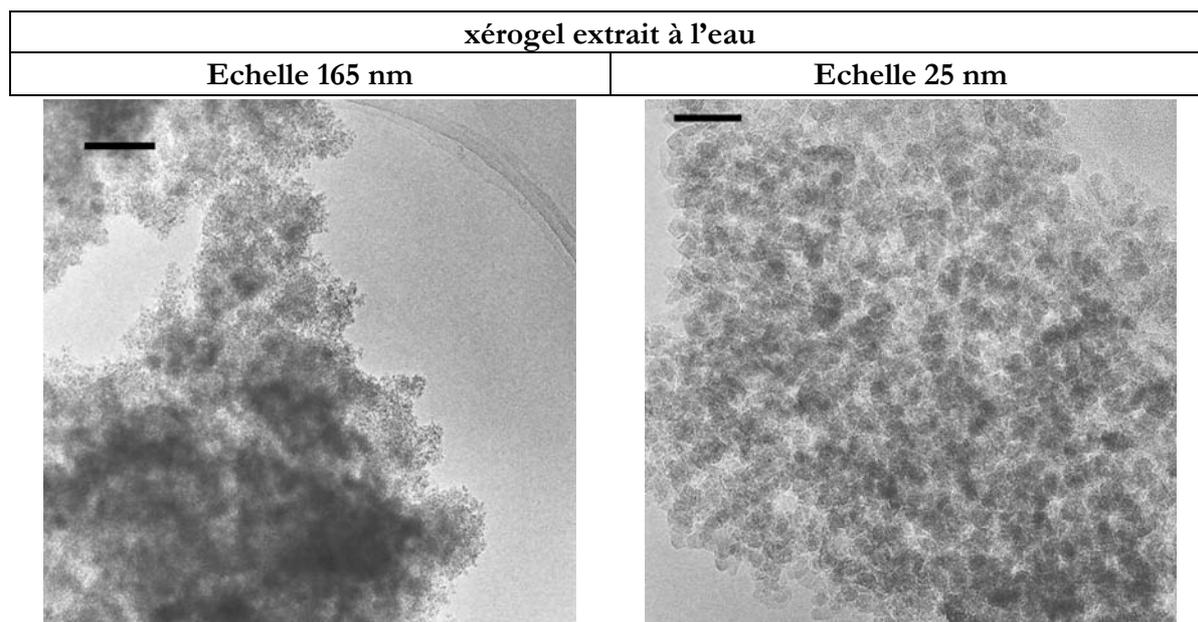
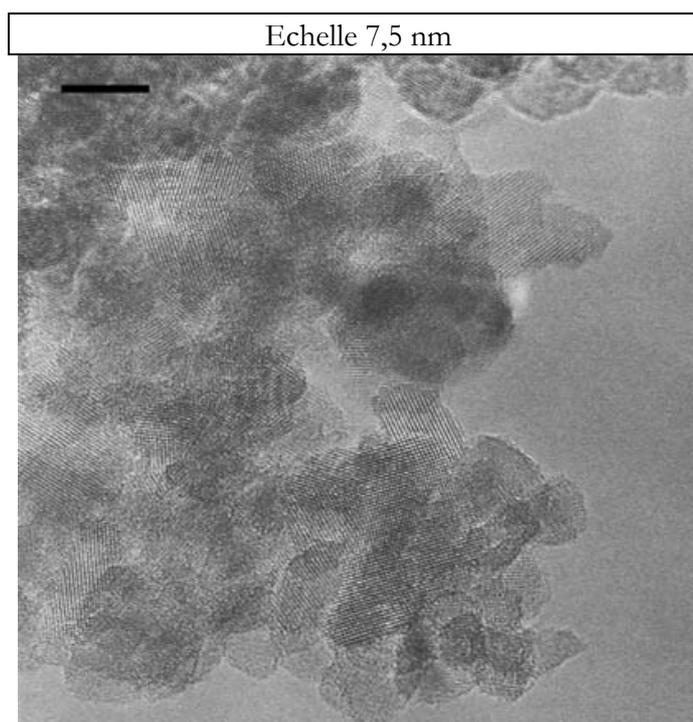


Figure 4-9 : *Diffractogramme des rayons X aux grands angles pour le xérogel de  $\text{TiO}_2$*

La présence de nanocristaux d'anatase pour les xérogels extraits avec de l'eau, montre qu'il y a eu une évolution structurale entre le matériau de départ qui est amorphe et le solide après extraction.





**Figure 4-10 :** *Clichés de MET à différents grossissements d'un xérogel d'oxyde de titane extrait avec  $\text{H}_2\text{O}$*

Les clichés obtenus par MET confirment la présence des nanocristaux d'anatase non sphériques dans une matrice amorphe. On constate que le xérogel présente une mésoporosité inter-particulaire.

### **4.3.3 Caractérisation texturale des xérogels de $\text{TiO}_2$**

La texture des xérogels extraits diffère en fonction du solvant utilisé (eau, méthanol ou eau/éthanol). Les isothermes sont représentées sur la Figure 4-11 et la Figure 4-12.

L'extraction à l'eau des xérogels conduit à des oxydes de titanes de surface spécifique, de volume et de taille de pores inférieurs aux aérogels mais malgré tout assez élevés ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et des volumes poreux de  $0,35 \text{ ml/g}$  avec des tailles de pore bien définies autour de  $70\text{-}80 \text{ \AA}$ . Les isothermes des xérogels extraits à l'eau sont de type IV (Figure 4-11) comme pour les aérogels.

L'hystérésis confirme le caractère mésoporeux des xérogels extraits par  $\text{H}_2\text{O}$ . Comme pour les aérogels de titane, l'utilisation d'éthoxyde de titane à la place du butoxyde donne lieu à des volumes poreux et des tailles de pore plus importants.

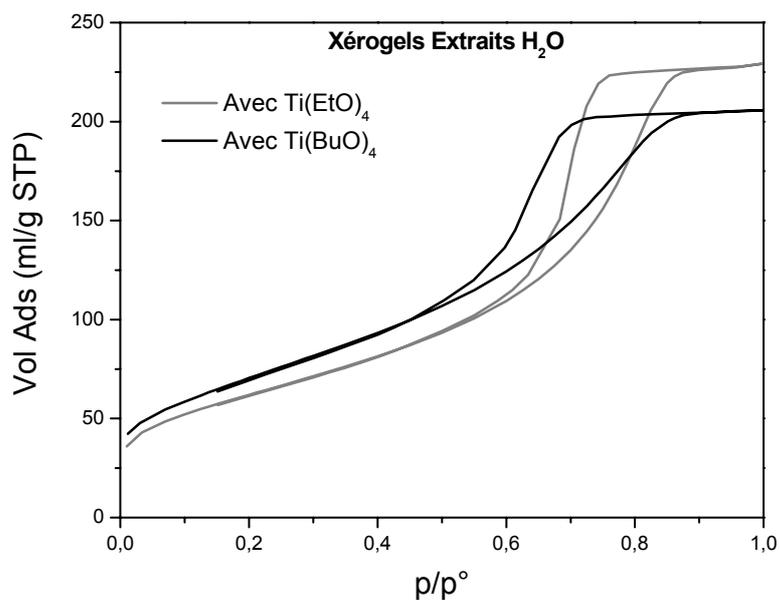


Figure 4-11 : Isothermes des xérogels extraits par  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction du type de précurseur inorganique

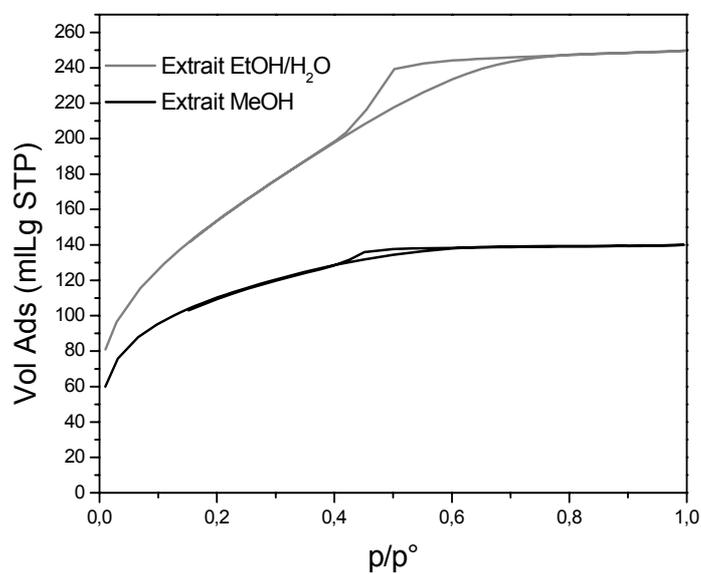


Figure 4-12 : Isothermes des xérogels synthétisés à partir de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  et extraits en présence de méthanol ou d'un mélange eau/éthanol.

Les xérogels extraits avec du méthanol ou un mélange eau/éthanol présentent des surfaces spécifiques équivalentes élevées de 400 à 600 m<sup>2</sup>/g. Les isothermes ne sont plus de type IV mais montrent un caractère supermicroporeux de l'oxyde de titane. Les isothermes montrent une large distribution de taille de pore de 20 à 60 Å. Ces solides ne sont pas exclusivement mésoporeux, les grandes surfaces proviennent de leur caractère microporeux. L'extraction en présence d'eau et d'éthanol conduit à des oxydes de titane de 571 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique équivalente et permet de garder un plus grand volume poreux de 0,37 ml/g au lieu de 0,20 ml/g lorsque l'extraction est effectuée avec du méthanol.

Les données volumétriques sont répertoriées dans le Tableau 21 ci-dessous :

Type de Solide	Précurseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (ml/g)	D <sub>BdB</sub> (Å)	C <sub>BET</sub>
Ext MeOH (3972E1)	Ti(OBu) <sub>4</sub>	“396”	0,21	Non Def	“160”
Ext H <sub>2</sub> O/EtOH (3972E2)	Ti(OBu) <sub>4</sub>	“571”	0,38	48	“60”
Ext H <sub>2</sub> O (4032E)	Ti(OBu) <sub>4</sub>	258	0,32	70	75
Ext H <sub>2</sub> O (4046E)	Ti(OEt) <sub>4</sub>	216	0,35	86	87

**Tableau 21 : Données volumétriques des xérogels d'oxydes de titane synthétisés par la voie sol-gel en présence d'urée.**

L'eau est un bon solvant pour extraire l'urée en maintenant une structure poreuse dans laquelle la taille des pores est contrôlée par le porogène. L'ajout d'un alcool ou l'utilisation d'un alcool pur pour extraire l'urée conduit à une complète restructuration de l'oxyde de titane vers un solide microporeux.

## 4.4 Conclusion

Les oxydes de titane synthétisés par la voie sol-gel en présence d'urée comme porogène sont ceux présentant les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les diamètres de pore les plus élevés (450 m<sup>2</sup>/g, 0,65 ml/g et 140 Å). En combinant, la technique de séchage en milieu CO<sub>2</sub> supercritique et l'ajout d'urée dans le milieu de synthèse, les oxydes de titane amorphes formés présentent une régularité remarquable de la taille des pores. D'un autre côté, la formation d'un xérogel et l'extraction des molécules organiques à l'eau est une méthode alternative simple et peu coûteuse qui permet d'obtenir des oxydes de titane présentant une surface spécifique de l'ordre de 250 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux de 0,35 ml/g, une taille de pore de 90 Å et présentant également une régularité de taille de pore.

On constate que les résultats présentés dans ce paragraphe sont de loin les meilleurs obtenus pour la synthèse d'oxydes de titane mésoporeux. Une question se pose alors : malgré tous les efforts entrepris pour essayer de mésostructurer les oxydes de titane par auto-assemblage d'agent structurant tensioactif et titane, ne serait-il pas plus avantageux de revenir à des modes de synthèse plus classiques de type sol-gel avec porogène ? Il est clair qu'avec la synthèse par voie sol-gel en présence de porogène, il ne faut pas s'attendre à obtenir une mésostructure. Un des avantages de synthétiser des matériaux présentant une mésostructure est l'augmentation de la surface spécifique et le contrôle de la taille des pores. De ce fait, dans la seule optique d'obtenir des matériaux à grande surface spécifique présentant une régularité des mésopores, la voie sol-gel avec porogène nous semble la plus prometteuse.

Cependant le faible rendement des synthèses nous pousse vers d'autres alternatives afin d'obtenir une grande surface spécifique et une distribution de taille de pore homogène. C'est pourquoi dans le paragraphe suivant, nous allons traiter du recouvrement de MTS siliciques mésoporeux par une couche d'oxyde de titane.

## 5 Recouvrement de MTS siliciques par TiO<sub>2</sub> (TST)

Dans les paragraphes précédents, nous avons constaté qu'il est difficile d'obtenir une mésostructure stable après libération de la porosité et cela quel que soit le mode de synthèse. L'idée est donc d'utiliser comme matrice un matériau MTS silicique présentant une mésostructure hexagonale bien définie que l'on va recouvrir d'une monocouche d'oxyde de titane. Le but est donc de faire condenser de l'oxyde de titane sur toute la surface de ce support. Le matériau ainsi obtenu devrait présenter *in fine* les caractéristiques de surface d'un oxyde de titane et présenter une mésostructure hexagonale bien définie apportée par le MTS silicique. Les matériaux obtenus seront nommés TST (Titane Silicium Titane).

### 5.1 Synthèse du MTS silicique

Il est possible de synthétiser des matériaux de type MCM-41 en utilisant un agent structurant de type tensioactif cationique (CTABr) ou de type SBA-15 en utilisant un agent structurant de type tensioactif non ionique (P123). Nous avons donc le choix entre deux types de matériau présentant un arrangement hexagonal de pores. La différence existant entre un MCM-41 et un SBA-15, mis à part leur mode de synthèse, réside notamment dans la différence de taille de pores et l'épaisseur des parois.

Il s'avère que les SBA-15 présentent des tailles de pores plus élevées et des parois plus épaisses que les MCM-41. C'est pourquoi, en vue d'une meilleure stabilité structurale et afin de pouvoir garder des pores de taille élevée après recouvrement de la surface, nous avons choisi comme support les SBA-15 à grands pores (~100Å). Les SBA-15 à grands pores sont synthétisés via une voie hydrothermale à 130°C. Dans la Figure 5-1 ci-dessous est expliqué le mode de synthèse d'un SBA-15 grand pore en fonction des rapports molaires de réactifs.

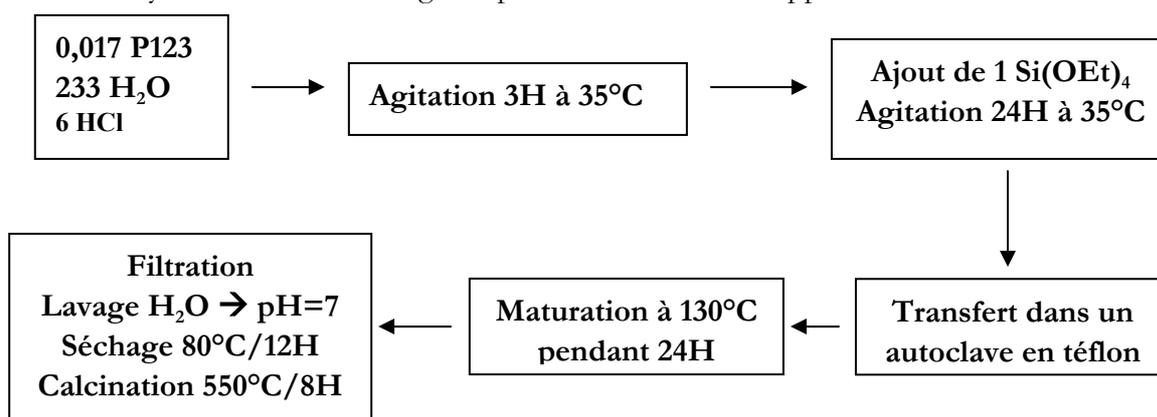


Figure 5-1 : Synthèse d'un SBA-15 à grands pores en fonction des rapports molaires

Différentes synthèses de SBA-15 ont été effectuées et leurs caractéristiques structurales et texturales sont reportées dans le Tableau 22. Ces silices présentent des surfaces de 600 m<sup>2</sup>/g, des volumes poreux de 1 ml/g et des pores de 100 Å.

Type de solide	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>BdB</sub> (Å)	V <sub>p</sub> (ml/g)	Paramètre de maille a (Å)	Epaisseur des parois (Å)	C <sub>BET</sub>
SBA-15 (3891BC)	543	96	1,15	115	19	118
SBA-15 (3931C)	646	76	0,94	103	15	121

Tableau 22 : *Caractéristiques des MTS siliciques utilisés (C = solide calciné).*

## 5.2 Recouvrement du SBA-15 par TiO<sub>2</sub> : TST

Nous avons essayé de faire condenser un alcoolate de titane sur la surface d'un MTS silicique. Sachant que les alcoolates de titane s'hydrolysent et se condensent rapidement, nous avons travaillé en solvant anhydre. De plus, pour éviter que de l'eau soit introduite dans le milieu réactionnel par le support silicique, ce dernier est activé à 180°C sous vide durant une nuit. Cette étape d'activation permet une déshydratation du SBA-15.

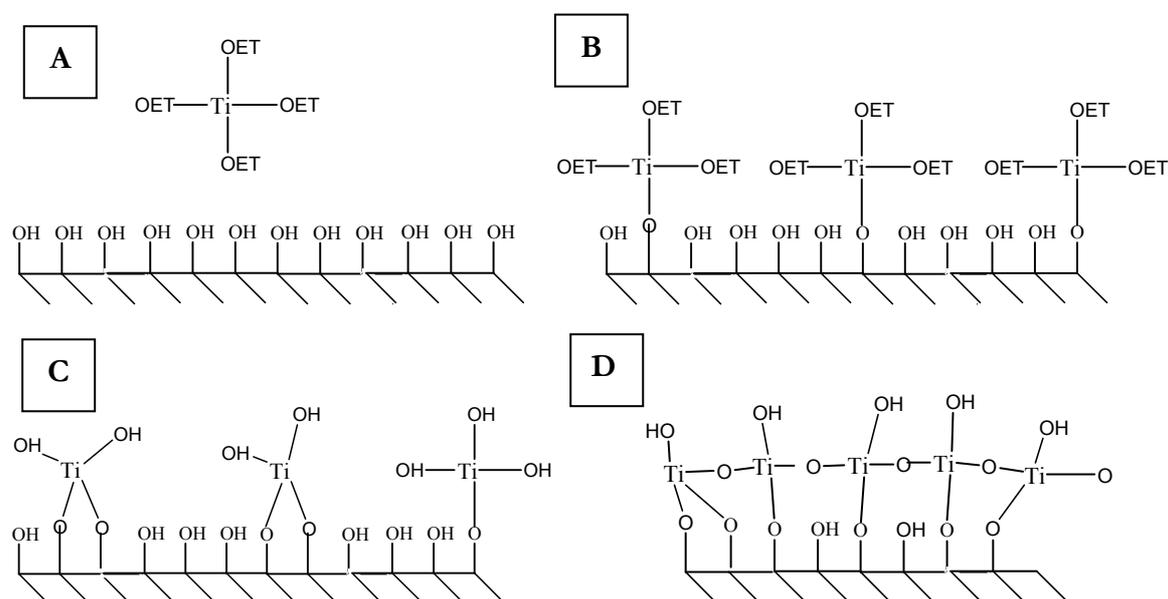
Le processus de synthèse suit le protocole suivant :

- Activation du SBA-15 à 180°C sous vide pendant 12H
- Mise en présence d'une solution de toluène anhydre et de Ti(OEt)<sub>4</sub> avec le SBA-15
- Agitation 24H à température ambiante sous flux d'azote
- Filtration, lavage au toluène anhydre
- Séchage étuve 80°C
- Le solide obtenu est ensuite mis sous vide dans une cloche à vide en présence d'un récipient plein d'eau pendant 48H (humidité relative 100%)
- Réactivation du solide à 170°C sous vide pendant 12H

Le principe de ce mode de recouvrement de surface est de faire adsorber sur le support silicique les précurseurs de titane. Les alcoolates de titane vont pouvoir interagir avec les silanols de la surface du SBA-15. Les alcoolates de titane vont ensuite commencer à s'hydrolyser. Cet assemblage s'effectue en milieu anhydre pour éviter toute condensation anarchique de l'alcoolate de titane. Le lavage au toluène permet d'évacuer les alcoolates en excès. Les précurseurs de titane s'hydrolysent sous une humidité relative de 100%. Le fait de créer une dépression dans une enceinte close en présence d'un récipient contenant de l'eau permet de charger l'atmosphère en vapeur d'eau. L'hydrolyse des alcoolates de titane se fera ainsi moins violemment que si on ajoutait de l'eau. Finalement la condensation du réseau d'oxyde de titane autour de la silice se fera par chauffage sous vide.

J'attire cependant l'attention du lecteur sur le fait que ce protocole de synthèse est basé sur des suppositions théoriques. En l'état actuel des travaux, il nous est impossible de décrire tous les mécanismes réels mis en jeu dans ce recouvrement de surface. Le mécanisme réactionnel

théorique aboutissant à la polymérisation d'oxyde de titane sur une surface de silice est représenté sur Figure 5-2 ci-après :



**Figure 5-2 : Mécanisme réactionnel supposé intervenant lors du recouvrement d'une surface silicique par des alcoxydes de titane.**

Il est possible dans la synthèse, que l'étape d'hydrolyse ne soit pas sélective. En effet il se peut que la liaison Si-O-Ti soit également hydrolysée. Dans ce cas, la surface ne sera pas recouverte uniformément mais présentera des amas de TiO<sub>2</sub> dispersés en surface.

Nous avons testé deux types de mode de recouvrement. Ils diffèrent sur la proportion d'alcoxyde et de solvant en fonction de la surface du matériau à recouvrir ainsi que sur la température de dégazage du solide (Tableau 23).

SBA-15 Initial	Nom des solides	Temp. de dégazage	Ti initial / Surface à recouvrir (μmol/m <sup>2</sup> )	Quantité de toluène (ml)	Ti Final/m <sup>2</sup> de support (μmol/m <sup>2</sup> )
3891BC	TST3A	120	26	100	3,2
3891BC	TST3B	180	26	100	3,2
3931C	TST4	180	18	100	5,5

**Tableau 23 : Protocole expérimental pour le recouvrement de surface par TiO<sub>2</sub>**

La quantité de titane introduite a été estimée en supposant la formation d'une monocouche de TiO<sub>2</sub> sur la surface du SBA-15. En supposant un recouvrement théorique le plus compact, c'est à dire que les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont liés entre eux par les arrêtes et en supposant une distance Ti-O égale à 1,9 Å, le nombre de mole de titane par unité de surface correspond à **23μmol Ti/m<sup>2</sup>**. Dans notre cas, nous nous trouvons en léger excès par rapport à une monocouche compacte sauf pour le solide TST4. Les analyses élémentaires des solides TST

sont représentées dans le Tableau 24 ci-dessous et nous permettent de calculer la quantité réelle de titane présente sur le support après recouvrement.

Type de Solide	% Si	% Ti	% C
TST3A	34,71	6,96	1,17
TST3B	34,59	6,93	1,40
TST4	31,09	10,57	0,95

**Tableau 24 : Analyse élémentaire des solides TST**

Les résultats obtenus nous montrent que pour les solides TST3 seulement 3,2  $\mu\text{mol Ti/m}^2$  sont présents sur le support alors que le taux de recouvrement augmente à 5,5  $\mu\text{mol Ti/m}^2$  pour le solide TST4. Les solides TST3 et TST4 ne contiennent pas assez de titane pour former une monocouche uniforme. L'oxyde de titane est donc dispersé sur la surface du SBA-15. On ne constate aucune différence du taux de titane dans les matériaux TST3A et TST3B alors que ces matériaux sont issus de supports siliciques dégazés à 120°C et 180°C respectivement. Un dégazage à 120°C suffit à donner les mêmes taux de recouvrement.

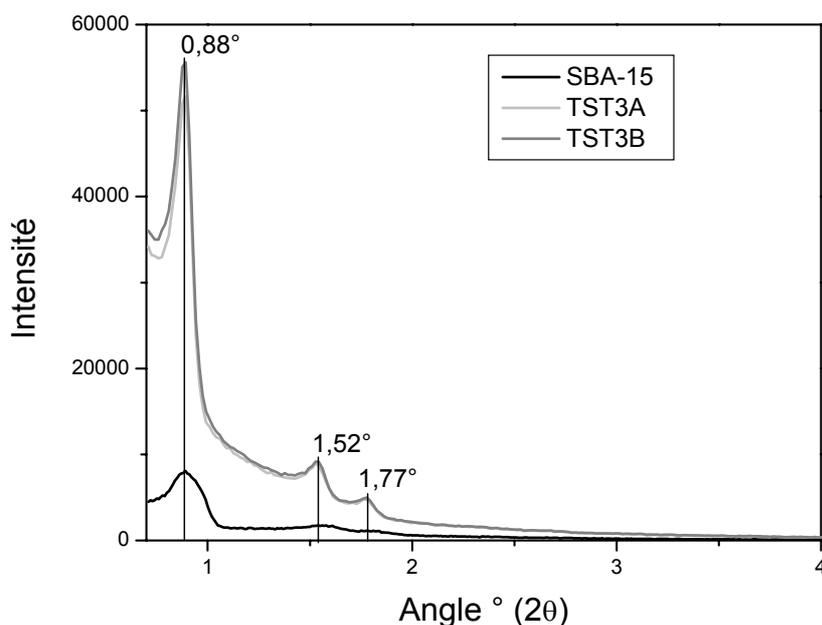
---

## 5.3 Caractérisation des TST

---

### 5.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X aux petits angles nous permet de voir si la structure initiale du MTS silicique a évolué lors du traitement. Théoriquement si le recouvrement est correct, la distance caractéristique de la mésostructure hexagonale ne devrait pas changer.



**Figure 5-3 : Diffractogramme des rayons X aux petits angles du SBA-15 et du TST.**

On constate qu'il n'y a pas d'évolution entre le diffractogramme du solide avant et après recouvrement. La mésosstructure a été conservée après le recouvrement. L'intensité pour les TST est supérieure à celle obtenue pour les SBA-15 (à cause d'un changement d'appareillage durant cette l'étude), mais la structure est bien conservée.

### 5.3.2 Analyses de volumétrie

Les analyses de volumétrie vont nous permettre de voir si la texture du MTS silicique de départ a évolué lors du recouvrement. En effet en recouvrant la surface silicique par de l'oxyde de titane, le diamètre des pores ainsi que la surface spécifique doivent diminuer. De plus le changement d'état de la surface devrait avoir un effet sur le paramètre  $C_{BET}$ .

Grâce aux analyses élémentaires (% silice) et thermogravimétriques (% eau), nous pouvons présenter les isothermes des solides recouverts de titane en fonction de la masse de silice. Elles pourront être comparées avec les isothermes des solides de départ. Les isothermes d'adsorption/désorption des solides TST3A et TST3B (Figure 5-4 Figure 5-5) sont quasiment identiques. Le dégazage entre 120 et 180°C n'est pas important, toute l'eau doit être partie à 120°C sous vide et cela va dans le même sens que les analyses élémentaires de ces solides.

Les isothermes présentées /g de solide montrent une perte de volume et de surface en accord avec l'incorporation de titane. Lorsqu'on applique la correction pour présenter les isothermes en fonction de la masse de silice seule, on constate qu'il n'y a pas d'obstruction des pores. Si c'était le cas, il y aurait une chute visible de la surface et du volume poreux. Cependant, le décalage vers les basses pressions relatives de l'isotherme corrigée montre que le diamètre des

pores a diminué de 6 Å pour les TST3 (Figure 5-4 et Figure 5-5) et de 8 Å pour le TST4 (Figure 5-6).

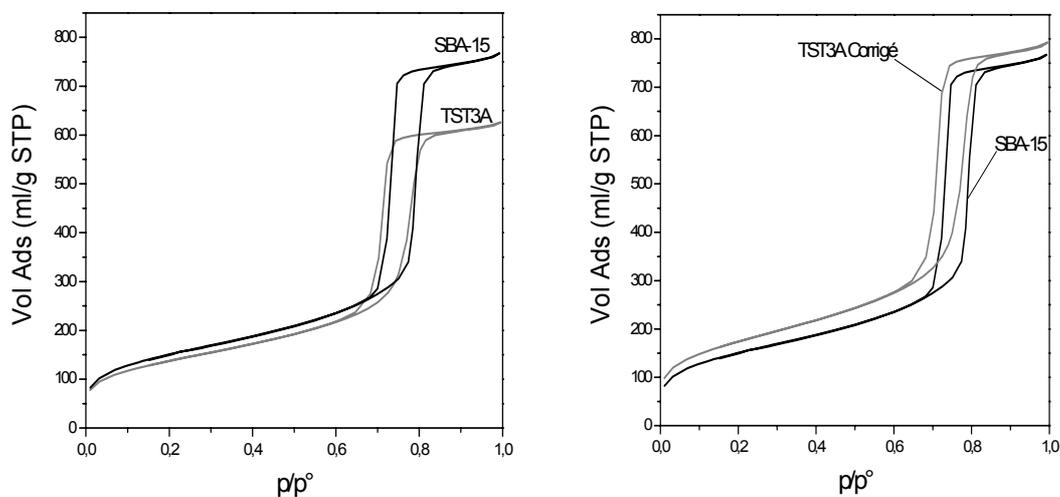


Figure 5-4 : Isothermes du support silicique comparées avec : à gauche l'isotherme du solide TST3A et à droite l'isotherme du solide TST3A corrigée en fonction de la masse de  $\text{SiO}_2$ ,

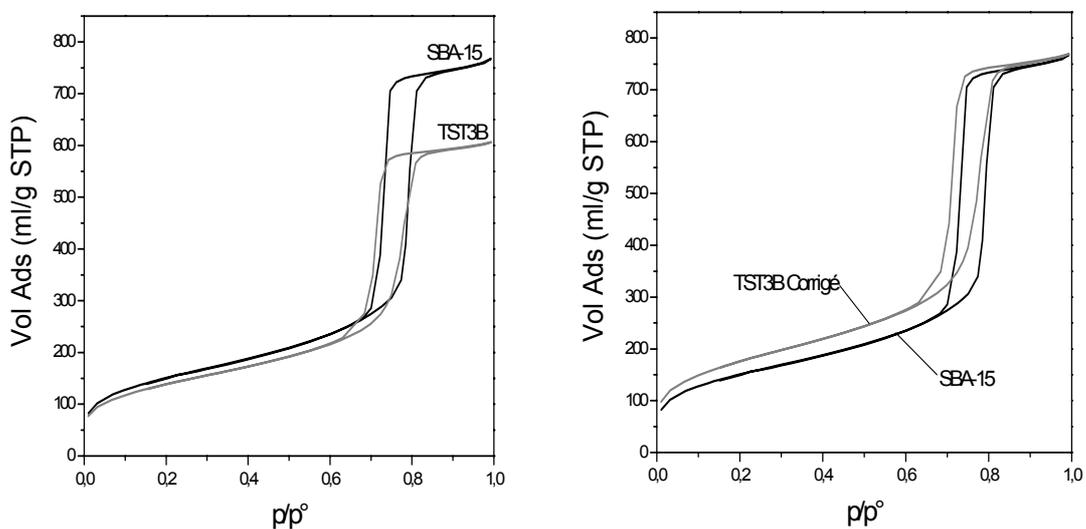


Figure 5-5 : Isothermes du support silicique comparées avec : à gauche l'isotherme du solide TST3B et à droite l'isotherme du solide TST3B corrigée en fonction de la masse de  $\text{SiO}_2$ ,

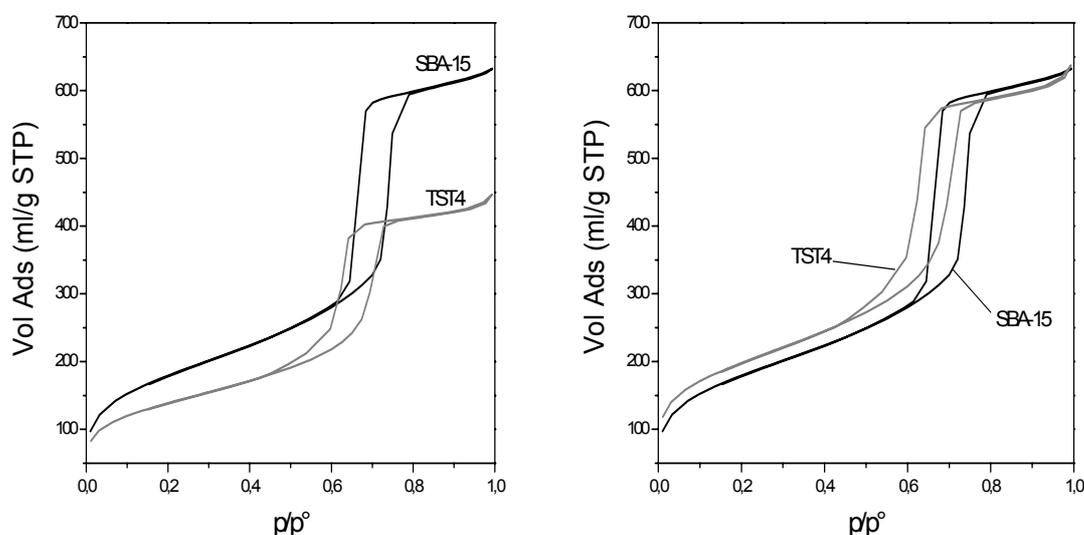


Figure 5-6 : Isothermes du support silicique comparées avec : à gauche l'isotherme du solide TST4 et à droite l'isotherme du solide TST4 corrigée en fonction de la masse de SiO<sub>2</sub>.

Le décalage vers les basses pressions de la marche de désorption pour les solides TST par rapport au solide de départ indique clairement une diminution de la taille des pores. Cette diminution de la taille des pores va dans le sens d'un recouvrement de la surface par l'oxyde de titane.

Type de Solide	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g de SiO <sub>2</sub> )	V <sub>p</sub> (ml/g)	V <sub>p</sub> (ml/g de SiO <sub>2</sub> )	D <sub>BDB</sub> (Å)	Epaisseur (Å) (D <sub>SBA15</sub> - D <sub>TST</sub> )/2	C <sub>BET</sub>
TST3A	497	630	0,95	1,20	90	3	109
TST3B	504	640	0,93	1,18	90	3	94
TST4	497	710	0,66	0,94	68	4	156

Tableau 25 : Données volumétriques des solides TST

L'épaisseur de la couche d'oxyde de titane (Tableau 25) déposée sur la surface du matériau silicique est estimée par différence du diamètre des pores du solide avant et après recouvrement. Nous obtenons des valeurs de l'ordre de 3-4 Å correspondant à l'ajout d'un octaèdre TiO<sub>6</sub> (+3,8 Å attendu). Comme nous avons pu le voir dans l'un des paragraphes précédents la liaison Ti-O mesure environ 1,9 Å. L'épaisseur de la couche d'oxyde de titane déposée est de l'ordre de la monocouche. Cependant, la faible densité de Ti/m<sup>2</sup> obtenu (3-5 μmol/m<sup>2</sup>) montre que cette monocouche n'est pas dense. Nous ne pouvons pas conclure sur les valeurs du paramètre C<sub>BET</sub>.

Les analyses volumétriques nous confirment que le recouvrement d'un MTS silicique par de l'oxyde de titane est effectif mais dispersé. Les solides TST obtenus présentent 500 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique

### 5.3.3 Analyses infrarouge

Les analyses infrarouges des solides de départ (SBA15) et ceux recouverts de TiO<sub>2</sub> sont représentées sur la Figure 5-7 ci-dessous :

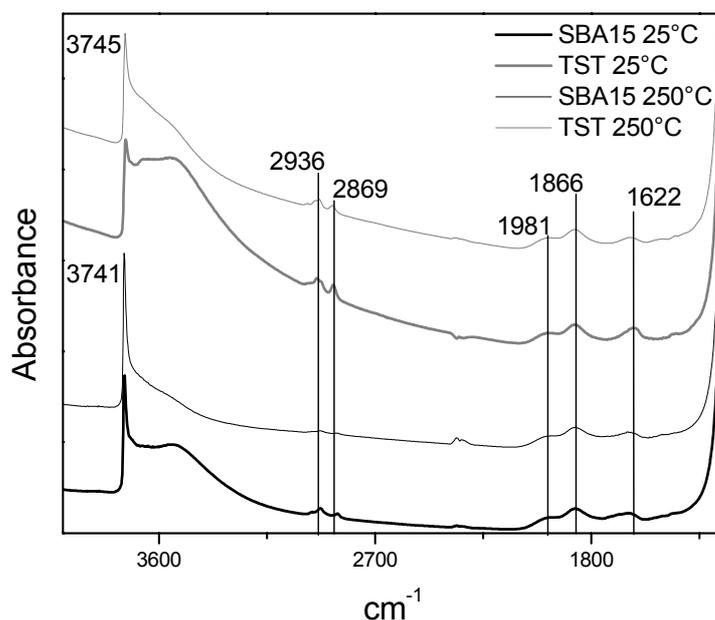
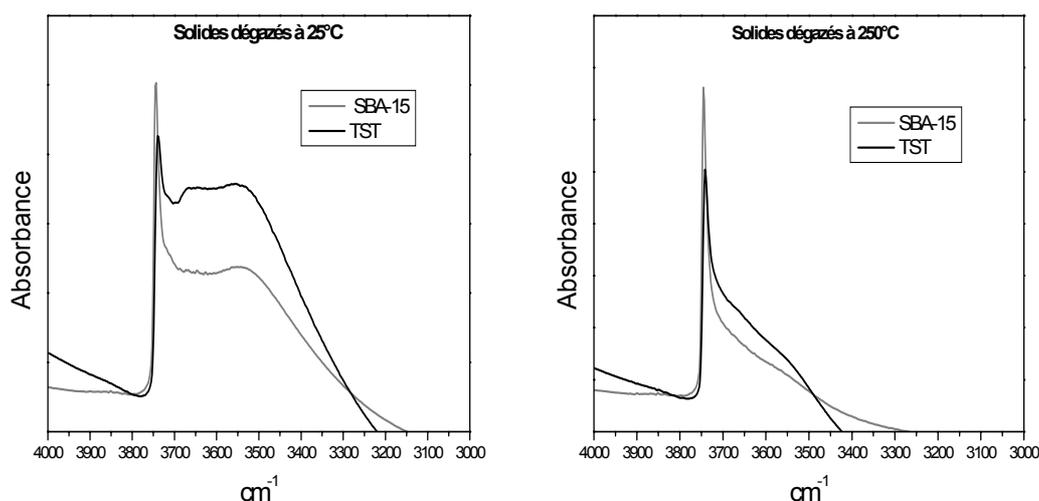


Figure 5-7 : Spectres infrarouges du SBA15 et du TST dégazés à 25 et 250°C.

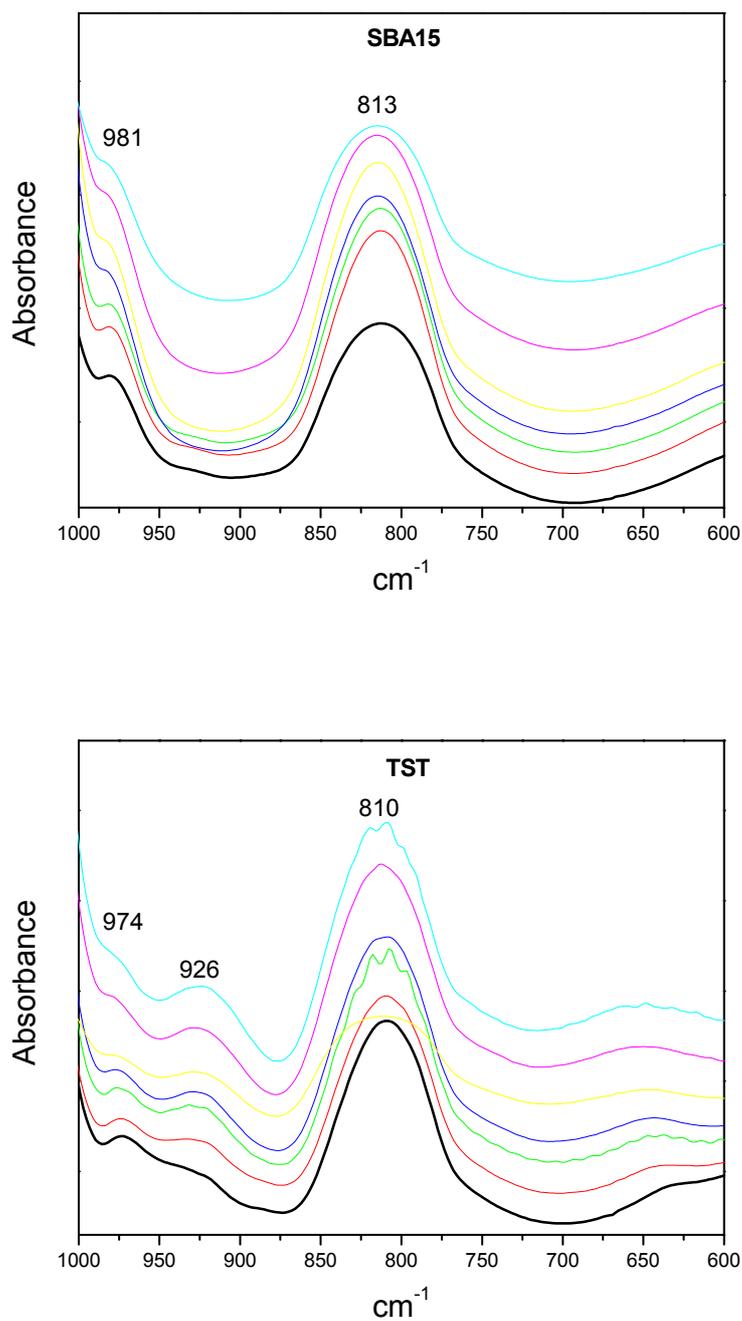
On constate, que ce soit à 25°C ou 250°C, que les deux solides présentent un certain nombre de bandes équivalentes. Les bandes à 1981, 1866, 1622 cm<sup>-1</sup> sont les harmoniques du réseau silicique et servent de référence pour normaliser les spectres.



**Figure 5-8 : Spectres infrarouges du SBA15 et du TST dégazés à 25 (à gauche) et à 250°C (à droite) entre 4000 et 3000 cm<sup>-1</sup>.**

Il apparaît clairement qu'il reste des silanols sur les matériaux recouverts de titane mais avec un léger décalage des bandes Si-OH terminaux à 3741 cm<sup>-1</sup> vers 3745 cm<sup>-1</sup> révélant des Si-OH plus isolés. Les bandes caractéristiques des Ti-OH entre 3720 et 3640 cm<sup>-1</sup> se trouvent dans le massif des Si-OH en interaction dans le solide TST dégazé à 25°C. En effet, des vibrations supplémentaires entre 3600 et 3700 cm<sup>-1</sup> apparaissent nettement sur la Figure 5-8. Le nombre de silanols libres à 3741 cm<sup>-1</sup> a diminué montrant que certains silanols ont réagi avec les précurseurs de titane. Après un dégazage à 250°C, les bandes d'absorption caractéristiques de la vibration  $\nu(\text{OH})$  de Ti-OH apparaissent moins nettement mais forment une bosse entre 3600 et 3700 cm<sup>-1</sup>.

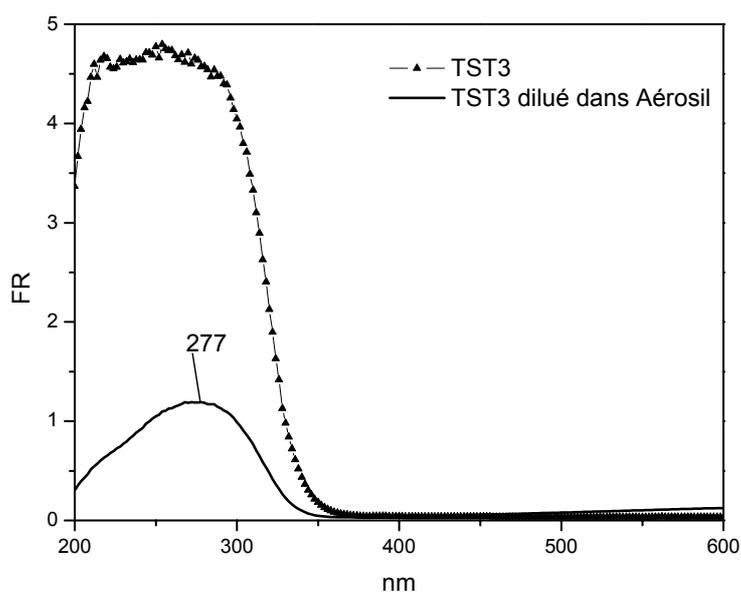
Si on regarde la région des longueurs d'onde entre 1000 et 600 cm<sup>-1</sup> (Figure 5-9), on constate que la seule différence entre le SBA-15 de départ et le solide TST recouvert de TiO<sub>2</sub> est l'apparition d'une bande à 926 cm<sup>-1</sup> et 650 cm<sup>-1</sup>. Cette bande à 926 cm<sup>-1</sup> qui augmente en intensité avec le traitement thermique est attribuable à la liaison Si-O-Ti [21, 22] qui se fait donc au profit de la disparition des bandes de Ti-OH. La question est de savoir si les Si-OH restant sont accessibles ?



**Figure 5-9 : Spectres infrarouges du SBA15 et du TST en fonction de la température.**  
*La courbe en gras est celle du solide dégazé à 25°C suivie de celles des solides dégazés à 100, 150, 200, 250, 300 et 350°C.*

### 5.3.4 Spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis est intéressante dans notre cas, car elle permettra de voir l'interaction des atomes de titane avec leur environnement, et de savoir si l'oxyde de titane se trouve sous forme tétraédrique isolée dans la matrice silicique ou s'il se trouve à l'état polymérisé. La figure ci-dessous nous montre le spectre UV-Vis typique des solides TST :



**Figure 5-10 : Spectre UV-Vis du solide TST3 pur et dilué dans une silice de type Aérosil.**

Le solide ainsi obtenu, présente un seuil d'absorption à une longueur d'onde de 350 nm, ce qui correspond à un band-gap de 3,54 eV. La dilution de l'oxyde de titane dans une poudre de silice inerte dans cette gamme de longueur d'onde, permet de s'affranchir de la saturation du détecteur et de ce fait d'observer plus finement la structure de bande de l'oxyde de titane. On constate que la bande d'absorption des solides TST est centrée à 277 nm. Cette longueur d'onde n'est pas caractéristique de tétraèdres  $\text{TiO}_4$  isolés dans une matrice de silice (210-220 nm). Théoriquement, l'oxyde de titane bidimensionnel pentacoordiné  $\text{TiO}_5$  (pyramidal) absorbe à 256 nm et l'oxyde de titane hexacoordiné  $\text{TiO}_6$  (octaédrique) absorbe à 290 nm. Il en résulte que notre solide présente bien une surface recouverte de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.3.5 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission est montrée ici pour évaluer la texture des matériaux et surtout pour confirmer le maintien de la structure ordonnée.

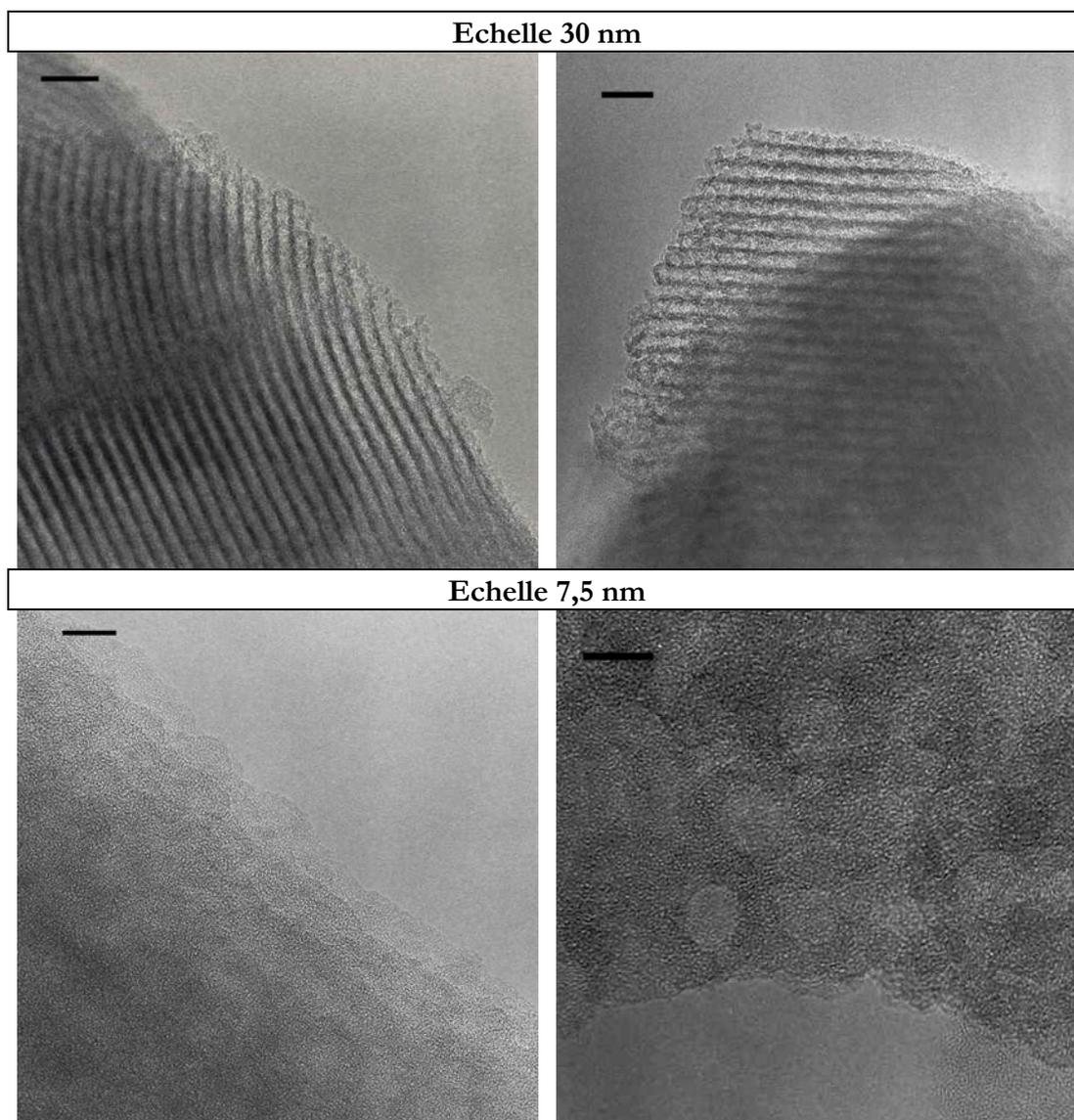
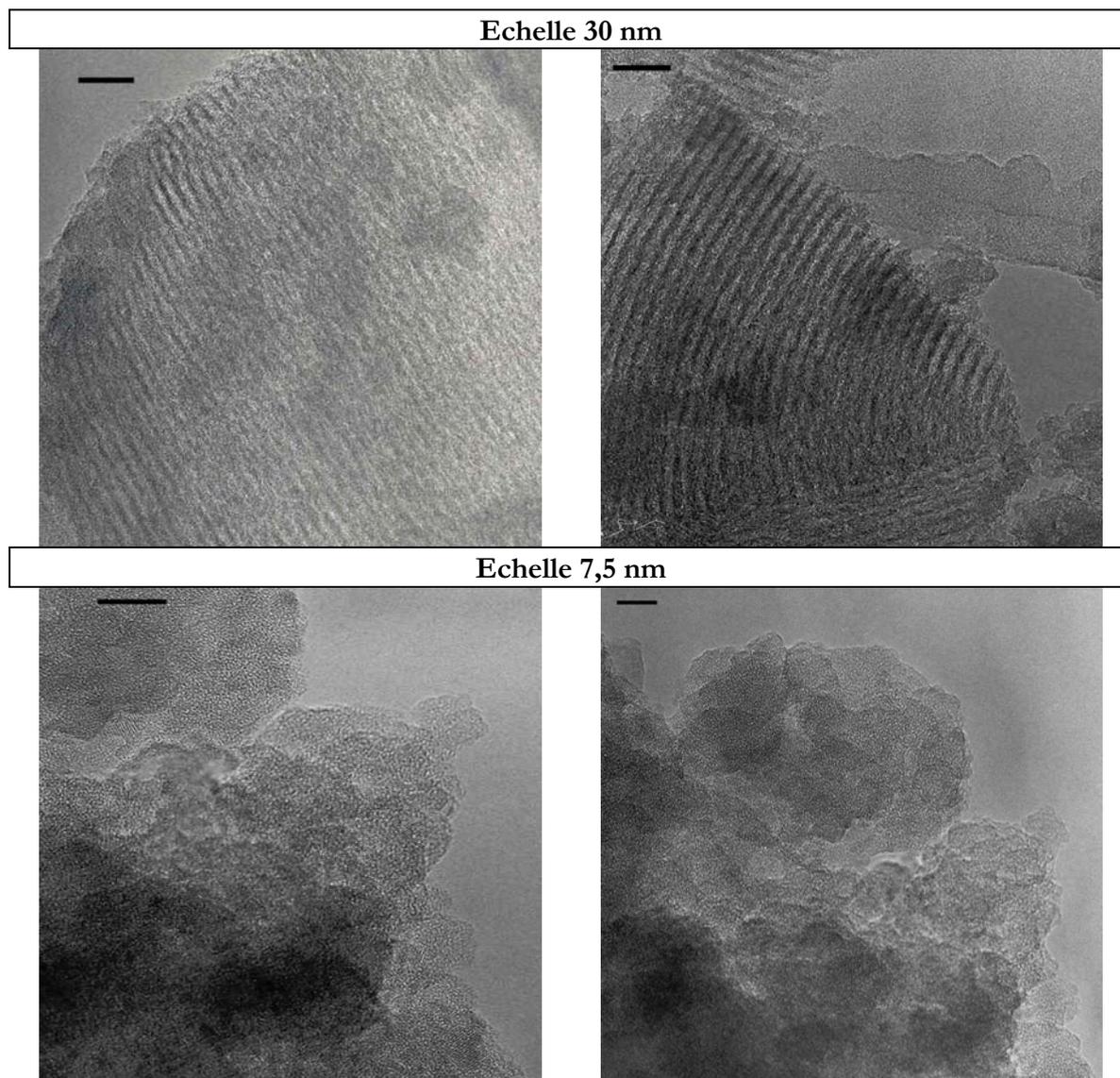


Figure 5-11 : Micrographie MET du solide TST3

Les micrographies du MET présentées sur la Figure 5-11 ci-dessus montrent clairement la conservation de la mésostructure du matériau silicique de départ. A de plus gros grossissements, on constate qu'il n'y a pas la présence de cristallites de  $\text{TiO}_2$ . L'oxyde de titane incorporé dans le matériau initial est donc amorphe. Cela conforte l'hypothèse d'un recouvrement de surface par une monocouche d'oxyde de titane.



**Figure 5-12 : Micrographie MET du solide TST4**

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 5-12, la mésostructure a également été conservée pour le solide TST4 qui comporte la plus grande densité de titane en surface (5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Ce solide est celui présentant le taux d'incorporation de titane le plus élevé (10% en masse). Si on regarde en détail les micrographies à une échelle plus petite on s'aperçoit que le solide TST4 est parsemé de rares et très petites cristallites d'oxyde de titane. Le mode de synthèse des solides TST4 favorise la formation de nanocristaux d'oxyde de titane et explique la quantité plus importante de titane dans cette synthèse.

## 5.4 Conclusion

Le mode de synthèse utilisé pour le recouvrement de la surface de MTS silicique par une couche d'oxyde de titane a permis la formation des matériaux TST. L'avantage de ces matériaux est qu'ils gardent une mésostructure hexagonale bien ordonnée et présentent en surface une monocouche d'oxyde de titane. Elle semble toutefois non dense (3  $\mu\text{mol Ti/m}^2$ ) et il faudrait de ce fait vérifier l'accessibilité des silanols restants.

Cependant, il est clair que les caractérisations effectuées ne permettent pas d'affirmer que la surface de silice est totalement recouverte par de l'oxyde de titane. Il serait intéressant d'effectuer des analyses en RMN <sup>17</sup>O [23] pour comprendre le mode d'ancrage de l'oxyde de titane sur la surface et évaluer le taux de recouvrement. D'un autre côté, des mesures de potentiel zéta (Figure 5-13) nous donneraient une indication sur la nature de la surface du matériau. En effet si le recouvrement du MTS silicique est total, le matériau TST devrait se comporter comme un oxyde de titane du point de vue des charges de surface. Le point de charge neutre de la silice est à un pH = 2 et celui de l'oxyde de titane est à un pH = 6 environ, une évolution du point de charge neutre de la surface en fonction du pH nous renseignera sur la composition de la surface du solide TST. Cette technique peut donc être utilisée pour caractériser des surfaces mais également la proportion des différents oxydes en présences.

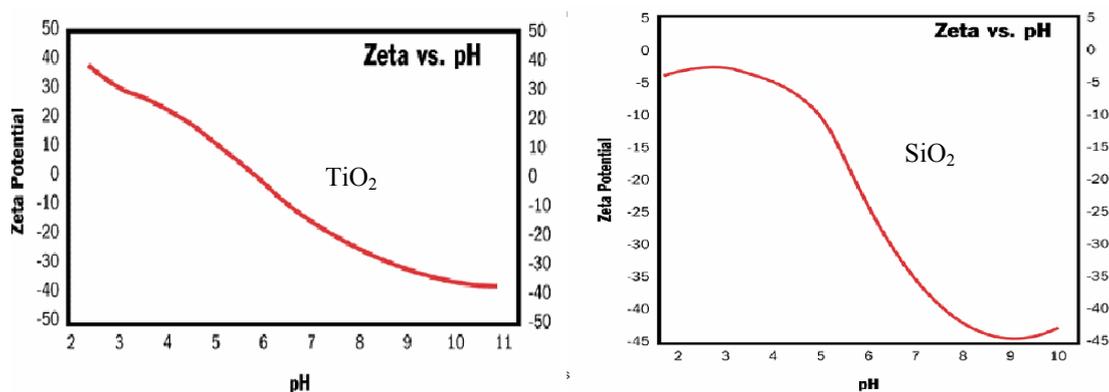


Figure 5-13 : Courbe de titration du potentiel zéta en fonction du pH pour un oxyde de titane à gauche et pour un oxyde de silicium à droite.

Des analyses d'adsorption de D<sub>2</sub>O ou le greffage de triméthylchlorosilane suivi d'un lavage pourraient également nous renseigner sur la quantité de silanols accessibles et donc sur l'uniformité de la couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur les MTS siliciques.

## 6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons élaboré et caractérisé plusieurs oxydes de titane présentant des surfaces spécifiques élevées et une porosité dans le domaine des mésopores. Nous avons constaté que la mésostructuration des oxydes de titane est très délicate.

La seule synthèse présentant une mésostructure est la voie « atrane ». Cependant, la forte interaction entre l'agent structurant de type ammonium quaternaire et le précurseur de titane empêche ce dernier de se condenser pour former une mésostructure stable après libération de la porosité que se soit par calcination ou par extraction. A l'inverse, l'utilisation de tensioactifs tri-blocs copolymères en présence d'un éther de glycol ne permet pas la formation d'une mésophase à cause des interactions trop faibles entre le tensioactif et le précurseur inorganique. Par contre cette voie de synthèse permet de synthétiser un oxyde de titane de type anatase présentant une mésoporosité inter particulaire bien définie due à une taille de grains uniforme et ajustable selon les conditions de synthèse.

La voie donnant les meilleurs résultats en termes de mésoporosité et surface spécifique est la voie sol-gel avec l'utilisation d'urée comme porogène mais celle-ci ne permet pas la mésostructuration. De ce fait, l'utilisation d'une matrice présentant les caractéristiques structurales et texturales souhaitées est une voie très prometteuse à condition de maîtriser le recouvrement de surface par l'oxyde de titane. Toutefois si l'augmentation de surface spécifique est le facteur prépondérant pour un oxyde de titane, la « simple » précipitation d'un alcoolate de titane donne de très bons résultats. Dans le Tableau 26 ci-dessous sont reportés les résultats typiques des synthèses effectuées lors de cette étude.

Type de synthèse	Précurseur	Type d'isotherme	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poreux</sub> (ml/g)	D <sub>pore</sub> (Å)	T <sub>particule</sub> (nm)	Phase
Précip.	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	I	“725”	0,34	10-30	-	Am
Précip. HNO <sub>3</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	“IV”	“358”	0,28	20-40	4	Ana
Atrane Cal.	Ti(Obu) <sub>4</sub>	IV	142	0,22	60	8,7	Ana
P123	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	IV	197	0,29	68	6	Ana
Aérogel	Ti(OEt) <sub>4</sub>	IV	445	0,73	140	-	Am
Xérogel	Ti(OEt) <sub>4</sub>	IV	216	0,35	86	5,4	Am+Ana

**Tableau 26 : Récapitulatif des synthèses de TiO<sub>2</sub> effectuées (données texturales et structurales)**

Depuis plus de dix ans, l'utilisation de tensioactifs en présence de précurseurs siliciques permet d'obtenir des matériaux mésoporeux mésostructurés très intéressants que ce soit du point de vue de la régularité de la texture, de la structure et de la facilité de mise en œuvre. Cependant, l'adaptation de cette voie de synthèse aux oxydes de titane, malgré de nombreux efforts, ne donne pas de bons résultats et cela pour plusieurs raisons :

- Premièrement, l'oxyde de titane a une forte tendance à cristalliser.
- Deuxièmement, l'utilisation de tensioactifs présentant un atome pouvant se lier fortement avec le précurseur organique est déconseillée. Nous avons vu que l'azote engendre des interactions très fortes avec le précurseur inorganique et que cela rend l'étape de libération de la porosité difficile et néfaste pour la mésostructure.

Compte tenu des résultats exposés dans ce chapitre les voies de synthèse par procédé sol-gel sont en l'état actuel des travaux de recherche, celles donnant les meilleurs résultats. La voie de synthèse utilisant des tensioactifs comme agent structurant ne doit pas cependant être abandonnée. Un effort sur la compréhension des interactions intervenant entre les divers agents structurants et les précurseurs d'oxyde de titane est nécessaire pour arriver à trouver un équilibre entre la vitesse d'hydrolyse/condensation du précurseur inorganique et la force des interactions avec l'agent structurant.

## 7 Bibliographie

1. Stone, V.F., Jr.; Davis, R. J.;, *Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Titania and Niobia Mesoporous Molecular Sieves*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(5): p. 1468-1474.
2. Chiche, B., et al., *Butene oligomerization over mesoporous MTS-type aluminosilicates*. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 1998. **134**: p. 145-157.
3. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. sing, *Adsorption by powders and porous solids*, ed. Academic-Press. 1999.
4. Caillerie, J.-B.d.E.d.l., M. Kermarec, and O. Clause, *Impregnation of  $\gamma$ -Alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH : Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterisation*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**: p. 11471-11481.
5. Miyata, S., *The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties - I : The systems  $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$  and  $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$* . Clays and Clay Minerals, 1975. **23**: p. 369-375.
6. Jolly, S., J. Saussey, and J.C. Lavalley, Catal. Lett., 1994. **24**: p. 141.
7. Cabrera, S. and Al, *Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO<sub>2</sub>*. Solid State Science, 2000. **2**: p. 513-518.
8. Cabrera, S., et al., *Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route*. Solid State Science, 2000. **2**: p. 405-420.
9. Cabrera, S., et al. 2000, P200000787: Spain.
10. Frye, C., G. Vincent, and W. Vinzel, *Pentacoordinate Silicon Compounds V. Novel Silatrane Chemistry*. Journal of the American Chemical Society, 1971. **93**(25): p. 6805-6811.
11. Verkade, J.G., Acc. Chem. Res., 1993. **26**: p. 483.
12. Parakanyi, L., P. Hencsei, and L. Nyulaszi, *On the conformation of triethanolamine and the triethanolammonium ion. The crystal sytructure of triethanolammonium bromide*. Journal of Molecular Structure, 1996. **377**: p. 27-33.
13. Milbrath, D.S. and J.G. Verkade, *Bicyclic and tricyclic phosphatrane conditions for transannular  $N \rightarrow P$  bonding in a new class of phosphorus cage compounds*. Journal of American Chemical Society, 1977. **99**(20): p. 6607-6613.
14. Galarneau, A., et al., *True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature*. Langmuir, 2001. **17**(26): p. 8328-8335.
15. Chew, C.H., et al., *Microemulsion System with Monobutyl Ether of Ethylene Glycol or Diethylene Glycol as Cosurfactant*. J. Dispersion Science and Technology, 1988. **9**(1): p. 17-31.
16. Zemb, T. *Caractérisation in-situ de nanomatériaux par diffusion RX aux petits angles*. in *Congrè Zeolite et Catalyse*. 2003. Autrans.
17. Zemb, T. and P. Linder, *Neutrons, X-Ray and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, ed. T. Zemb and P.Linder. 2002: Elsevier.
18. Zheng, j.-Y., et al., *Synthesis and Characterization of mesoporous titania and silica-titania materials by urea templated sol-gel reactions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **49**: p. 189-195.
19. Zheng, J.-Y., et al., *Synthesis of mesoporous titanium dioxide materials by using a mixture of organic compounds as a non-surfactant template*. Journal of Material Chemistry, 2001. **11**: p. 3367-3372.

20. Zheng, J.-Y., et al., *Sol-Gel Synthesis of Mesoporous Titania using Nonsurfactant Organic Compounds as Templates*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000. **354**: p. 771-782.
21. Gao, X. and I.E. Wachs, *Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties*. Catalysis Today, 1999. **51**(2): p. 233-254.
22. Maira, A.J., et al., *Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene*. Journal of Catalysis, 2001. **202**: p. 413-420.
23. Lafond, V., et al., *<sup>17</sup>O MAS NMR Study of the Bonding Mode of Phosphonate Coupling Molecules in a Titanium Oxo-Alkoxy-Phosphonate and in Titania-Based Hybrid Materials*. Chem. Mater, 2003. **15**: p. 4098-4103.



# Chapitre IV : Modification des oxydes de titane poreux par des alkylphosphonates

---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>177</b>
<b>2</b>	<b>LES AGENTS DE COUPLAGE ORGANOPHOSPHORES .....</b>	<b>178</b>
<b>2.1</b>	<b>Mode d'ancrage sur TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>178</b>
<b>2.2</b>	<b>Synthèse de l'agent de greffage .....</b>	<b>180</b>
2.2.1	Synthèse de l'agent de greffage (Me <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> (PO)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -TBD .....	180
2.2.1.1	<i>Synthèse du 3-bromopropylphosphonate de diéthyle .....</i>	<i>180</i>
2.2.1.2	<i>Couplage du 3-bromopropylphosphonate de diéthyle avec la TBD .....</i>	<i>181</i>
2.2.1.3	<i>Synthèse de l'ester silylé du phosphonate .....</i>	<i>181</i>
2.2.2	Synthèse de l'agent de greffage C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> PO(OH) <sub>2</sub> .....	182
<b>3</b>	<b>TiO<sub>2</sub> FONCTIONNALISÉ PAR TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .....</b>	<b>183</b>
<b>3.1</b>	<b>La catalyse basique hétérogène .....</b>	<b>183</b>
3.1.1	Rappel sur les catalyseurs solides basiques et leurs utilisations .....	183
3.1.2	Greffage de fonctions basiques sur les MTS siliciques et applications en catalyse basique hétérogène. ....	185
3.1.2.1	<i>Avec des fonctions amines .....</i>	<i>186</i>
3.1.2.2	<i>Avec des fonctions ammonium quaternaire .....</i>	<i>187</i>
3.1.2.3	<i>Avec des fonctions guanidines .....</i>	<i>188</i>
3.1.2.4	<i>Conclusion .....</i>	<i>189</i>
<b>3.2</b>	<b>Greffage de TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> et TST .....</b>	<b>190</b>
3.2.1	Protocole de greffage .....	190
3.2.2	Caractérisation des solides greffés .....	191
3.2.2.1	<i>Analyses élémentaires .....</i>	<i>191</i>
3.2.2.2	<i>Analyses de volumétrie .....</i>	<i>191</i>
3.2.2.3	<i>Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P .....</i>	<i>193</i>
<b>3.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>194</b>
<b>4</b>	<b>TiO<sub>2</sub> FONCTIONNALISÉ PAR C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-PO(OH)<sub>2</sub> .....</b>	<b>196</b>
<b>4.1</b>	<b>Greffage de C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-PO(OH)<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> et TST .....</b>	<b>197</b>
<b>4.2</b>	<b>Caractérisation des oxydes de titane hydrophobes .....</b>	<b>198</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>199</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>200</b>



# 1 Introduction

Le développement des matériaux hybrides organiques-inorganiques a permis d'élargir considérablement le domaine d'application des matériaux. En combinant les propriétés de la partie organique et de la partie inorganique, les matériaux hybrides sont très prometteurs dans de nombreuses applications (optiques, biochimiques, catalytiques, résistance mécanique et thermique, magnétisme, électronique).

Hormis le cas du silicium, la liaison M-C ( $M \neq \text{Si}$ ) n'est pas assez stable vis à vis de l'hydrolyse, le greffage de groupements organiques sur la surface d'oxydes nécessite donc l'utilisation d'agents de couplage. Ces agents de couplage sont des molécules organiques présentant deux caractéristiques :

- la possibilité de pouvoir être fonctionnalisées
- la possibilité de former une liaison stable avec l'oxyde

De nombreux travaux ont été réalisés sur la modification de surfaces d'oxydes *via* des interactions avec les groupements hydroxyles de surface. Les agents de couplage utilisés sont des organosilanes, des alcoxydes de titane modifiés, des agents complexants tels que les  $\beta$ -dicétones, les  $\beta$ -cétosters et les acides carboxyliques. Les acides carboxyliques présentent l'avantage de former des monocouches auto assemblées sur un grand nombre d'oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mica et  $\text{TiO}_2$ ). L'utilisation de ce type d'agent de greffage peut être intéressante en terme de recouvrement de surface, mais elle présente le désavantage de perdre sa sélectivité lorsque la molécule à greffer est polyfonctionnelle. Les silices sont des matériaux de choix comme support de greffage. En effet, la fonctionnalisation de leur surface est facilement réalisable grâce aux agents de couplage silylés tels que les silanes, alcoxysilanes et chlorosilanes. Cependant, l'utilisation de ces mêmes agents de couplage pour la fonctionnalisation d'autres oxydes montre quelques limites : la liaison M-O-Si ( $M = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr} \dots$ ) présente une faible stabilité vis à vis de l'hydrolyse. Depuis de nombreuses années, du fait du comportement similaire de la liaison Si-C et de la liaison P-C par rapport à l'hydrolyse, la chimie des composés organophosphorés a permis l'obtention d'une large gamme de groupements organiques fonctionnels. De plus, en 20 ans, de très nombreux articles ont mis en évidence la très grande stabilité de la liaison M-O-P ( $M \neq \text{Si}$ ) vis à vis de l'hydrolyse. De ce fait les acides organophosphorés (esters d'acide phosphorique, acides phosphoniques et acides phosphiniques) et leurs sels ( $\text{R}_x\text{P}(\text{O})(\text{OX})_{(3-x)}$  avec  $x = 1$  ou  $2$  et  $\text{X} = \text{H}, \text{Na}, \text{NR}_3, \text{Et}, \text{Me}_3\text{Si}$ ) sont de très bons candidats pour la modification des surfaces d'oxydes métalliques ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), des métaux ( $\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe} \dots$ ) ou des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ).

Dans ce chapitre, nous traiterons de l'utilisation d'agents de greffage organophosphorés afin de pouvoir fonctionnaliser les oxydes de titane synthétisés lors de cette étude. Parallèlement à la synthèse d'oxyde de titane à grande surface spécifique, nous avons entrepris une collaboration avec l'UMR-CNRS 5637 (G. Guerrero, H. Mutin, A. Vioux) afin de réaliser la synthèse d'agents de couplage organophosphorés présentant des fonctions guanidines (basiques) et alkyles (hydrophobes). Le greffage de fonctions basiques permettrait d'obtenir

des matériaux pouvant être utilisés comme catalyseurs basiques hétérogènes et, le greffage de fonctions alkyles permettrait d'obtenir des matériaux hydrophobes à grande surface spécifique stables en milieu basique.

## 2 Les agents de couplage organophosphorés

L'excellente affinité des acides phosphoniques pour les surfaces d'oxydes métalliques, en particulier pour l'oxyde de titane, font de ces acides des agents de couplage idéaux. Le greffage sélectif par les fonctions acides phosphoniques pour des agents de couplage bifonctionnels de type  $RPO(OH)_2$  (avec R = chaîne hydrocarbonée possédant une autre fonction) sur les oxydes de titane permet la création de matériaux hybrides ayant un vaste champ d'application (membranes céramiques, cellules photoélectrochimiques, matériaux pour l'optique et catalyse enzymatique).

### 2.1 Mode d'ancrage sur $TiO_2$

L'avantage principal des agents de greffage organophosphorés est la stabilité de la liaison M-O-P vis à vis de l'hydrolyse. Un autre avantage encourageant l'utilisation d'agents de couplage organophosphorés est la non formation de ponts P-O-P dans les conditions classiques de modification de surface. A l'inverse, les agents de couplage silylés couramment utilisés sont susceptibles de former facilement des ponts Si-O-Si inter-chaîne alkylsilane et ainsi de se polycondenser de façon anarchique à la surface du matériau à greffer.

Le mécanisme de greffage des composés organophosphorés sur la surface des oxydes de titane est étudié depuis peu [1]. Théoriquement, la fonction phosphonate peut se lier sur la surface de l'oxyde de manière mono, bi ou tridentate (Figure 2-1). Il s'avère que le mécanisme de greffage implique deux processus : la coordination de la fonction P=O sur les sites acides de Lewis et la condensation des groupements P-OH avec les hydroxyles de surface Ti-OH. La liaison avec la surface d'une façon monodentate est une étape nécessaire pour l'ancrage bi ou tridentate. La présentation du mode de couplage tridentate comme dans un phosphonate de titane lamellaire montre que les trois liaisons P-O-Ti sont équivalentes.

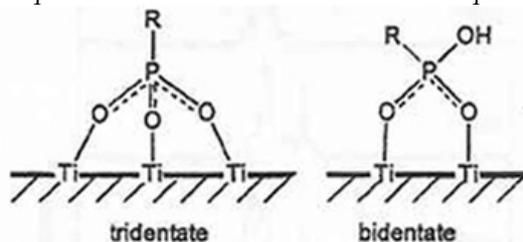


Figure 2-1 : Mode d'ancrage des phosphonates sur une surface de  $TiO_2$ ,

Le mode de condensation des groupes P-OX (X = H, SiMe<sub>3</sub>, Et) avec la surface de titane s'effectuerait selon une attaque de l'anion phosphonate sur le titane dans le cas de X=H ou selon une attaque du titane par les groupements phosphoryles puis phosphonates dans le cas d'un agent de couplage de type ester (Figure 2-2).

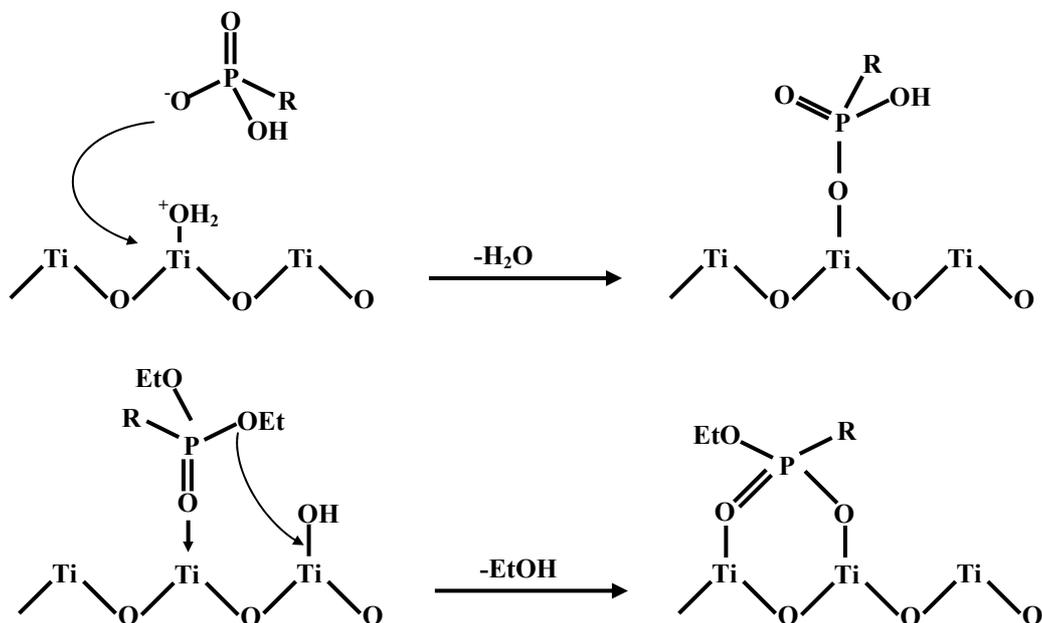


Figure 2-2 : Modes de greffage d'un acide phosphonique et d'un phosphonate sur une surface de TiO<sub>2</sub>.

Cette hypothèse est basée sur des résultats récents de Lafond *et al.* [2] *via* une étude en RMN de <sup>17</sup>O.

Si la réaction est effectuée dans des conditions de pH, température ou concentration trop sévères, ou si le support présente une faible stabilité chimique, on risque d'avoir formation de phase phosphonate métallique qui peut se former par processus de dissolution précipitation impliquant la coupure des liaisons Ti-O-Ti (Figure 2-3).

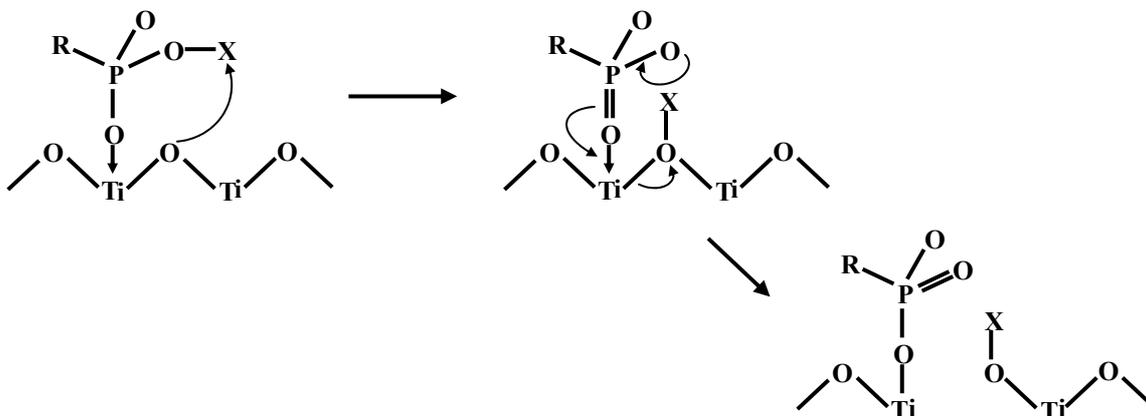


Figure 2-3 : Mécanisme de rupture de la liaison Ti-O-Ti

## 2.2 Synthèse de l'agent de greffage

En vue d'ancrer des fonctions basiques et hydrophobes sur la surface des oxydes de titane présentés dans le chapitre précédent, nous avons utilisé deux agents de greffage. Leur différence porte sur le type d'agent de couplage utilisé. Pour le greffon porteur de la fonction basique de type guanidine (1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (TBD)), nous avons utilisé comme agent de couplage un ester silylé de phosphonate ( $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{PO})(\text{CH}_2)_3\text{-X}$  ( $\text{X} = \text{TBD}$ )) alors que pour le greffon porteur de la fonction hydrophobe (octane ( $\text{C}_8$ )), nous avons utilisé un acide phosphonique  $(\text{OH})_2(\text{PO})\text{-R}$  ( $\text{R} = \text{C}_8$ ).

### 2.2.1 Synthèse de l'agent de greffage $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{PO})(\text{CH}_2)_3\text{-TBD}$

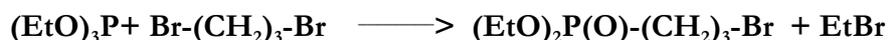
Cette synthèse se déroule en trois étapes :

- Premièrement : synthèse du 3-bromopropylphosphonate de diéthyle  $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ .
- Deuxièmement : couplage du 3-bromopropylphosphonate de diéthyle  $(\text{EtO})_2\text{OP}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$  et de la TBD
- Troisièmement : préparation de l'ester silylé du phosphonate précédent et obtention de  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{PO})(\text{CH}_2)_3\text{-TBD}$ .

Toutes les étapes de synthèse se font en milieu organique anhydre.

#### 2.2.1.1 Synthèse du 3-bromopropylphosphonate de diéthyle

Le mode de synthèse choisi, la réaction d'Arbuzov, correspond formellement à une substitution d'un groupement éthyle du triéthylphosphite avec un réarrangement autour de l'atome de phosphore par un groupement alkyle porteur d'un atome de brome en  $\gamma$  selon l'équation suivante :

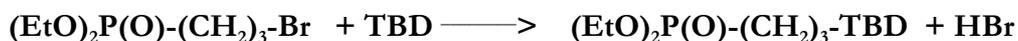


Le mode de synthèse suit le protocole décrit ci-après :

36,27 g (0,219 mol) de triéthylphosphite et 66,21 g (0,328 mol) de dibromopropane sont placés sans solvant dans un tricol muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant. Le montage est placé sous argon. Le milieu réactionnel est agité à 140°C pendant 12 heures. Après retour à température ambiante, l'excès d'EtBr formé est éliminé sous vide et le résidu huileux distillé sous pression réduite ( $10^{-2}$  mbar) pour donner 23,82 g (0,092 mol, 42%) du composé sous forme d'une huile incolore.

### 2.2.1.2 Couplage du 3-bromopropylphosphonate de diéthyle avec la TBD

L'ancrage de la guanidine TBD sur la chaîne alkyle portée par le phosphonate est effectuée par une substitution du brome par la fonction amine secondaire en  $\beta$  de la fonction imine selon le schéma ci-après :



La formation de HBr nécessite l'usage d'un excès de base TBD afin de piéger cet acide.

Le couplage entre le 3-bromopropylphosphonate de diéthyle avec la TBD suit le protocole décrit ci-dessous :

Dans un ballon tricol sous argon surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 2,68 g de TBD (19,31 mmol) dans 75 ml d'acétonitrile sec. A ce milieu sont rajoutés 5,33 g (38,62 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . L'ampoule à brome est remplie d'une solution de 5 g (19,31 mmol) de 3-bromopropylphosphonate de diéthyle dans 25 ml d'acétonitrile sec. Le milieu réactionnel est alors chauffé à  $90^\circ\text{C}$  et le contenu de l'ampoule ajouté goutte à goutte pendant une heure. Après retour à température ambiante, du pentane puis de l'éther diéthylique sont ajoutés pour précipiter les sels. Après filtration sur verre fritté, le filtrat est concentré au rotavapor et distillé sous pression réduite ( $10^{-2}$  mbar) pour donner 3,12g (0,0098 moles, 51%) d'une huile jaune.

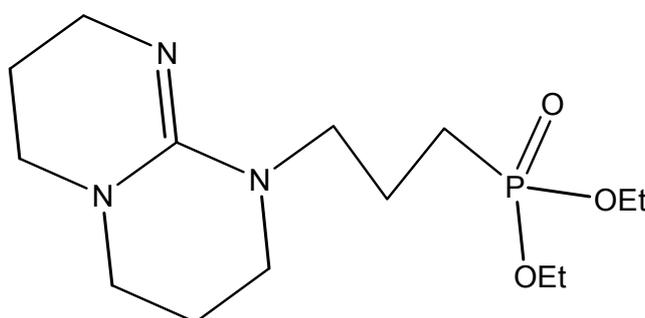
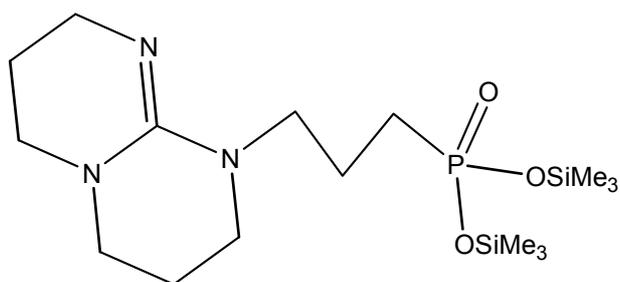


Schéma 1

### 2.2.1.3 Synthèse de l'ester silylé du phosphonate

La synthèse de l'ester silylé du phosphonate fonctionnalisé par la TBD se fait selon le protocole décrit ci-dessous :

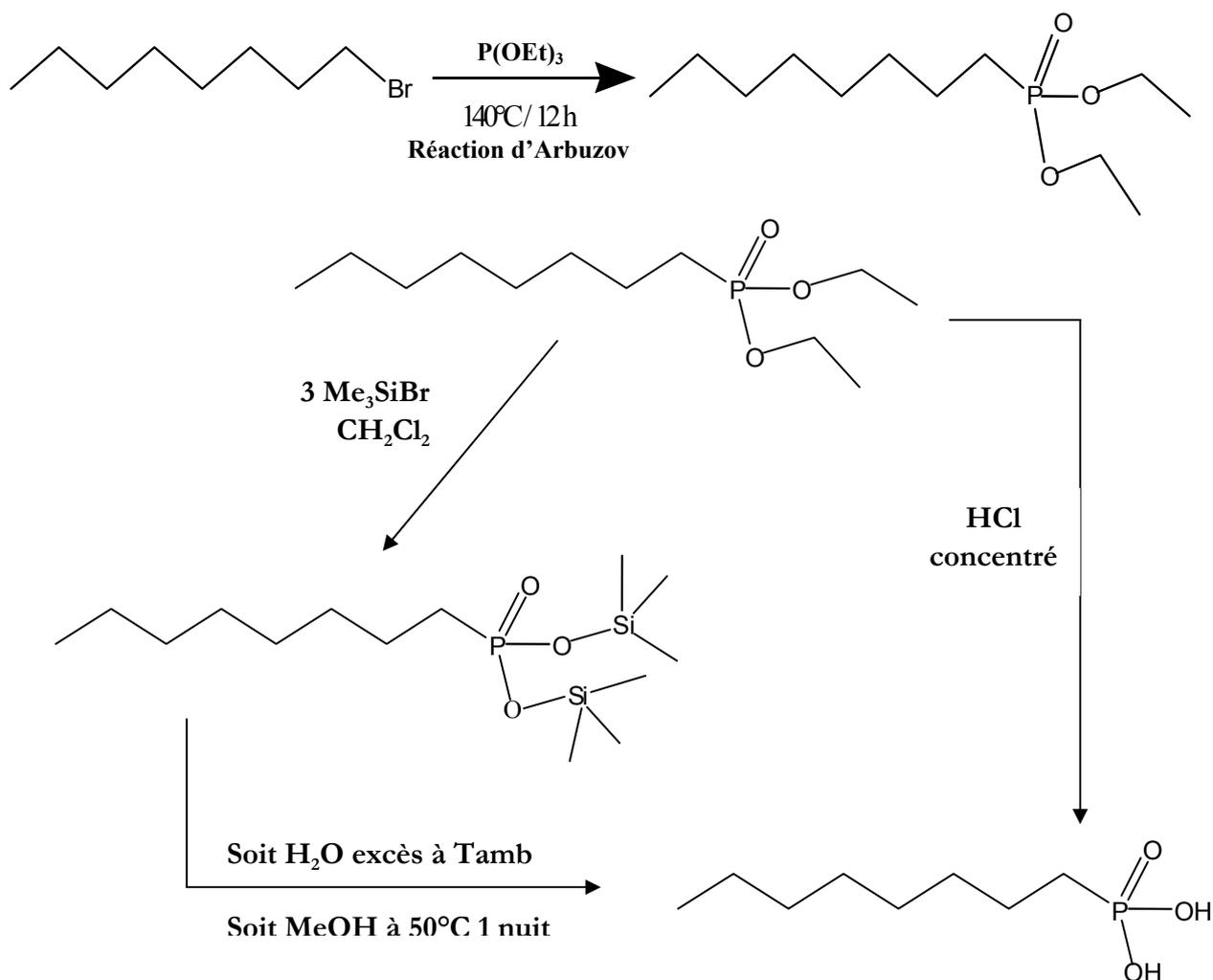
Dans un tricol sec sous argon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on dissout 0,523 g (1,65 mmoles) du phosphonate précédent dans 20 ml de dichlorométhane sec. 0,757 g (4,95 mmoles/1,5 fois en excès) de bromotriméthylsilane ( $\text{Me}_3\text{SiBr}$ ) sont alors ajoutés au mélange réactionnel qui est laissé sous agitateur pendant 2 heures. Après ce temps, une RMN du proton du milieu brut indique la disparition des signaux des groupements éthyloxy du phosphonate. Le milieu réactionnel est alors concentré sous vide pour donner quantitativement le produit sous la forme d'une huile orange.



Il était intéressant de préparer un greffon phosphonate porteur de la base guanidine sous la forme ester triméthyl silylé car cela constitue une alternative à l'utilisation d'ester dialkyle beaucoup moins réactif que l'acide pour les réactions de greffage d'oxydes métalliques. En effet les esters triméthyl silylés sont beaucoup plus réactifs que leurs homologues alkylés vis à vis de l'hydrolyse et cette plus grande réactivité leur permet de pouvoir réagir directement sur les titanols de surface.

### 2.2.2 Synthèse de l'agent de greffage $C_8H_{17}PO(OH)_2$

Typiquement, la synthèse de ce type d'agent de greffage se fait selon la réaction d'Arbuzov :



### 3 TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé par TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

La fonctionnalisation d'un oxyde de titane par une guanidine (base forte) permettrait une utilisation en catalyse basique hétérogène de ce type de matériau hybride.

---

#### 3.1 La catalyse basique hétérogène

Comparée à la catalyse acide hétérogène, la catalyse basique hétérogène a été beaucoup moins développée, en particulier du point de vue des applications industrielles [3, 4]. Bien que plusieurs types de solides basiques existent couvrant un large domaine de basicité, leur utilisation courante dans le milieu industriel se heurte à plusieurs écueils. Tout d'abord, l'utilisation de la soude et de la potasse en milieux aqueux ou alcooliques ne peut être détrônée pour des raisons financières à condition de ne pas prendre en compte l'impact environnemental. D'un autre côté, hormis l'oxyde de magnésium et les hydroxydes doubles lamellaires HDL, la stabilité des solides basiques présentant des surfaces spécifiques élevées reste le point faible de ces catalyseurs hétérogènes.

---

##### 3.1.1 Rappel sur les catalyseurs solides basiques et leurs utilisations

Il existe à ce jour quelques catalyseurs solides basiques présentant des propriétés intéressantes du point de vue de la texture et de l'activité.

Les oxydes alcalino-terreux tels que MgO ne présentent une basicité intrinsèque que lorsqu'ils sont traités à haute température [5]. La température de calcination a une influence directe sur la nature et la force des sites. Ces matériaux ont des applications catalytiques dans des réactions baso-catalysées comme les réactions d'aldolisation [6], de transestérification [7] et d'alkylation [8].

Les hydroxydes doubles lamellaires, HDL, sont des composés lamellaires formés de feuillets chargés positivement entre lesquels se situent des anions solvatés par des molécules d'eau. La composition ainsi que la nature des anions et cations jouent un rôle sur la basicité. La plupart des travaux concernent l'utilisation des ions Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pour former l'HDL hydrotalcite de formule Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Le traitement thermique de ce solide est également important. Les HDL présentent une structure lamellaire stable jusqu'à 300°C. Au delà, la déshydroxylation des feuillets et le départ des anions compensateurs aboutissent à la perte de la structure lamellaire et de la surface spécifique. Ceci a pour conséquence d'engendrer la formation d'oxydes mixtes de type Mg(Al)O. Pour des calcinations inférieures à 600°C ce phénomène est réversible. Ainsi, la réhydratation du matériau induit le retour à la structure lamellaire de départ [9, 10]. Les HDL ont des applications catalytiques qui dépendent grandement de l'anion de compensation. Ainsi, l'échange ionique d'une

hydrotalcite par t-BuOK permet d'obtenir l'HDL Mg-Al-O-t-BuO où les anions t-BuO<sup>-</sup> vont être les sites catalytiques [11]. La basicité des oxydes mixtes dépend plutôt de la teneur et de la nature des cations des feuilletts [12].

En effet, on distingue pour ces solides trois types de sites basiques :

- O<sup>2-</sup> isolés de forte basicité
- les paires acides-bases Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> et Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> de basicité moyenne
- OH faiblement basiques

Les HDL ont été utilisées dans des réactions Knoevenagel [13], d'Henry [14], de Michael [15], de Claisen-Schmidt [16] et de transestérification [17].

La silice, l'alumine ou l'oxyde de magnésium peuvent être utilisés en tant que supports sur lesquels est réalisée l'imprégnation de sels ou de métaux basiques. L'alumine a été très utilisée et plus particulièrement le couple KF-alumine. La basicité de ce solide résulterait de l'existence de différents sites comme F<sup>-</sup>, AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et O<sub>2</sub><sup>-</sup>. La teneur en fluorure et l'activation thermique semblent être les principaux paramètres régissant la force basique du matériau [18]. Ce type de catalyseur est disponible commercialement et trouve des applications dans plusieurs réactions basiques (Knoevenagel, Michael).

Le traitement de la  $\gamma$ -alumine avec du sodium conduit à un solide super basique. La basicité est due au transfert d'électrons métal-Na puisque le sodium se présente sous sa forme ionique à la surface du catalyseur. L'imprégnation d'autres supports comme la silice et MgO par des sels de sodium suivie d'une calcination conduit également à des solides super basiques [18, 19]. Les applications des bases inorganiques supportées sur des métaux sont l'isomérisation d'alcènes et l'hydrogénation [20]. Ces solides présentent néanmoins un désavantage, ils doivent être manipulés sous atmosphère inerte car ils sont sensibles à l'air et l'humidité.

Les zéolithes sont des catalyseurs acides bien connus. Cependant, elles peuvent être utilisées en tant que catalyseurs basiques après modification par échange d'ions ou imprégnation. L'échange d'ions conduit à des solides peu basiques [21]. De ce fait, les applications sont limitées. L'imprégnation de sels, suivie de leur dégradation par calcination permet d'obtenir des solides plus basiques [22-24]. Lorsqu'on emploie des sels de césium, la forte basicité qui en résulte s'explique par la dispersion d'oxyde de césium dans la zéolithe. Les applications de ces solides vont de la réaction de Knoevenagel à des réactions d'isomérisation et de deshydrogénation [25, 26]. Les zéolithes étant microporeuses, elles ne sont utilisables que dans des réactions impliquant de petites molécules.

### 3.1.2 Greffage de fonctions basiques sur les MTS siliciques et applications en catalyse basique hétérogène.

Dans le but d'obtenir des catalyseurs à haute surface spécifique et présentant des tailles de pores capables de faire diffuser des molécules plus volumineuses, il a été envisagé d'obtenir des catalyseurs basiques par ancrage covalent de fonctions basiques sur des solides de type MTS siliciques. Il est également possible d'imprégner le support avec des sels basiques [27-29]. Une autre voie de synthèse réside dans l'échange d'ions à partir de MTS aluminosiliciques. La décomposition thermique des sels engendre la formation d'oxydes basiques incorporés dans le solide.

En plus de ces propriétés texturales intéressantes, les matériaux nanostructurés purement siliciques offrent des qualités d'état de surface, comme une répartition uniforme des silanols avec peu de défauts. Ces propriétés permettent de contrôler plus facilement par la suite, les différentes étapes de modification de surface et ainsi d'accéder, après ancrage de molécules actives en catalyse, à des systèmes catalytiques mieux définis que ceux obtenus avec des supports traditionnels.

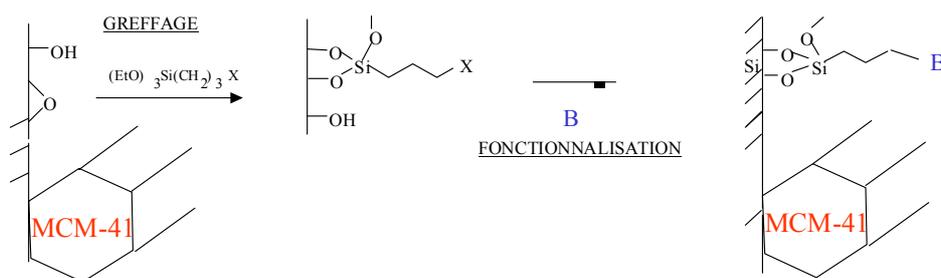


Figure 3-1 : Préparation de MTS siliciques fonctionnalisés

Des systèmes catalytiques greffés ont été préparés soit par silylation directe de la surface silicique mésoporeuse avec un trialkoxyalkylsilane possédant une fonction active sur la chaîne alkyle (Figure 3-1), soit par ancrage d'une molécule active par substitution ou couplage au niveau d'une chaîne fonctionnelle prégreffée. Ces matériaux ont été appliqués à différents types de catalyse supportée telles que la catalyse d'oxydoréduction par ancrage de complexes de métaux de transition, la catalyse acido-basique par ancrage de molécules organiques acides ou basiques. Dans ce dernier cas, les différentes fonctions ou molécules ancrées sont des fonctions amines primaires, secondaires et tertiaires [30-32], des diamines [33], des hydroxydes d'ammonium quaternaires [34] et des guanidines (TMG, TBD)[35-40].

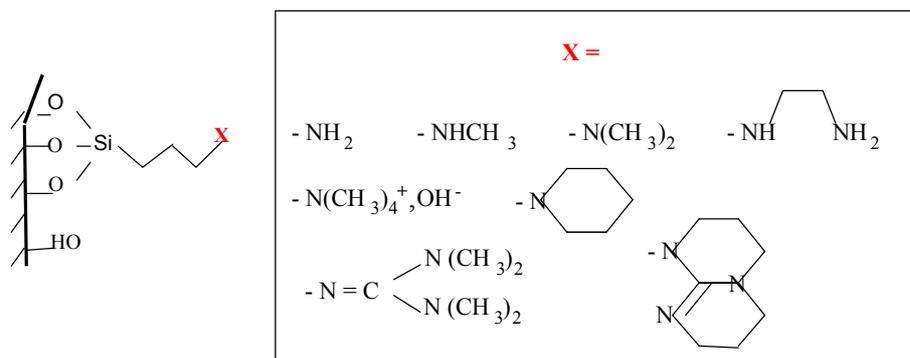


Figure 3-2 : Fonctions ou molécules basiques greffées sur la surface de MTS siliciques

### 3.1.2.1 Avec des fonctions amines

Les fonctions amines greffées sont actives pour promouvoir la réaction d'addition d'acide gras sur le glycidol qui a conduit à une nouvelle méthode de préparation de monoglycérides [30]. Dans ce cas, le cycle catalytique comporterait une espèce intermédiaire carboxylate d'ammonium. Du fait de la force basique relativement faible des fonctions amines, ces dernières ne sont actives que dans de réactions peu exigeantes telles que la réaction de Knoevenagel [31] (Figure 3-3)

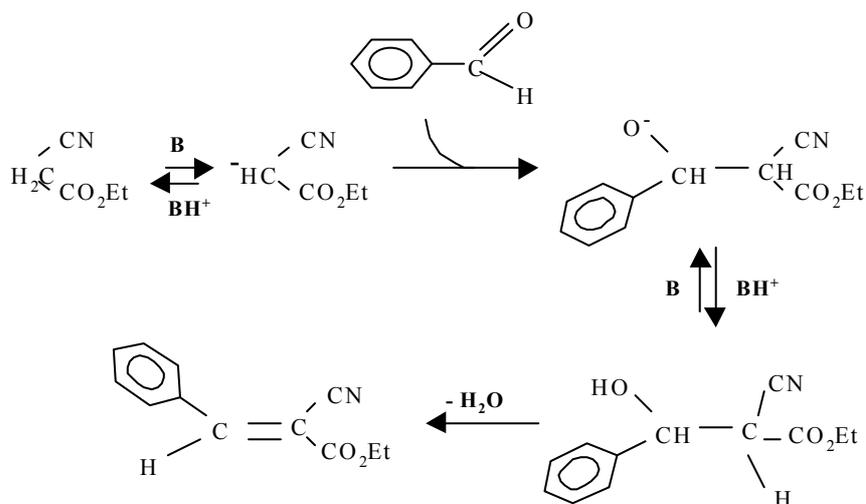
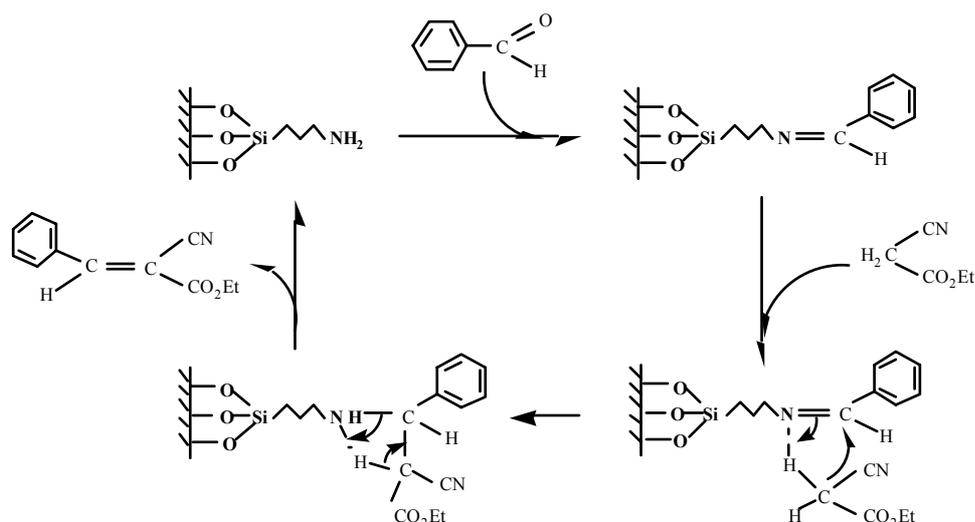


Figure 3-3 : Réaction de Knoevenagel

ou la nitroaldolisation [32]. Il est à noter de plus que l'ordre de réactivité dans les deux cas, amine primaire  $\gg$  amine tertiaire, s'explique par l'intervention de mécanismes différents. Dans le cas de l'amine primaire, le cycle catalytique comprend la formation d'une imine très réactive, qui ne peut être formée avec les amines tertiaires [31, 32].

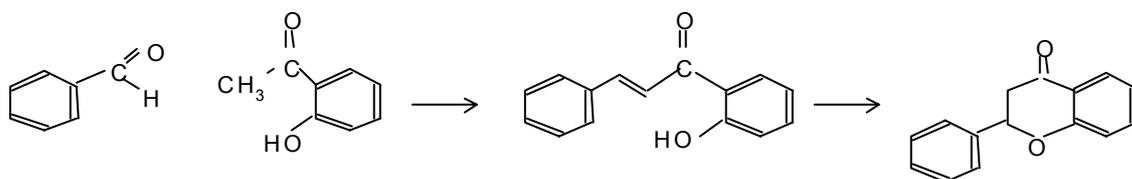


**Figure 3-4 : Réaction de Knoevenagel en présence d'un MTS fonctionnalisé par une amine primaire**

Par ailleurs, les diamines greffées se sont avérées plus réactives car non seulement elles catalysent la réaction de condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle mais encore leur activité catalytique est très élevée quelle que soit la nature du dérivé carbonyle utilisé (benzaldéhyde, cétones cycliques ou aliphatiques [33]). De plus, ces diamines catalysent aussi la réaction d'aldolisation entre l'acétone et un aldéhyde aromatique.

### 3.1.2.2 Avec des fonctions ammonium quaternaire

L'hydroxyde d'ammonium quaternaire greffé s'est avéré beaucoup plus basique car ce solide greffé catalyse aussi les réactions de Michaël [34]. Ainsi, l'addition de Michaël intramoléculaire qui fait suite à l'aldolisation entre le benzaldéhyde et la 2-hydroxyacétophénone donne la flavanone (Schéma 2)



**Schéma 2 : Aldolisation entre le benzaldéhyde et la 2-hydroxyacétophénone**

De même, ce catalyseur induit une attaque intramoléculaire d'une liaison oléfinique de type Michaël par le groupe phénolique du produit de la réaction de Knoevenagel entre le salicylaldéhyde et le glutaconate de diéthyle. Cette cyclisation, qui est très rapide en présence de l'hydroxyde de tétraalkylammonium greffé, conduit au chromène avec une très grande sélectivité (Schéma 3).

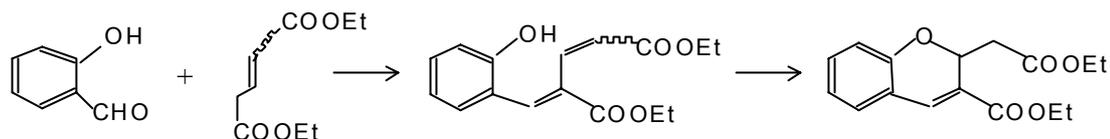


Schéma 3 : Formation du chromène

### 3.1.2.3 Avec des fonctions guanidines

Les guanidines sont des bases organiques parmi les plus fortes qui puissent exister. Cette qualité particulière a été valorisée en catalyse hétérogène supportée par leur greffage sur polymère [41, 42]. Leur ancrage sur silices mésoporeuses de type MCM-41 a donné lieu à des catalyseurs très efficaces en catalyse basique supportée pour des réactions exigeantes telles que des réactions de transestérification [36] ou de Michaël [35]. Ainsi dans le cas de la réaction entre la cyclopenténone et le cyanoacétate d'éthyle, l'avantage des sites basiques forts est de favoriser sélectivement la réaction désirée d'addition 1-4 par rapport aux autres réactions secondaires telles que les autres condensations (dimérisations) ou les réactions de réarrangements. Un autre exemple de ce type concerne la réaction d'annellation de Robinson pour laquelle la réaction de cyclisation de type aldolisation fait suite à une réaction d'addition de type Michaël. (Schéma 4).

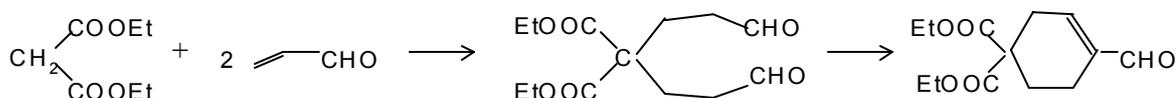


Schéma 4

Un autre cas intéressant qui illustre la réactivité particulière des guanidines greffées est leur utilisation dans la réaction de condensation de l'heptanal et de l'acide malonique qui conduit à l'acide 3-nonénoïque, précurseur de la lactone  $\gamma$ -nonanoïque (arôme de la noix de coco) [40] (Schéma 5)

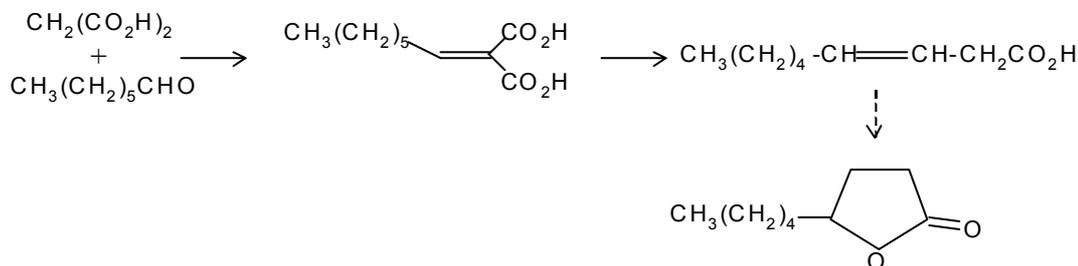


Schéma 5

Par ailleurs leur efficacité dans la réaction d'époxydation d'alcèn-2-one [35, 40] s'explique par leur aptitude à déprotoner  $H_2O_2$ , pour conduire à une paire d'ions ( $HOO^-$ ,  $MTS-TBDH^+$ ) hydrophobes. Le caractère lipophile du catalyseur à base de matériau hybride, favoriserait

l'adsorption du substrat oléfinique qui réagit ensuite via un intermédiaire résultant d'une addition 1-4 (Schéma 6).

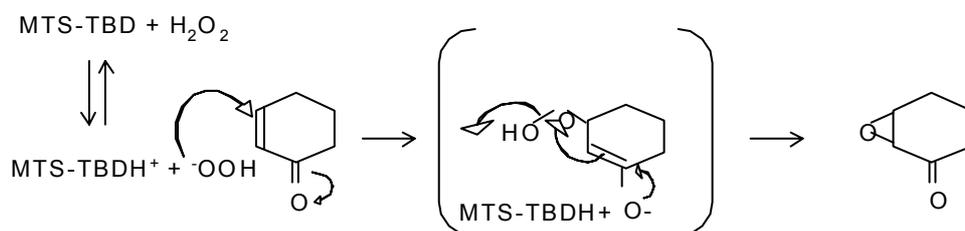


Schéma 6

Un autre type de matériaux hybrides minéraux–organiques nanostructurés et basiques a été également développé notamment par l'équipe de Macquarrie [43, 44]. Ces catalyseurs, préparés par co-condensation de précurseurs de silice et des organotrialkoxysilanes en présence d'agents structurants, présentent des réactivités légèrement différentes de celles des solides MTS greffés avec les mêmes molécules basiques, probablement en raison des accessibilités différentes aux sites du fait de leur texture beaucoup moins régulière.

#### 3.1.2.4 Conclusion

Malgré leur très grand potentiel en catalyse basique, ces matériaux hybrides basiques quel que soit leur type de préparation, présentent une stabilité réduite dans les conditions d'utilisation courante pour lesquelles les réactifs sont mis en réaction en phase liquide, du fait de l'hydrolyse possible du support silicique lorsque des solvants aqueux sont utilisés ou lorsque l'eau est un produit de la réaction. Dès lors, le développement de ces systèmes hybrides pour leur application en catalyse basique requiert des efforts de recherche afin de stabiliser ces systèmes par recouvrement de surface ou en utilisant d'autres types d'oxydes minéraux.

A l'inverse de la silice, l'oxyde de titane est beaucoup moins sensible à l'hydrolyse en milieu basique. C'est pourquoi, nous avons entrepris d'étudier la fonctionnalisation des oxydes de titane à grande surface spécifique synthétisés lors de cette étude par des fonctions guanidines (TDB) (Schéma 7). Les matériaux seront soit des purs oxydes de titane ou des silices nanostructurées recouvertes par de l'oxyde de titane (matériaux TST). L'utilisation de ce type de matériaux permet d'obtenir des supports alliant des propriétés texturales (TiO<sub>2</sub> mésoporeux ou MTS silicique recouvert de TiO<sub>2</sub>) avec les qualités chimiques de l'oxyde de titane, en particulier leur stabilité vis à vis de l'hydrolyse.

*Remarque :* du fait de la présence de titane les réactions de type transestérification et époxydation baso-catalysées ne pourront pas être considérées. En effet, l'activité intrinsèque possible du titane selon un autre processus lié à sa nature métal de transition peut également catalyser ces réactions.

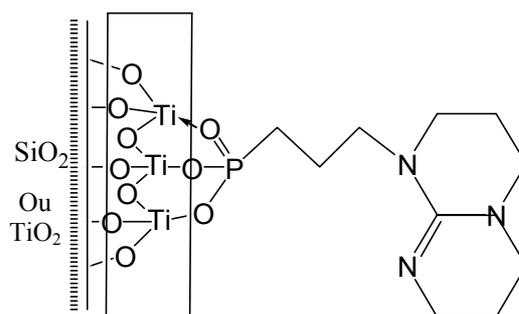


Schéma 7 : Ancrage de la TBD sur un oxyde de titane par un agent de couplage organophosphoré.

### 3.2 Greffage de TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> et TST

Pour cette étude, nous avons utilisé deux supports différents :

- un oxyde de titane mésoporeux obtenu par la voie de synthèse P123 + BSC (3868C)
- un matériau de type TST (TST3A = MTS silicique de type SBA-15 recouvert de TiO<sub>2</sub>)

#### 3.2.1 Protocole de greffage

Le recouvrement de la surface a été effectué en utilisant le greffon de type TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en milieu organique anhydre. La quantité de greffons introduite est calculée en fonction de la surface spécifique du matériau à recouvrir afin d'obtenir une monocouche. La quantité nécessaire de phosphonate est calculée sachant que l'encombrement projeté sur une surface d'un groupement RPO<sub>3</sub> est de 25 Å<sup>2</sup> [45]. De ce fait, en fonction de la masse de matériau à recouvrir, donc en fonction de la surface disponible, on calcule le nombre de moles de greffon pour obtenir un monocouche. D'ordinaire, le recouvrement de surface par TBD-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se fait selon le protocole suivant :

Dans un tricol sec sous argon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on dissout la quantité nécessaire d'ester silylé pour former une monocouche sur la surface de l'oxyde dans 20 ml de dichlorométhane sec. On ajoute alors la quantité nécessaire d'oxyde et on laisse agiter 48 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est filtré sur un filtre à membrane et le solide résiduel est lavé avec du dichlorométhane sec, de l'éthanol, de l'acétone et de l'éther et séché sous vide à 120°C pendant 12 heures.

$$M_{\text{Greffon}} = 405 \text{ g/Mol}$$

Type de solide	Nom	Masse de solide (g)	Surface m <sup>2</sup> /g	Quantité de greffon (mmol)
TiO <sub>2</sub> TST3A	GG33	0,5	497	1,65
TiO <sub>2</sub> P123 + BCS (3868C)	GG34	1	182	1,20

Tableau 1 : Fonctionnalisation de TiO<sub>2</sub> par TBD

### 3.2.2 Caractérisation des solides greffés

#### 3.2.2.1 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des solides greffés vont nous permettre d'estimer la quantité et la densité de greffon sur les solides.

Nom	%C	%P	%N	%Ti	%Si
GG33 (TST3A)	11,5	3,36	2,78	4,72	15,41
GG34 (3869C)	4,37	1,65	0,96	47,48	-

#### 3.2.2.2 Analyses de volumétrie

Les caractérisations volumétriques des solides greffés nous permettent de constater que la surface spécifique et le volume poreux des matériaux greffés ont diminué, indiquant que la surface a bien été greffée.

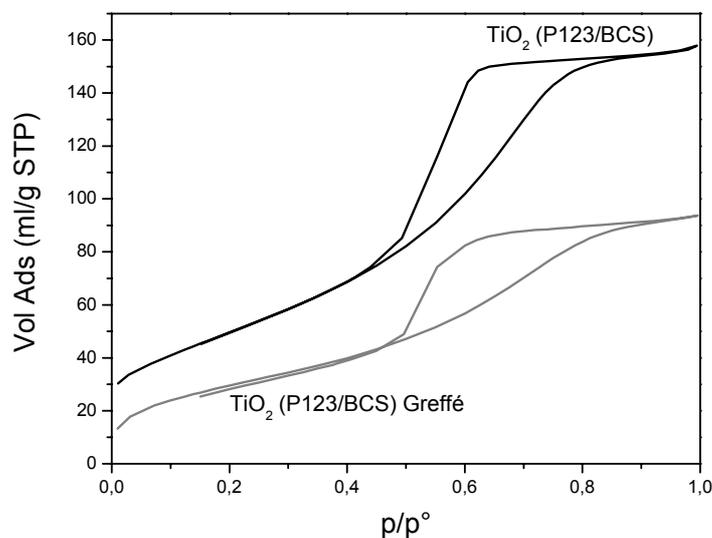
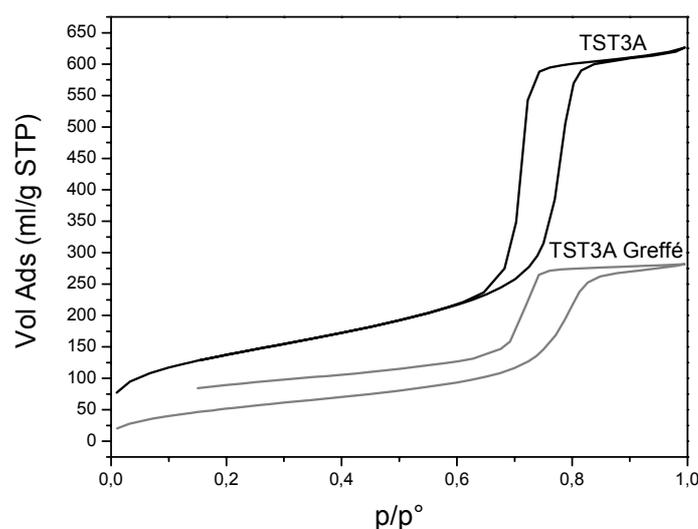


Figure 3-5 : Isothermes de l'oxyde de titane P123/BCS (3868C) avant et après fonctionnalisation par la TBD.

L'oxyde de titane P123/BCS, possédant une porosité inter-particulaire montre une diminution de la taille des pores de 57 à 53 Å, donc de 4 Å. La distribution de taille de pore est très large comme si les plus grands pores n'avaient pas été greffés.



**Figure 3-6 : Isothermes du matériau TST avant et après fonctionnalisation par la TBD.**

De façon surprenante, le greffage sur le TST (SBA-15 recouvert de titane) n'a pas entraîné de diminution de taille de pore comme si tous les greffons se trouvaient en surface. De plus il y a une anomalie lors de la désorption pour le solide greffé. Cette anomalie résulterait d'un retard lors de la désorption dû à une rétention d'azote dans les pores.

Les données volumétriques relatives aux solides fonctionnalisés sont présentées dans le Tableau 2 ci-dessous :

Nom	$S_{\text{Avant}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{Après}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{p.Avant}}$ ( $\text{ml}/\text{g}$ )	$V_{\text{p.Après}}$ ( $\text{ml}/\text{g}$ )	$D_{\text{Avant}}$ ( $\text{Å}$ )	$D_{\text{Après}}$ ( $\text{Å}$ )
GG33 (TST3A)	497	190	0,96	0,43	90	90
GG34 (3868C)	182	111	0,24	0,15	57	53

**Tableau 2 : Données volumétriques des solides TST et P123/BCS avant et après fonctionnalisation de la surface.**

Les résultats des analyses élémentaires couplés aux résultats volumétriques permettent de calculer la densité de greffons donc de fonctions basiques ancrées sur la surface des matériaux en fonction de la surface du solide initial :

- Pour le solide  $\text{TiO}_2$  P123/BCS le taux de greffage est de **2,2 greffons/nm<sup>2</sup>**
- Pour le solide TST le taux de greffage est de **3,2 greffons/nm<sup>2</sup>**

Le taux de recouvrement est plus élevé pour le solide TST. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les solides de type TST ne présentent pas un recouvrement complet de la surface par l'oxyde de titane.

### 3.2.2.3 Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ et $^{31}\text{P}$

La RMN du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{31}\text{P}$  confirme la présence des greffons sur les solides.

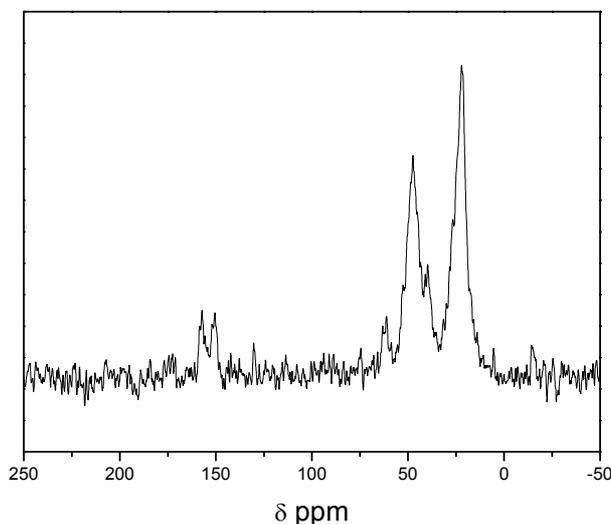


Figure 3-7 : RMN  $^{13}\text{C}$  typique des solides greffés avec  $\text{TBD}-(\text{CH}_2)_3\text{-PO}(\text{OSiMe}_3)_2$

La RMN du carbone Figure 3-7 présente plusieurs pics qui en théorie sont :

Déplacement chimique (ppm)	Attribution
24,1	$\text{PCH}_2$
30,4	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$
44,2 et 45,2	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$
48 et 48,6	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$
48,6	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$
153,3	$\text{N}=\text{C}-\text{N}$

Sur les solides fonctionnalisés, on retrouve la raie à 153,3 ppm qui est caractéristique de l'environnement  $\text{N}=\text{C}-\text{N}$  pour la guanidine. Ceci confirme la présence de la fonction basique sur le support. On constate un dédoublement de la raie attribuée au carbone de type imine ce qui peut provenir d'un blocage partiel de conformation par liaison hydrogène avec les hydroxyles de surface.

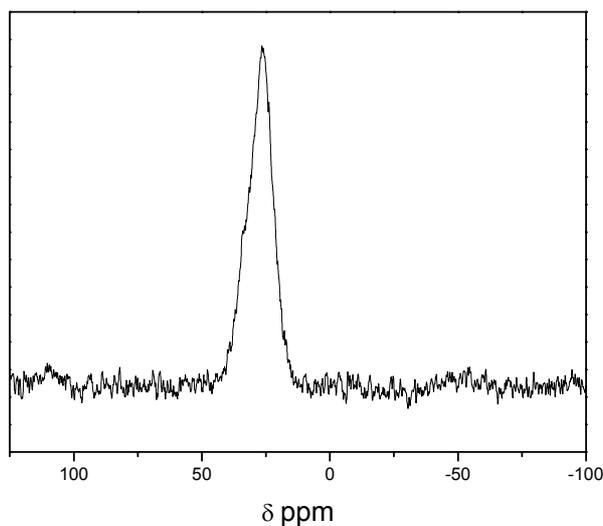


Figure 3-8 :  $RMN^{31}P$  des solides greffés  $TBD-(CH_2)_3-PO(OSiMe_3)_2$

La RMN du  $^{31}P$  sur la Figure 3-8 montre un pic large centré à 26 ppm. Théoriquement les pics en RMN du  $^{31}P$  des liaisons P-O d'un phosphonate sont fins. L'élargissement et le blindage de ce pic indiquent bien que le phosphonate a été greffé sur la surface d'une manière tridentate. En effet, lorsque les liaisons P-O sont liées à la surface il y a un blocage de configuration ; elles perdent ainsi leur libre rotation. Cela a pour effet un élargissement des pics en RMN.

### 3.3 Conclusion

La fonctionnalisation d'oxydes de titane par une base forte de type guanidine (TBD) a été effectuée en vue d'une utilisation en tant que catalyseur basique. L'activité catalytique de ces matériaux hybrides est en cours d'évaluation sur des réactions types comme la réaction d'aldolisation entre le benzaldéhyde et l'acétone par exemple (Schéma 8) :

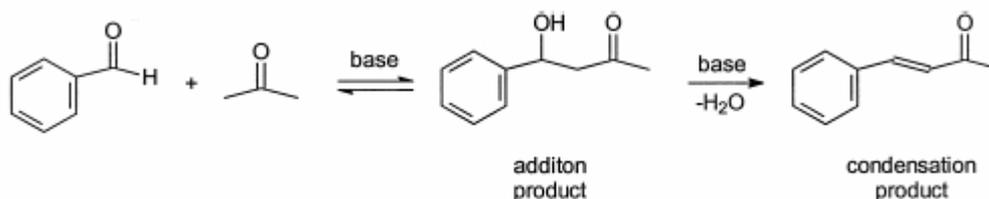


Schéma 8 : Réaction d'aldolisation baso-catalysée entre l'acétone et le benzaldéhyde.

Les résultats de ces tests permettront de compléter la caractérisation de ces matériaux notamment sur l'accessibilité des sites catalytiques et sur la stabilité mécanique et catalytique.

La fonctionnalisation de MTS silicique de type MCM-41 par des guanidines via un agent de couplage de type triméthoxysilane réalisé par Scheldon *et coll.* [37] donne des taux de greffage de fonction basique de 0,56 mmol/g de solide.

Type de support	mmol/g	Nb. Greffon/nm <sup>2</sup>
MCM-41 [37]	0,56	-
TiO <sub>2</sub> P123/BCS	0,66	2,2
TST	2,6	3,2

**Tableau 3 : Comparaison du taux de greffage de fonctions guanidine entre divers supports mésoporeux.**

L'utilisation d'agents de couplage organophosphoré permet un taux de greffage plus élevé (Tableau 3). On constate que même si le solide TST (GG33) ne présentait pas un recouvrement complet de sa surface par de l'oxyde de titane, le taux de fonctions basiques ancrées est très élevé. Néanmoins le solide TiO<sub>2</sub> P123/BCS (GG34) présentant un taux de fonctions basiques de 0,66 mmol/g fonctionnalisé par un agent de couplage phosphonate, du fait de la stabilité de la liaison Ti-O-P, devrait présenter une plus grande stabilité catalytique et mécanique qu'une silice mésoporeuse pour une utilisation en catalyse basique.

Les matériaux hybrides TiO<sub>2</sub> fonctionnalisés par un agent de couplage organophosphoré sont une alternative très prometteuse à l'utilisation de silice notamment pour des utilisations en milieu basique.

## 4 TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé par C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-PO(OH)<sub>2</sub>

La fonctionnalisation d'oxydes de titane par des chaînes alkyles via un agent de couplage phosphoré permet de rendre les matériaux hydrophobes.

Les matériaux qui possèdent à la fois une surface spécifique élevée, un volume mésoporeux important et accessible avec des ouvertures de pore monodisperses et des propriétés de surface hydrophobe présentent un intérêt majeur pour leurs applications soit pour l'amortissement, soit pour la chromatographie. Dans le premier cas, l'intrusion d'eau sous l'application d'une pression dans des matériaux mésoporeux hydrophobes a été proposée pour des applications dans l'amortissement des structures (suspensions de voiture, trains d'atterrissage de gros porteurs, amortisseurs anti-sismiques). Ce procédé, similaire dans le principe à la porosimétrie au mercure, consiste à utiliser les caractéristiques d'hystérésis des cycles d'intrusion/extrusion d'un liquide non-mouillant dans des supports mésoporeux, afin de dissiper une énergie d'origine mécanique [46].

Il a été montré qu'un lien existe entre d'une part, l'architecture poreuse et la chimie de surface, et d'autre part l'hystérésis observée entre la pression d'intrusion et la pression d'extrusion de l'eau dans des supports de textures très différentes, tels que MCM-41 et gels de silice rendus hydrophobes par greffage de silanes. Sur gel de silice, la densité de chaînes octyles greffées par polymérisation de surface (« coating ») de triméthoxyoctyl silane est de 2,4 greffons par nm<sup>2</sup> alors qu'elle est d'environ de 1,9 greffons par nm<sup>2</sup> pour les silices MCM-41. Lorsque le greffage est effectué avec le chlorodiméthylsilylène en présence de pyridine, les densités de greffon sont légèrement plus faibles, respectivement de 2 et 1,5 greffons par nm<sup>2</sup> pour le gel de silice et les MCM-41. Cependant dans le cas du greffage avec le chlorodiméthylsilane, le recouvrement de surface s'avère être de bien meilleure qualité du fait de la protection de la surface par un effet parapluie lié aux 2 groupements méthylsilanes alors que dans le premier cas il subsiste des silanes-silanols non condensés. Ces derniers constituent alors des sites hydrophiles [47]. La Figure 4-1 présente les diagrammes d'intrusion-extrusion d'eau obtenus avec un gel de silice et un MCM-41 silicique (35 Å) greffés avec l'octyldiméthylchlorosilane.

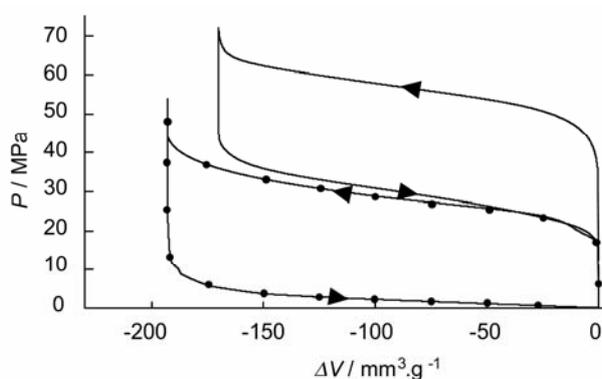


Figure 4-1 : *Diagramme d'intrusion/extrusion d'eau sur gel de silice (points noirs) et MCM-41 (ligne noire) hydrophobes.*

Cette technique permet entre autre, une mesure directe de l'hydrophobie dans les pores par détermination de l'angle de contact d'avancée  $\theta_a$ , selon l'équation de Laplace-Washburn qui relie la pression capillaire  $P_{CAP}$  nécessaire pour une intrusion d'eau dans les pores pour laquelle  $\sigma$  est la tension de surface,  $r$  le rayon de pore et  $\theta_a$  est l'angle de contact entre le liquide et le solide.

$$P_{CAP} = -\frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r}$$

Ce type d'expériences s'est également avéré très efficace pour tester la stabilité des phases greffées (chloro-/méthoxy- silanes, mono- ou tri-fonctionnels) couramment utilisées par ailleurs en chromatographie sur phase inverse.

Il s'avère que le greffage de matériau mésostructuré à base de  $TiO_2$  ayant une surface accessible par des alkylphosphonates qui possèdent une longue chaîne hydrocarbonée constitue une alternative particulièrement intéressante pour ces deux applications, du fait d'une part, de la stabilité de ces matériaux vis-a-vis de l'hydrolyse et d'autre part, d'une densité de chaînes greffées plus élevée pouvant leur conférer un caractère hydrophobe plus important.

#### 4.1 Greffage de $C_8H_{17}-PO(OH)_2$ sur $TiO_2$ et TST

Le greffage de la fonction hydrophobe par l'agent de greffage  $C_8H_{17}-PO(OH)_2$  de masse molaire  $M = 194$  g/mol suit le protocole suivant :

Dans un bécher sous agitation à  $20^\circ C$  une quantité de  $8$  P/nm<sup>2</sup> ( $2$  P/25 Å<sup>2</sup>) (Tableau 4) est diluée dans  $H_2O$ . Le pH de la solution est augmenté à  $6,1$  par ajout d'une solution de NaOH  $1$  M. Après une demi-heure sous agitation, on ajoute le solide à greffer. On rajoute une certaine quantité d'eau pour que le rapport massique final  $H_2O$ /matériau à greffer soit de  $38$ . Le mélange est laissé  $24$  heures sous agitation à l'abri de la lumière pour éviter toute réaction de décomposition photocatalysée. Le solide est filtré et lavé trois fois avec  $100$  ml d'eau. Le solide est ensuite conservé à l'abri de la lumière.

Type de solide	Nom	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Masse de greffons 1 g de support
$TiO_2$ P123+BCS (3868C)	SL75	182	0,48
$TiO_2$ TST7	SL74	853	2,26

Tableau 4 : *Masse d'agents de greffage introduits dans la synthèse en fonction de la nature du support.*

## 4.2 Caractérisation des oxydes de titane hydrophobes

Les caractérisations par spectroscopie infrarouge des solides fonctionnalisés confirment que la chaîne hydrophobe en C<sub>8</sub> est présente à la surface des solides. En effet le massif aux alentours des 2900 cm<sup>-1</sup> comporte deux bandes principales à 2926 et 2855 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration  $\nu(\text{CH}_2)$  antisymétrique et  $\nu(\text{CH}_2)$  symétrique et deux bandes moins intenses à 2959 et 2876 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration  $\nu(\text{CH}_3)$  antisymétrique et  $\nu(\text{CH}_3)$  symétrique.

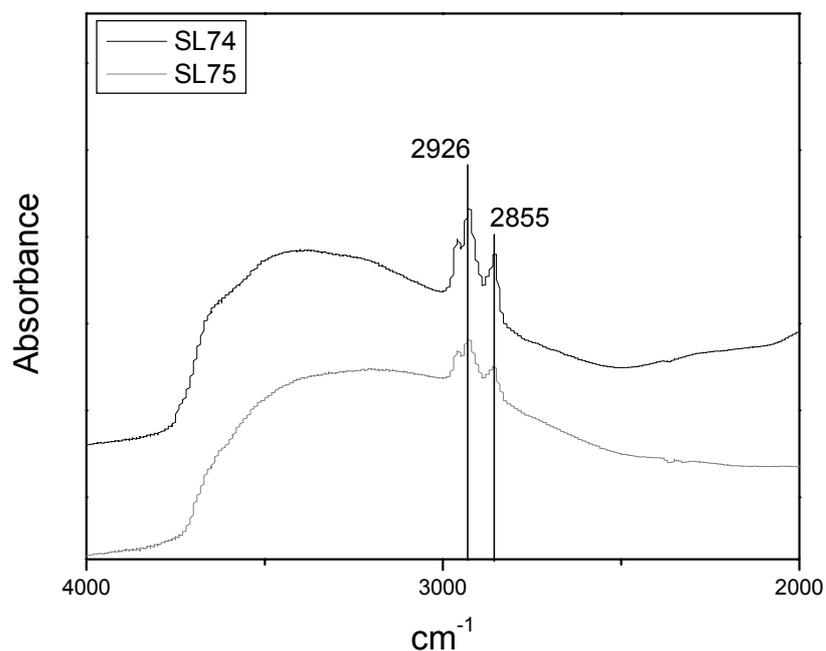


Figure 4-2 : Spectres infrarouges des solides fonctionnalisés par une chaîne hydrophobe en C<sub>8</sub>.

*Remarque :* Les analyses élémentaires et les analyses d'intrusion/extrusion d'eau sont en cours sur ces solides.

## 5 Conclusions et perspectives

Le greffage *via* un agent de couplage organophosphoré permet de fonctionnaliser les oxydes de titane. Du fait de la grande stabilité et la facilité à former la liaison Ti-O-P, la modification de surfaces de TiO<sub>2</sub> par l'utilisation de phosphonates est une alternative évidente à l'utilisation d'agents de greffage organosilylés. De plus, sur ce type de surface, l'homocondensation des agents de greffage est défavorisée.

La stabilité de l'oxyde de titane vis-à-vis de l'hydrolyse en milieu basique ainsi que l'ancrage covalent de la fonction basique guanidine sur la surface par une liaison Ti-O-P font de ces matériaux hybrides de très bons candidats comme catalyseurs basiques. Des tests catalytiques sont en cours sur des réactions modèles (aldolisation, réaction de Michaël).

L'hydrophobisation des oxydes de titane a également été réalisée *via* un ancrage covalent de type Ti-O-P-C à la différence des silices dont la fonction hydrophobe est souvent ancrée sur la surface *via* une liaison Si-O-Si-C. Ces matériaux pourront trouver une application en tant qu'amortisseurs à « eau » ou, en chromatographie en phase inverse haute température. Pour une utilisation de ces matériaux hydrophobes en tant qu'amortisseurs, il est clair que l'état de surface ne doit pas se dégrader au cours des sollicitations. Ce n'est pas le cas des silices rendues hydrophobes par greffage.

## 6 Bibliographie

1. Guerrero, G., in *Thèse de Doctorat*. 2000: Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Montpellier.
2. Lafond, V., et al., *<sup>17</sup>O MAS NMR Study of the Bonding Mode of Phosphonate Coupling Molecules in a Titanium Oxo-Alkoxy-Phosphonate and in Titania-Based Hybrid Materials*. Chem. Mater, 2003. **15**: p. 4098-4103.
3. Tanabe, K. and W.F. Hölderich, *Industrial application of solid acid-base catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1999. **181**(2): p. 399-434.
4. Mitsutani, A., *Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes*. Catal. Today., 2002. **73**(1-2): p. 57-63.
5. Hattori, H., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1985. **21**: p. 319.
6. Climent, M.J., et al., *Designing the adequate base solid catalyst with Lewis or Bronsted basic sites or with acid-base pairs*. J. Mol. Catal. A : Chemical, 2002. **182-183**: p. 327-342.
7. Hattori, H., M. Schima, and H. Kabashima, *Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases*. Studies in Surface Science and Catalysis, 2000. **130**: p. 3507.
8. Hamilton, S.B., *Methylation of phenols*. 1969, 3446856: US.
9. Tessier, R., et al., *Selective aldolization of acetone to diacetone alcohol by a solide basic catalyst*. 1996, 2729137: FR.
10. Prinetto, F., et al., *Mg- and Ni-containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone*. Catal. Today, 2000. **55**(1-2): p. 103-116.
11. Choudary, B.M., et al., *Aldol Condensations Catalysed by Novel Mg-Al-O-t-Bu Hydrotalcite*. Tetrahedron Letters, 1998. **39**(21): p. 3555-3558.
12. Besse, J.-P., et al., *Actualité chimique*, 2002. **Mai**.
13. Tichit, D., et al., *Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites*. J. Catal., 1995. **151**(1): p. 50-59.
14. Choudary, B.M., M.L. Kantam, and B. Kavita, *Synthesis of 2-nitroalkanols by Mg---Al---O-t-Bu hydrotalcite\*1*. J. Mol. Catal. A : Chemical, 2001. **169**(1-2): p. 193-197.
15. Choudary, B.M., et al., *The first example of Michael addition catalysed by modified Mg-Al hydrotalcite*. J. Mol. Catal. A : Chemical, 1999. **146**(1-2): p. 279-284.
16. Rao, K.K., et al., *Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions\*1*. J. Catal., 1998. **173**(1): p. 115-121.
17. Choudary, B.M., et al., *Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification1*. J. Mol. Catal. A : Chemical, 2000. **159**(2): p. 411-416.
18. Clark, J.H., *Catalysis of Organic Réactions by Supported Inorganic Reagents*. VCH 1994.
19. Malinowski, S., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1985: p. 57.
20. Tanabe, K., *Solid Acids and Bases*. 1970.
21. Corma, A., et al., *Zeolites as base catalysts: Condensation of aldehydes with derivatives of malonic esters*. Applied Catalysis, 1990. **59**(1): p. 237-248.
22. Kim, J.C., et al., *Microporous Materials*, 1994. **2**: p. 413.
23. Rodriguez, I., et al., *Activity in the Knoevenagel condensation of encapsulated basic cesium species in fanjasite CsNaX or CsNaY*. J. Mol. Catal. A : Chemical, 1998. **130**(1-2): p. 195-202.
24. Zhu, J., et al., *Attempts to create new shape-selective solid strong base catalysts*. Catal. Today, 1999. **51**(1): p. 103-111.

25. Wieland, W.S., R.J. Davis, and J.M. Garces, *Side-Chain Alkylation of Toluene with Methanol over Alkali-Exchanged Zeolites X, Y, L, and [beta]\*1*. J. Catal., 1998. **173**(2): p. 490-500.
26. Su, B.L. and D. Barthomeuf, *Alkylation of aniline with methanol: change in selectivity with acido-basicity of faujasite catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1995. **124**(1): p. 73-80.
27. Kloetstra, K.R., M.v. Laren, and H.v. Bekkum, *Binary caesium-lanthanum oxide supported on MCM-41 : A new stable heterogeneous basic catalyst*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997. **93**(6): p. 1211-1220.
28. Kloetstra, K.R. and H.v. Bekkum, *Base and Acid Catalysis by the Alkali-containing MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve*. Chem. Commun., 1995: p. 1005-1006.
29. Pérez, C.N., et al., *On the stability of MCM-41 after ion-exchange and impregnation with cesium species in basic media*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **41**: p. 137-148.
30. Cauvel, A., G. Renard, and D. Brunel, *Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups*. J. Org. Chem., 1997. **62**(3): p. 749-751.
31. Laspéras, M., et al., *Amines functions linked to MCM-41-type silicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997. **108**: p. 75.
32. Bigi, F., et al., *Nitroaldol condensation promoted by organic bases tethered to amorphous silicas and MCM-41-type materials*. Stud. surf. Sci. catal., 2000. **130**: p. 3501.
33. Choudari, B.M., et al., J. Mol. Catal. A, 1999. **142**: p. 361.
34. Rodriguez, I., et al., *Heterogeneized Bronsted base catalysts for fine chemicals production: grafted quaternary organic ammonium hydroxides as catalyst for the production of chromenes and coumarins*. Applied Catalysis, 2000. **194-195**: p. 241-252.
35. Rao, Y.V.S., D.E.D. Vos, and P.A. Jacobs, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997. **36**: p. 2661.
36. Derrien, A., G. Renard, and D. Brunel, *Guanidine linked to micelle templated mesoporous silicates as base catalyst for transesterification*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1998. **117**: p. 445.
37. Sercheli, R., et al., *Guanidines encapsulated in zeolite Y and anchored to MCM-41: synthesis and catalytic activity*. J. Mol. Catal. A, 1999. **148**: p. 173-181.
38. Lin, X., G.K. Chuah, and S. Jaenicke, J. Mol. Catal. A, 1999. **150**: p. 287.
39. Jaenicke, S., et al., *Organic-inorganic hybrid catalysts for acid- and base-catalyzed reactions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **35-36**: p. 143-153.
40. Blanc, A.C., et al., *The preparation and use of novel immobilised guanidine catalysts in base-catalysed epoxidation and condensation reactions*. Green Chemistry, 2000. **2**: p. 283-288.
41. Schuchardt, U., R.M. Vargas, and G. Gelbard, *Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes*. J. Mol. Catal. A, 1996. **109**(1): p. 37-44.
42. Gelbard, G. and F. Vielfaure-Joly, C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie, 2000. **3**: p. 563.
43. Macquarrie, D.J. and D.B. Jackson, Chem. Commun., 1997: p. 1781.
44. Mdoe, J.E., J.H. Clark, and D.J. Macquarrie, Synlett, 1998: p. 625.
45. Guerrero, G., P.H. Mutin, and A. Vioux, *Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles*. Chem. Mater, 2001. **13**: p. 4367-4373.
46. Martin, T., et al., *Dissipative water intrusion in Hydrophobic MCM-41 type materials*. Chem. Commun., 2002: p. 24-25.

47. Martin, T. and D.B. A. Galarneau, V. Izard, V. Hulea, A.C. Blanc, S. Abramson, F. Di Renzo, F. Fajula, *Towards total hydrophobisation of MCM-41 type silica*. Stud. Surf. Sci. Catal., 2001. **135**: p. 29-0-01.

## Conclusion générale

---

Au cours de ce travail, nous avons entrepris l'étude et la synthèse d'oxydes de titane mésoporeux de type MTS (Matériaux aux tensioactifs structurants).

On constate que le domaine d'applications des MTS est de plus en plus vaste et principalement axé, en catalyse, sur le traitement de molécules encombrantes ne diffusant pas dans les micropores des matériaux classiques pour la catalyse (zéolithes). Les matériaux mésoporeux grâce à leur grand volume poreux et leur grande surface spécifique se trouvent être de très bons supports pour le greffage de molécules actives. Cependant, ce type de fonctionnalisation de surface entraîne une diminution du diamètre des pores et de la surface spécifique.

L'objectif de ce travail était d'obtenir des oxydes de titane présentant une grande surface spécifique ainsi qu'une porosité dans le domaine des mésopores.

L'étude bibliographique a montré que la synthèse d'oxydes de titane à grande surface spécifique était facilement réalisable. Toutefois, la plupart des oxydes de titane à grande surface spécifique présentent une porosité non définie le plus souvent dans le domaine des micropores (<20 Å). C'est pourquoi, à l'instar des MTS siliciques, la présence d'une grande surface spécifique obtenue par une mésostructuration de l'oxyde permet d'obtenir une distribution de taille de pores fine dans le domaine des mésopores. De ce fait, pouvoir allier les caractéristiques structurales et texturales des MTS aux propriétés propres à l'oxyde de titane, permettrait d'agrandir les champs d'application de ces matériaux poreux. Depuis 8 ans maintenant, de nombreux chercheurs ont essayé de structurer l'oxyde de titane afin d'obtenir une mésoporosité engendrée par une mésostructure stable. Mais, la forte réactivité des précurseurs de l'oxyde de titane ainsi que sa forte tendance à cristalliser rendent ces synthèses très délicates. Il en résulte qu'il est difficile d'obtenir une mésostructure stable après avoir retiré l'agent structurant.

Dans un premier temps nous avons étudié la synthèse de MTS à base d'oxyde de titane en présence de tensioactifs de type cationique (CTABr) ou non-ionique (P123) :

- L'utilisation de CTABr permet d'obtenir une mésostructure mais cette dernière disparaît lorsqu'on retire l'agent structurant. La faible stabilité de cette mésostructure est due à la faible épaisseur des parois de la mésostructure formée. Nous avons attribué la faible épaisseur de parois à une trop forte interaction entre le tensioactif et le précurseur inorganique de type alcoolate de titane empêchant la condensation de l'oxyde de titane. L'oxyde de titane ainsi formé présente une mésoporosité inter-particulaire.
- L'utilisation de P123 permet des interactions plus faibles avec les précurseurs inorganiques. Son utilisation en présence d'un éther de glycol engendre la formation de nanocristaux d'anatase présentant une mésoporosité inter particulaire bien définie ( $S = 200 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $D = 68 \text{ Å}$ ). L'avantage de cette synthèse est le contrôle, en fonction

de la température, que l'on peut avoir sur la taille des nanocristaux et donc sur la taille des mésopores.

L'obtention de mésostructures stables de  $\text{TiO}_2$  étant difficile, nous avons, dans un deuxième temps, entrepris de synthétiser un oxyde de titane par voie sol-gel classique en présence d'urée comme porogène. Le traitement du gel de synthèse en milieu supercritique a permis d'obtenir des aérogels amorphes présentant une mésoporosité définie de 140 Å au maximum avec des surfaces spécifiques de 445  $\text{m}^2/\text{g}$ . Le traitement des xérogels à l'eau a permis d'obtenir des oxydes de titane présentant des surfaces spécifiques de 260  $\text{m}^2/\text{g}$  et des pores de 70 Å.

Après cette étude il semble que, pour de l'oxyde de titane, la voie sol-gel permette d'obtenir des volumes poreux, des surfaces spécifiques ainsi que des tailles de pore parmi les plus élevées et cela sans agent structurant de type tensioactif. La voie de synthèse en présence de tensioactif à l'inverse de la silice, nécessite de nombreuses précautions à cause de la forte réactivité des précurseurs inorganiques de titane. De plus, il semblerait que l'utilisation de tensioactifs présentant un atome (azote, phosphore) pouvant donner des interactions fortes avec le précurseur inorganique n'est pas favorable.

Finalement, la dernière voie de synthèse se base sur le recouvrement d'une MTS silicique par de l'oxyde de titane. Dans ce cas la matrice silicique apporte les propriétés texturales et structurales. Cette voie de synthèse semble une très bonne alternative à la synthèse de MTS en  $\text{TiO}_2$ , mais il reste des progrès à faire sur l'uniformité du recouvrement de la surface.

Toutes ces voies de synthèse mènent à des matériaux qui ne sont pas mésostructurés mais qui présentent une mésoporosité régulière et des surfaces spécifiques très intéressantes pour des oxydes de titane.

Pour valoriser nos matériaux, nous avons entrepris de les fonctionnaliser par des agents de couplages organophosphorés. Ce type de fonctionnalisation se fait par la formation de liaisons Ti-O-P très stables. Nous avons obtenu deux types de matériaux hybrides :

- Un matériau présentant des fonctions super-basiques de type guanidine pour une utilisation en catalyse basique hétérogène.
- Un matériau présentant des fonctions hydrophobes.

Dans les deux cas, le taux de fonctions greffées est très satisfaisant en comparaison d'une silice. Les tests catalytiques et d'hydrophobie par intrusion/extrusion d'eau sont en cours.

## **ANNEXES**

---

- 1 Annexe A : Production industrielle de  $\text{TiO}_2$ .
- 2 Annexe B : Les différentes isothermes d'adsorption-désorption et les différentes hystérésis.
- 3 Annexe C : Courbe de Broekhoff et De Boer.
- 4 Annexe D : Diffraction des Rayons X : Application de la formule de Scherer.
- 5 Annexe E : Les différentes courbes t.



## ANNEXE A

### *Production industrielle de TiO<sub>2</sub>*

Le titane est le neuvième élément le plus abondant sur terre. La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 0,44 % en titane. Le titane se trouve dans des minerais dans lesquels le titane et le fer sont le plus souvent associés sous forme d'oxydes mixtes ce qui exclut la séparation purement physique des deux éléments. Les minerais se présentent plutôt sous forme de roches dans l'hémisphère Nord et de sables dans l'hémisphère Sud.

#### Les matières premières et minerais :

- **Ilménite Fe<sup>II</sup>Ti<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>** : titanate de fer (II) constituant le plus abondant avec des teneurs en TiO<sub>2</sub> allant de 45 à 65 %. Ce minerai contient aussi du fer (III)
- **Rutile TiO<sub>2</sub>** : état naturel avec des teneurs en TiO<sub>2</sub> allant de 90 à 98 % ou obtenu synthétiquement ( teneur en TiO<sub>2</sub> : 85 à 90 %) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant les divers procédés utilisés en FeCl<sub>2</sub> ; Fe(OH)<sub>3</sub> ; FeSO<sub>4</sub> ; etc.
- **Anatase TiO<sub>2</sub>** : état naturel avec teneur en TiO<sub>2</sub> allant de 30 à 40 %  
La forme rutile est beaucoup plus abondante que la forme anatase; l'anatase et le rutile sont quadratiques mais non isomorphes; le rutile est la forme stable à haute température et la maille cristalline peut être stabilisée à l'oxyde de zinc ZnO.
- **Slags ( ou laitiers téthanifères)** : il s'agit de minerais (ilménites) en provenance du Canada ou d'Afrique du Sud utilisés par les usines métallurgiques qui en extraient le fer par réduction par le carbone au four électrique à 1200-1600 °C. Les scories de ces minerais se trouvent donc enrichies en titane (à peu près 80 %) et contiennent encore environ 15 % de fer.
- **Autres** : leucoxène (ilménite altérée, teneur 80-90% de TiO<sub>2</sub>), pérovskite (CaTiO<sub>3</sub>).

#### La production :

Spécifications	Reserves - 2001 <sup>(p)</sup>				Production <sup>(1)</sup> - 2001 <sup>(p)</sup>			
	Ilmenite		Rutile		Ilmenite		Rutile	
	10 <sup>3</sup> tons	(%)	10 <sup>3</sup> tons	(%)	10 <sup>3</sup> tons	(%)	10 <sup>3</sup> tons	(%)
Brazil	7,259	1.54	122	0.17	95	2.19	1.8	0.46
South Africa <sup>(2)</sup>	63,000	13.40	8,300	11.95	1,000	23.06	90	25.30
Australia	130,000	27.64	32,000	46.09	1,190	27.45	220	57.05
Canada <sup>(2)</sup>	36,000	7.66	----	----	720	16.60	----	----
United States	59,000	12.55	1,800	2.59	300	6.92	----	----
India	38,000	8.08	7,700	11.09	200	4.61	15	3.89
Norway <sup>(3)</sup>	40,000	8.51	----	----	270	6.22	----	----
Ukraine	13,000	2.76	2,500	3.60	240	5.53	55	14.26
Other countries	84,000	17.86	17,000	24.48	320	7.38	4	1.03
<b>TOTAL</b>	<b>470,259</b>	<b>100.00</b>	<b>69,422</b>	<b>100.00</b>	<b>4,335</b>	<b>100.00</b>	<b>385.60</b>	<b>100.00</b>

Sources: DNPM-DIRIN, Mineral Commodity Summaries - 2001

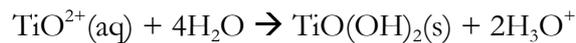
Notes: Estimated Data in TiO<sub>2</sub> : (1) Data in concentrate (2) Slag (3) Ilmenite and "slag"

## Fabrication industrielle :

**Procédé sulfurique :** le plus ancien. Il utilise l'ilménite ou les slags. Le minerai est finement broyé puis attaqué (réaction exothermique) par de l'acide sulfurique concentré dans des tours d'attaque où s'effectue la dissolution. Les résidus et boues inattaqués sont éliminés et la solution est traitée par du fer métallique (feuillards) afin de réduire les ions ferriques ( $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+}$ ) ce qui évitera la précipitation ultérieure d'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (le même résultat peut être obtenu en réduisant  $\text{Fe}^{\text{III}}$  par une solution de  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ). Le traitement des slags (plus pauvres en  $\text{Fe}^{2+}$ ) évite, à ce stade, l'élimination des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et réduit ainsi les rejets de sulfate ferreux (l'oxydation des ions ferreux, longtemps déversés en mer, donne des ions ferriques et des boues rouges). Une cristallisation provoque alors la précipitation de l'heptahydrate  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (sel vert) qui est séparé par essorage.



Le sulfate de titanyle  $\text{TiOSO}_4$  reste en solution et après filtration soignée et concentration par évaporation sous vide, la solution (220-250 g /L en  $\text{TiO}_2$ ) est hydrolysée par la vapeur d'eau vers 95 - 110 °C pendant plusieurs heures



Le gel d'hydroxyde de titanyle ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) est séparé par filtration, lavé puis calciné vers 1000°C dans des fours tournants. L'introduction de germes d'anatase ou de rutilite permet d'orienter la cristallisation.

Ce type de procédé entraîne une certaine pollution. La consommation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est comprise entre 2,2 et 4 t/t de  $\text{TiO}_2$ . Les rejets d'effluents étaient une source importante de pollution : pour 1 t de  $\text{TiO}_2$  produite à partir d'ilménite (à 54 % de  $\text{TiO}_2$ ), les rejets pouvaient atteindre : 2 t de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué (à 20 %) et 4 t de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Mais, ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés. Notamment par cristallisation du sulfate de fer, avant hydrolyse. De plus, la mise en œuvre de slags permet de réduire fortement la consommation d'acide et donc la quantité d'acide résiduel. Enfin, l'acide peut également être recyclé après élimination des ions fer en solution. Dans ce cas, du sulfate de fer est récupéré et peut être utilisé dans le traitement des eaux ou ajouté au sol de vignobles (particulièrement en Espagne).

**Procédé au chlore :** mis au point vers 1960, notamment par la société Du Pont de Nemours.

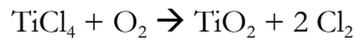
Ce procédé représentait 35 % des capacités mondiales de production en 1985, 56 % en 1996. Il représente, en 1993, 91 % des capacités des États-Unis, 29 % des capacités de l'Union Européenne, 27 % des capacités japonaises.

Il utilise des minerais riches en  $\text{TiO}_2$  pour limiter la production de chlorures gênants ( $\text{FeCl}_3$ ) : le rutilite (naturel ou synthétique) ; les slags à haute teneur en  $\text{TiO}_2$  (85 %) ; des leucoxènes (ilménites altérées : teneur en  $\text{TiO}_2$  : 80-90 %). L'extraction du titane a lieu par carbochloration vers 800-1000°C selon la réaction :



Le minerai est chauffé, en lit fluidisé, dans un courant d'air à environ 650°C. Le coke broyé est introduit au-dessus du minerai où il brûle en élevant la température. Quand la température de 800°C est atteinte, Cl<sub>2</sub> est introduit à la place de l'air. La réaction est très exothermique.

TiCl<sub>4</sub> gazeux est un halogénure covalent donc de bas point d'ébullition (t<sub>eb</sub> = 136 °C). Il peut être aisément séparé par distillation fractionnée des chlorures tels que FeCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, puis condensé et stocké à l'état liquide. La seconde phase a lieu dans un réacteur préchauffé vers 1000 °C où la réaction exothermique porte la température à 1400 °C et permet la formation de TiO<sub>2</sub> :



- Cl<sub>2</sub> est recyclé. Ce procédé, utilisant une température élevée, ne conduit qu'à la formation de rutile (la forme stable à plus basse température étant l'anatase).
- Les consommations varient selon les minerais traités : Cl<sub>2</sub> (100 à 700 kg/t), coke (100 à 450 kg/t), O<sub>2</sub> (450 à 500 kg/t).
- Le procédé au chlore donne comme sous produit du chlorure ferrique (environ 0,5 t/t de TiO<sub>2</sub>) utilisé dans le traitement de l'eau lorsqu'il n'est pas injecté, en couche profonde, dans le sol.

**Procédé au « coke » :** L'ilménite n'étant en fait que l'association des deux oxydes FeO et TiO<sub>2</sub>, de stabilité très différente, la réduction spécifique de FeO par voie ignée dans un four permet d'obtenir l'oxyde de titane :



Le diagramme d'Ellingham ci-dessous permet de comprendre cette préparation. Il suffit d'opérer à 1000°C par exemple pour que le coke réduise l'oxyde ferreux et non l'oxyde de titane.

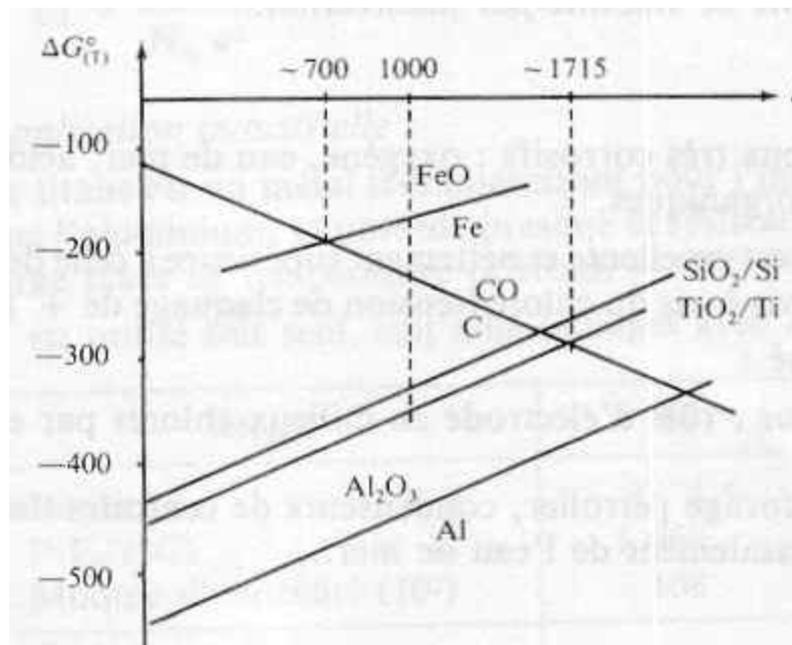
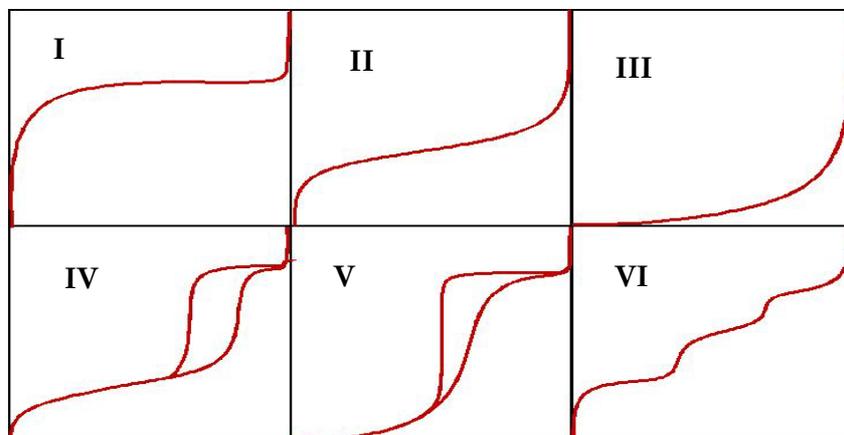


Diagramme d'Ellingham

## ANNEXE B

### Les différentes isothermes de physisorption :



I : Echantillon microporeux (pores < 2 nm)

II : Adsorbant macroporeux. La déposition de multicouches suit l'adsorption de la monocouche.

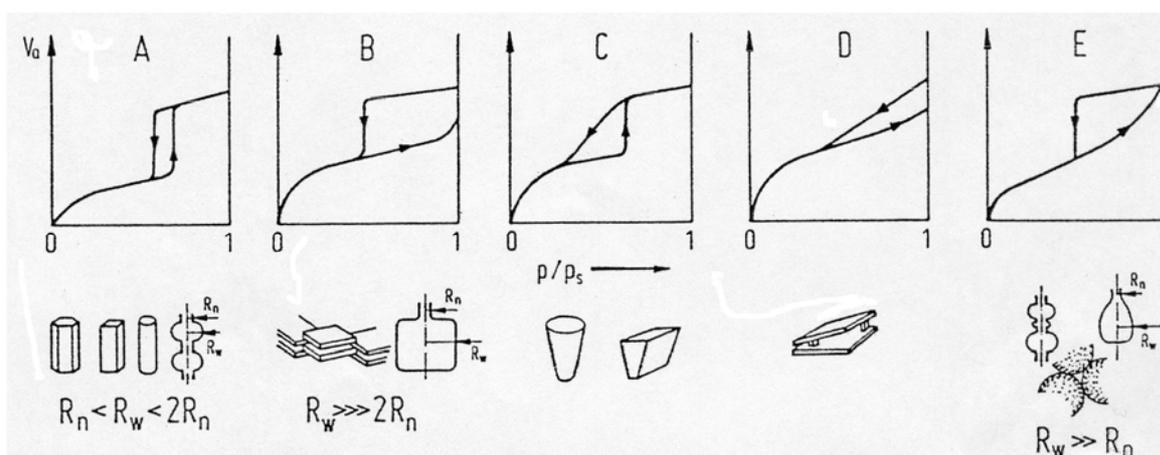
III : Adsorbant macroporeux avec faible interaction avec l'adsorbât ( $C < 20$ ).

IV : Echantillon mésoporeux : monocouche, multicouche et condensation capillaire.

V : Echantillon mésoporeux avec faible interaction avec adsorbât-adsorbant.

VI : Adsorption multicouche par paliers sur surface très uniformes (Ex : Kryton sur graphite).

### Les différents types d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption/désorption selon De Boer :



A : Pores cylindriques. Les deux branches de l'isotherme seront plus rapprochées quand le diamètre des pores est plus uniforme ( $R_n \cong R_w$ ).

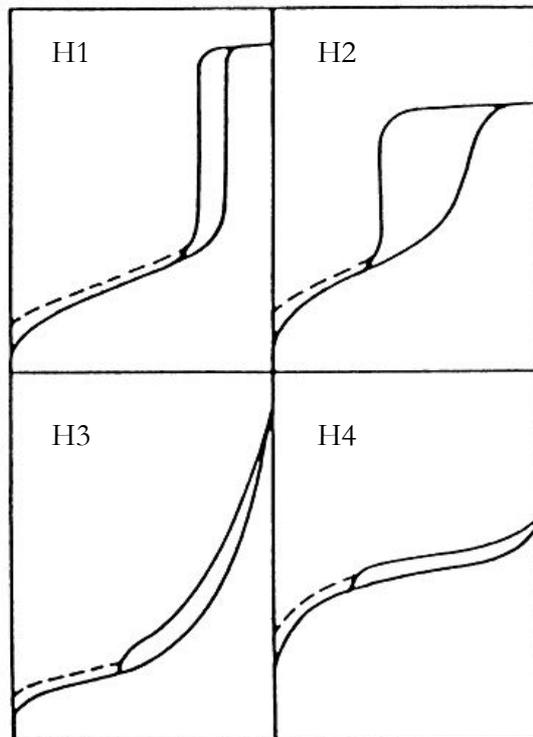
B : Pores type « boîte à lettre », entre plaques parallèles.

C : Pores coniques

D : Pores entre plaques non parallèles.

E : Pores type « col de bouteille » ou cavité entre sphères empilées.

**Les différents types d'hystérésis dans les isothermes d'absorption/désorption selon l'IUPAC :**

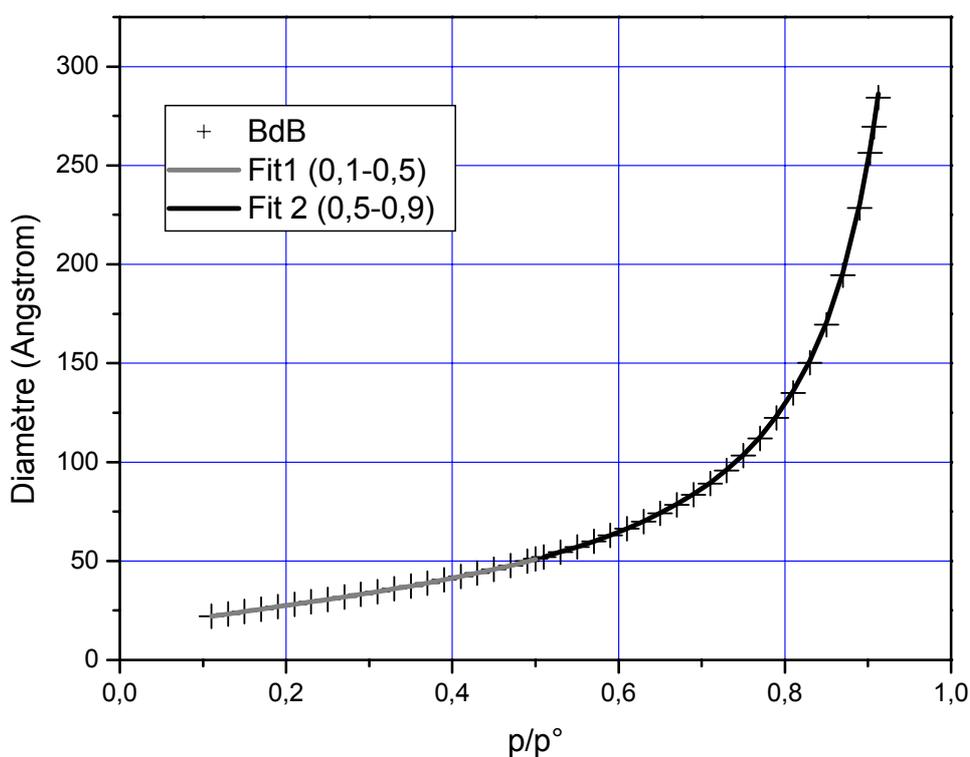


Les 4 types d'hystérésis classés par l'IUPAC en 1985

## ANNEXE C

### *Courbe de Broekhoff et De Boer*

La théorie de Broekhoff et de Boer permet de calculer la taille des pores en fonction de la position de la marche en adsorption-désorption d'azote. Dans cette étude, les calculs de tailles de pores ont été effectués sur la branche de désorption de l'isotherme grâce à l'abaque suivant, issu de cette théorie. Cette courbe a été modélisée au sein du laboratoire afin d'automatiser ce calcul de tailles de pores. Le modèle comprend trois zones de pression partielle d'azote. Dans chacun de ces domaines, l'abaque a été modélisé par un polynôme d'ordre 7.



**Fit 1: Domaine d'application :  $0.11 \leq p/p_0 \leq 0.50$**

$$y = 14,60994 + 74,67812*x - 81,96198*x^2 + 155,8457*x^3$$

**Fit 2: Domaine d'application :  $0.51 \leq p/p_0 \leq 0.9125$**

$$y = - 110857,1366 + 1179180,46*x - 5,34728.10^6*x^2 + 1,340652.10^7*x^3 - 2,00732.10^7*x^4 + 1,795376.10^7*x^5 - 8,885.10^6*x^6 + 1877818,828*x^7$$

## ANNEXE D

### *Diffraction des Rayons X : Application de la formule de Scherer*

$$T_{hkl} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\sqrt{L^2 - l^2} \cdot \cos\theta}$$

T = taille du domaine diffractant dans la direction hkl (Å)

$\theta$  = angle de diffraction exprimé en fonction de  $\theta$  (degré)

$\lambda$  = longueur d'onde (1,54056 Å)

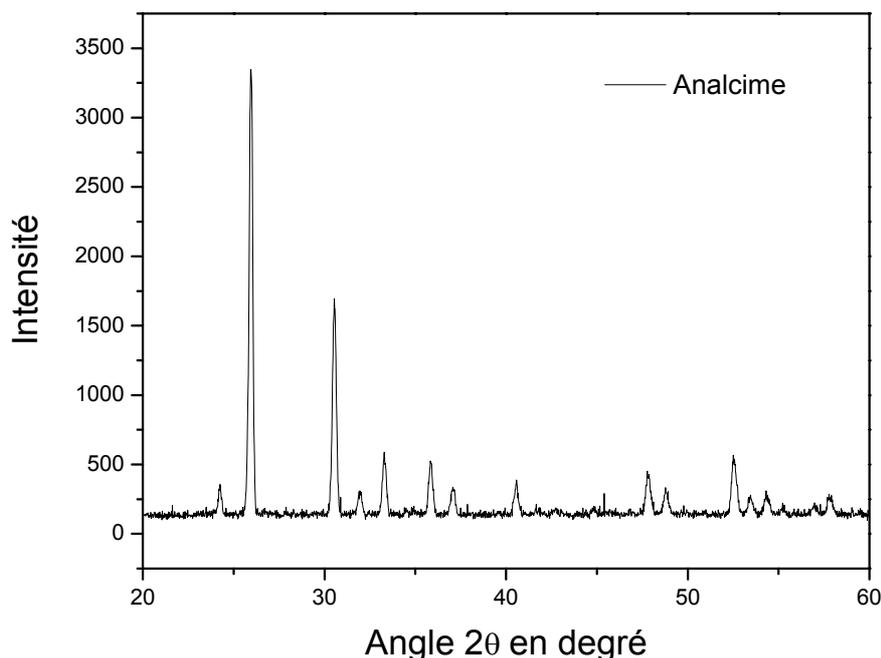
L = FWHM.  $2\pi/180$  (radian) : élargissement dû à la taille des domaines diffractant

l = FWHM.  $2\pi/180$  (radian) : élargissement dû à la contribution de l'appareillage

FWHM étant la largeur de raie à mi-hauteur exprimée en fonction de  $\theta$  (degré)

### **Evaluation de la contribution de l'appareillage : FWHM'**

Plus les particules sont petites, plus les raies de diffraction s'élargissent. Utilisation de poudre d'Analcime dont la taille du domaine diffractant est considérée comme infinie pour estimer la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies.

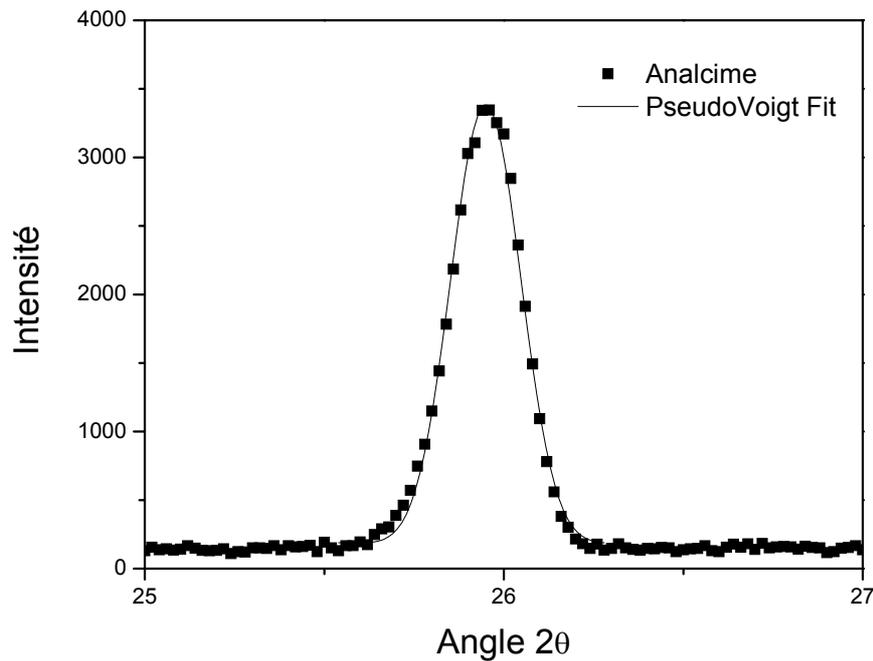


Ci-dessus est représenté le spectre de diffraction de l'Analcime. Nous allons appliquer une méthode d'affinement afin de calculer la largeur de raie à mi-hauteur. La méthode mathématique permettant de modéliser au mieux les raies de diffraction des rayons X doit être un « mélange » de fonction Gaussiennes et Lorentziennes. La fonction que nous avons choisie en vu d'affiner les raies de diffraction des rayons X sera une fonction PseudoVoigt 1.

La fonction Pseudo Voigt 1 :

$$y = y_0 + A \left[ m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1-m_u) \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4\ln 2}{w^2}(x-x_c)^2} \right]$$

Avec  $w = \text{FWHM}$   
 $y_0 = \text{offset}$   
 $m_u = \text{facteur de forme}$   
 $x_c = \text{centre de la raie}$   
 $A = \text{amplitude}$

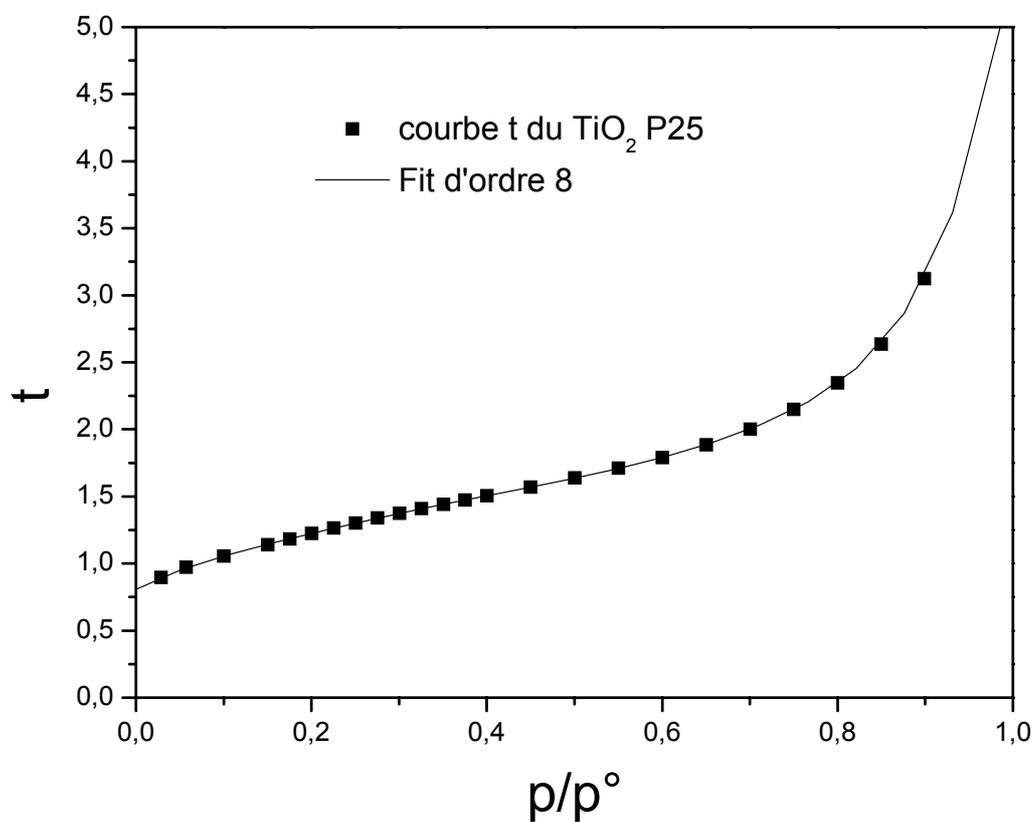


Résultat de l'affinement :  $w = \text{FWHM}^\circ = 0,267^\circ(2\theta)$  et  $\Gamma = 4,66 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$

La contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies étant maintenant connue, pour appliquer la formule de Scherer, il suffit de calculer  $L$  avec la même méthode d'affinement et d'appliquer le calcul de  $T_{hkl}$ .

## ANNEXE E

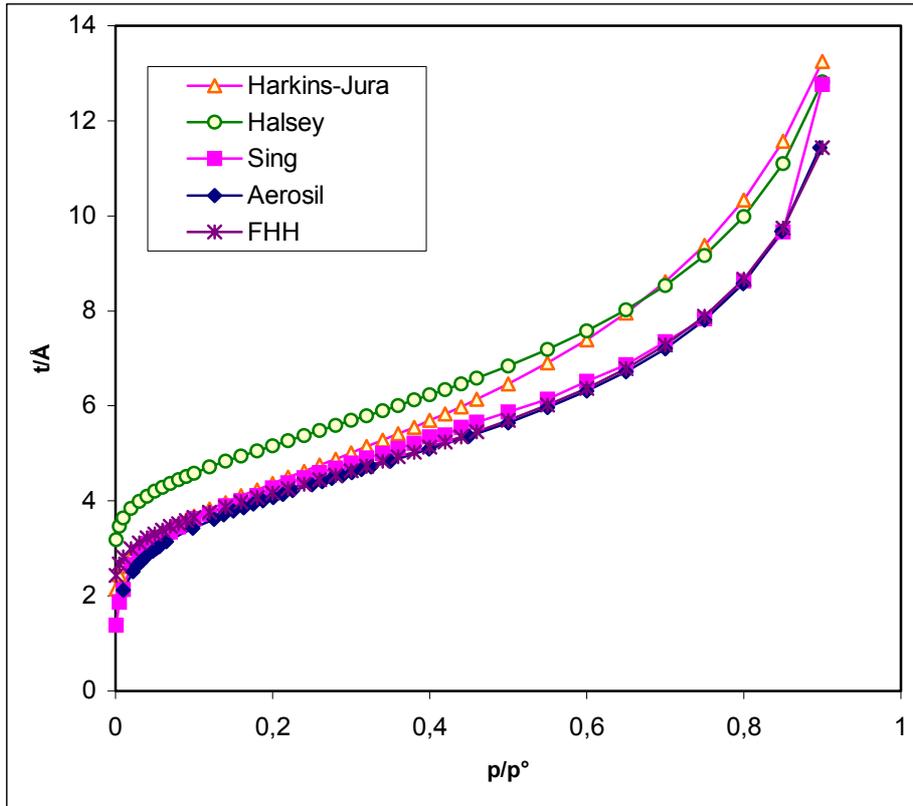
### *Courbe t de TiO<sub>2</sub> anatase (P25 Degussa)*



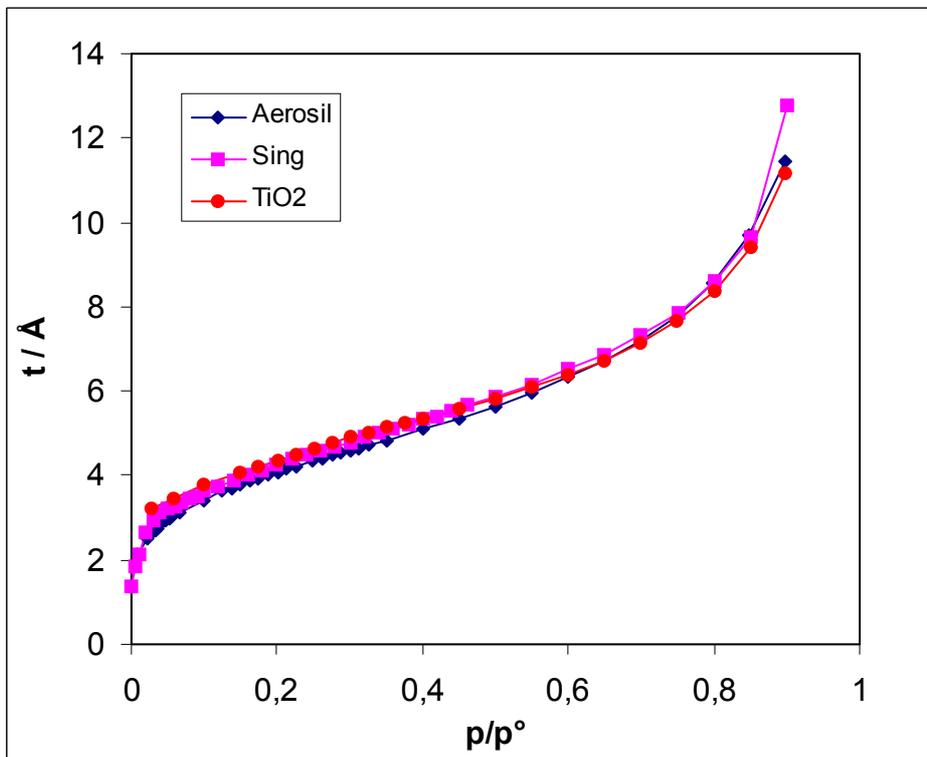
$$Y = 0,80936952 + 3,44973844 X - 14,89847243 X^2 + 62,90875059 X^3 - 137,94577093 X^4 + 102,95467528 X^5 + 113,98579773 X^6 - 236,49854474 X^7 + 110,76487948 X^8$$

$$R^2 = 0,99998931$$

## Les différents modèles de courbe $t$



Le modèle théorique FHH pour des pressions relatives  $0,2 < p/p^\circ < 0,8$  se superpose au modèle expérimental Aerosil.



**Année : 2003**  
**Nom : LAFONT Ugo**

---

**RESUME :** Cette étude porte sur la synthèse et la caractérisation d'oxydes de titane à grandes surfaces spécifiques et avec des tailles de pores dans le domaine des mésopores. Après une analyse critique de la bibliographie, nous avons choisi différentes voies de synthèse en vue de structurer l'oxyde de titane. L'obtention d'une mésoporosité a été faite par : utilisation d'agents structurants de type tensioactif cationique et non-ionique, par voie sol-gel en présence de porogène et par recouvrement de MTS siliciques mésoporeux par une monocouche de TiO<sub>2</sub>. Des oxydes de titane de 200 à 400 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique et de taille de pores de 60 à 140 Å ont été obtenus. Ils ont ensuite été fonctionnalisés par des acides phosphoniques comportant soit des fonctions basiques (guanidine) soit des fonctions hydrophobes (chaîne alkyle C<sub>8</sub>). Les matériaux hybrides ainsi obtenus pourront être utilisés pour faire de la catalyse basique hétérogène.

---

**TITLE : MESOPOROUS TITANIUM OXIDE : SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND SURFACE MODIFICATION**

---

**ABSTRACT :** This research deals with the synthesis and characterisation of titanium oxides with high surface area and pore size in the range of mesopores. After a critical analysis of state of art, we selected different synthesis procedure in order to structure titanium oxide. Mesoporous materials were obtained with : cationic and non-ionic surfactants as structure directing agents, sol-gel process in the presence of porogen (urea) and by coating the surface of SBA-15 materials by titania monolayer. Titanium oxides with surfaces areas from 200 to 400 m<sup>2</sup>/g and with pore size from 60 to 140 Å were obtained. They were then treated by phosphonic acids with either basic function (guanidine) or hydrophobic function (alkyl chain C<sub>8</sub>). These hybrid materials can be used for heterogeneous basic catalysis.

---

**DISCIPLINE :** Chimie théorique, Physique et Analytique.

---

**MOTS-CLES :** Oxyde de Titane, Grande surface spécifique, Sol-Gel, Autoassemblage, Tensioactifs, Matériaux mésoporeux, Support, MCM-41, SBA-15, Greffage, Recouvrement de surface, Phosphonate, Catalyse basique

---

**Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique**  
UMR 5618 ENSCM-CNRS  
8, rue de l'Ecole Normale  
34296 Montpellier CEDEX 5