Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin

Kévin Zimny

▶ **To cite this version:**

Kévin Zimny. Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10111 . tel-01746344

HAL Id: tel-01746344
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746344

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES
Secteur Scientifique Physique, Géosciences, Chimie, Mécanique
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré
en Chimie et Physico-chimie Moléculaires
par

Kévin ZIMNY

Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin

Soutenance publique prévue le 12 novembre 2010

Membres du jury :

Rapporteurs :	Bénédicte Lebeau	Directrice de Recherches CNRS IS2M, Mulhouse
	Olivier Spalla	Ingénieur CEA CEA Saclay
Examinateurs :	Thibault Roques-Carmes	Maître de Conférences INPL, ENSIC
	Cédric Carteret	Professeur Nancy Université
	Jean-Luc Blin	Professeur Nancy Université
	Marie-José Stébé	Directrice de Recherches CNRS Nancy Université

Equipe Physico-chimie des Colloïdes – UMR 7565 SRSMC CNRS – Université Henri Poincaré
Faculté des Sciences et Technologies BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I - CONTEXTE GENERAL 5

1. LES SYSTEMES A BASE DE TENSIOACTIFS 6

1.1. Les tensioactifs 6

1.2. Les systèmes moléculaires organisés 7

1.2.1. Les phases micellaires 7

1.2.2. Les cristaux liquides 8

1.2.3. Comportement de phase des tensioactifs 10

2. LES MATERIAUX MESOPOREUX 11

2.1. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux 12

2.1.1. Le procédé sol-gel 12

2.1.2. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM 14

2.1.3. Le mécanisme transcriptif LCT 14

2.1.4. Les interactions tensioactif précurseur : la mésophase hybride 15

2.2. Les différents types de matériaux silicatés 16

2.2.1. Matériaux préparés à partir du mécanisme CTM 16

2.2.2. Matériaux préparés à partir du mécanisme LCT 19

2.3. Les applications 20

3. LE DIOXYDE DE TITANE 21

3.1. Le TiO_2 et sa structure 21

3.2. Activité photocatalytique de TiO_2 23

3.3. L'efficacité de la photocatalyse 25

3.4. Applications 26

4. LES MATERIAUX MESOPOREUX A MATRICE DE TiO_2 26

4.1. Les matériaux mixtes TiO_2/SiO_2 mésoporeux 26

4.1.1. Méthode directe ou coprécipitation : Ti-mésoporeux silicaté 27

4.1.2. Méthode post synthétique ou imprégnation : Ti/mésoporeux silicaté 30

4.2. Les Films mésostructurés 32

4.2.1. Mécanisme EISA (Evaporation Induced Self Assembly) 32

4.3. Les matériaux à base de TiO_2 purs mésostructurés 34

CHAPITRE II - PARTIE EXPERIMENTALE 39

1. PRODUITS UTILISES 40

1.1. Les tensioactifs 40

1.2. Sources inorganiques 40

1.3. Alcools ... *41*
2. DIAGRAMME DE PHASE ... 41
3. DIFFRACTION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) ... 41
4. ADSORPTION/DESORPTION D'AZOTE ... 43
5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER ... 46
6. SPECTROSCOPIE RAMAN ... 46
7. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS) ... 46
8. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ... 47
9. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ... 48
9.1. Microscopie électronique à transmission (MET) ... *48*
9.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) ... *48*
10. DIFFRACTION DES RAYONS X A INCIDENCE RASANTE ... 48
11. DIFFRACTION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES (WAXS) ... 49
12. REFLECTIVITE DES RAYONS X ... 49

CHAPITRE III - INFLUENCE DU METHANOL SUR LA PREPARATION DE MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES A BASE DE SILICE ... 51

1. INFLUENCE DU METHANOL SUR LE COMPORTEMENT DE PHASE DES TENSIOACTIFS FLUORES DANS L'EAU ... 52
1.1. Influence du méthanol sur le comportement de phase du système $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$/eau ... *52*
1.2. Influence du méthanol sur le comportement de phase du système $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$/eau ... *55*
1.3. Effet du méthanol sur la structuration des matériaux silicatés préparés via le mécanisme coopératif d'auto-assemblage ... *58*
2. INFLUENCE DES PARAMETRES DE SYNTHESE SUR LA STRUCTURE DES MATERIAUX SILICATES PREPARES SELON LE MECANISME TRANSCRIPTIF ... 64
2.1. Influence du pH ... *66*
2.2. Influence du traitement hydrothermal ... *71*
2.3. Influence de la quantité de silice ... *74*
2.4. Influence du rapport massique eau/tensioactif ... *77*
3. CONCLUSION ... 84

CHAPITRE IV - INCORPORATION DE TITANE DANS LA MATRICE SILICATEE ... 87

1. ANALYSE ELEMENTAIRE ... 88
2. CARACTERISATION STRUCTURALE ... 89
2.1. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) ... *89*
2.2. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) ... *91*
2.3. Discussion ... *92*
3. CARACTERISATION TEXTURALE PAR ANALYSE D'ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE ... 94
4. LOCALISATION DU TITANE ... 98
4.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier ... *98*
4.2. Analyse par spectrophotométrie de photons X ... *100*
5. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE TiO_2 ... 102

5.1. Spectroscopie Raman *102*
5.2. Evaluation de la taille des particules d'anatase *105*
5.3. Spectroscopie UV-Visible *106*
6. ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE 108
7. CONCLUSION 112

CHAPITRE V - PREPARATION DE FILMS MINCES ET DE MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES A BASE DE TIO_2 113

1. PREPARATION DE FILMS MINCES DE TiO_2 MESOSTRUCTURES A PARTIR DE TENSIOACTIF FLUORE 115
1.1. Analyse structurale des films préparés à partir de $TiCl_4$ *115*
1.1.1. Diffraction des rayons X à incidence rasante (GISAXS) 116
1.1.2. Réflectivité 117
1.1.3. Topographie 119
1.2. Analyse structurale des films préparés à partir de $TiOCl_2$ *120*
1.3. Effet de l'extraction *122*
1.4. Conclusion *127*
2. PREPARATION DE MATERIAUX MESOPOREUX ORGANISES A BASE DE TiO_2 PUR 128
2.1. Analyse par diffraction des rayons X aux petits angles *129*
2.1.1. Effet du traitement par NH_3 (g) 129
2.1.2. Influence de la concentration en tensioactif dans l'acide et du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique 131
2.2. Analyse par adsorption-désorption d'azote *135*
2.3. Cristallisation de TiO_2 ..... *141*
2.3.1. Calcination 142
2.3.2. Structure cristalline de TiO_2 145
2.3.3. Taille des cristallites 146
2.4. Préparation de TiO_2 à partir de divers tensioactifs *148*
2.5. Activité photocatalytique *152*
2.6. Conclusion *154*

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 157

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 163

Introduction générale

La découverte des matériaux mésoporeux organisés en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil est un tournant dans l'histoire des nanomatériaux[1, 2]. Soucieux d'augmenter la taille des pores des zéolithes utilisées jusque là pour la catalyse, l'équipe du Dr. Kresge a développé une technique consistant à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactifs selon le procédé sol-gel, puis à éliminer le tensioactif pour créer des pores. Les zéolithes sont des matériaux microporeux, la taille des pores étant liée à celle des ammoniums quaternaires utilisés comme « template ». Par conséquent, des agrégats plus volumineux tels que les micelles de tensioactifs devaient pouvoir permettre d'obtenir des matériaux aux pores plus larges, des matériaux mésoporeux. L'analyse des matériaux silicatés préparés ainsi a mis en évidence la formation de mésopores de même taille et également un arrangement des pores selon une symétrie hexagonale. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont très élevées. En réalité, des travaux antérieurs avaient déjà permis d'obtenir des matériaux ayant des caractéristiques similaires, mais les structures n'avaient jusque là pas pu être identifiées[3, 4]. Ces travaux ont montré que les interactions entre les phases organiques et inorganiques conduisent à l'assemblage coopératif de la phase inorganique autour des micelles de tensioactif puis à la formation de silices mésostructurées. Ce mécanisme est appelé Cooperative Templating Mechanism (CTM). Une autre voie de synthèse utilisant également des systèmes à base de tensioactifs a été proposée pour préparer des matériaux organisés à base de silice. La polymérisation a lieu cette fois-ci directement autour de cristaux liquides. Cette voie de synthèse est appelée Liquid Crystal Templating (LCT). Les matériaux mésoporeux structurés présentent des propriétés très intéressantes pour des domaines divers, tels que la nanofiltration et l'encapsulation de principes actifs. Ils peuvent également être utilisés en tant que support pour la catalyse.

Depuis 1992, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de ces matériaux. Différents types de tensioactifs et de précurseurs inorganiques ont été utilisés pour synthétiser des matériaux présentant des structures variées. Les chercheurs ont par la suite incorporés des hétéroéléments dans les structures silicatées agrandissant encore le champ d'application de ces matériaux. Des mésostructures à base d'oxydes autre que la silice ont également été élaborées en modifiant et en adaptant les méthodes de synthèse à la chimie et à la réactivité

des précurseurs de ces oxydes. En effet, la plupart des précurseurs, et en particulier les alcoxydes de métaux de transition, présentent une réactivité élevée vis-à-vis de l'hydrolyse et de la condensation ainsi que des degrés d'oxydation différents. De plus, ils ont tendance à cristalliser à haute température. Cependant, un oxyde semble retenir particulièrement l'attention des chercheurs depuis plusieurs années, il s'agit du dioxyde de titane TiO_2. Depuis la découverte de la décomposition de l'eau sur une électrode de TiO_2 en présence de rayonnement UV en 1972 par Fujishima et Honda[5], l'intérêt porté au dioxyde de titane ne cesse d'augmenter. Le dioxyde de titane est le semi conducteur qui présente l'activité photocatalytique la plus importante. Les applications potentielles dans les domaines de la dépollution et de la conversion d'énergie solaire sont nombreuses. Différentes stratégies ont été mises en œuvre pour préparer des matériaux mésoporeux organisés à base de dioxyde de titane, mais la plupart d'entre elles conduisent à des matériaux avec une organisation locale et imparfaite. De plus, seule la structure cristallographique anatase de TiO_2 présente une activité photocatalytique importante et pour obtenir cette variété allotropique, un traitement thermique est nécessaire. Cependant, il entraîne souvent l'effondrement de la charpente et la perte de structure du matériau.

Dans la plupart des cas ce sont des tensioactifs qui sont utilisés comme « brique de base » pour la conception des matériaux. La classe des tensioactifs non ioniques a été largement étudiée, néanmoins les tensioactifs fluorés non ioniques ont été peu exploités. Ces amphiphiles présentent une haute stabilité thermique qui peut être mise à profit pour la conception de matériaux mésoporeux.

L'objectif de ce travail est, dans un premier temps, d'adapter le mécanisme transcriptif à la préparation de silice mésoporeuse. Ensuite, l'incorporation de dioxyde de titane dans la matrice silicatée sera réalisée à l'aide du mécanisme transcriptif. La comparaison avec le mécanisme d'auto-assemblage coopératif sera également investie. Finalement, nous développerons la synthèse de matériaux et de films avec une matrice de TiO_2 pur. De façon générale, notre étude consiste à mettre en relation les paramètres structuraux des systèmes à base de tensioactif avec les propriétés et les caractéristiques physicochimiques des matériaux ou des films synthétisés.

Dans le premier chapitre, une brève introduction sera consacrée aux systèmes à base de tensioactif, puis les différentes méthodes de préparation des matériaux mésoporeux organisés à base de silice, d'oxydes mixtes et enfin d'oxydes autre que la silice seront exposées.

Le second chapitre sera consacré à la présentation des techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence des alcools produits par l'hydrolyse des précurseurs inorganiques de type alcoxyde, sur le comportement de phase de tensioactifs fluorés dans l'eau et sur la structuration des matériaux. Les matériaux mésoporeux silicatés seront préparés à partir de micelles selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif et à partir de phase cristal liquide hexagonale selon le mécanisme transcriptif.

Dans le quatrième chapitre, nous comparerons l'effet de l'incorporation du dioxyde de titane dans une matrice silicatée, selon les deux mécanismes. Dans ce cadre, nous examinerons les différences de structuration en fonction de la teneur en TiO_2 incorporé, de localisation de TiO_2 dans la matrice et d'activité photocatalytique des matériaux.

Le cinquième chapitre aura pour objet la préparation de films de TiO_2 mésoporeux à partir d'un système à base de tensioactif fluoré. Pour terminer, une méthode de préparation hybride films mésoporeux-mécanisme transcriptif sera développée afin de synthétiser des matériaux mésoporeux organisés à base de dioxyde de titane, dont les murs présentent une structure semi-cristalline de type anatase.

Le dernier chapitre présentera les conclusions de ce travail et les perspectives qui pourraient être envisagées.

Chapitre I - Contexte général

Le contexte général de ce travail se situe à l'interface de la chimie de la matière molle et de la chimie des matériaux. Ce chapitre est consacré à une brève présentation des systèmes à base de tensioactif et à la synthèse des matériaux et films mésoporeux. Les facteurs qui gouvernent les mécanismes de formation des mésostructures seront en particulier examinés.

Dans la première partie de ce chapitre quelques notions de base sur les tensioactifs et les Systèmes Moléculaires Organisés seront rappelées. Nous montrerons dans la deuxième partie comment ces systèmes peuvent être utilisés pour la préparation de différents types de matériaux mésoporeux, poudres et films, à base de silice et/ou de dioxyde de titane à travers les différentes méthodes et mécanismes décrits dans la littérature.

1. Les systèmes à base de tensioactifs

1.1. Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules composées d'une partie hydrophile (tête polaire) et d'une partie hydrophobe. Ce caractère amphiphile confère à ces composés de nombreuses propriétés, dont notamment celle d'abaisser la tension aux interfaces. Ces molécules s'auto-organisent selon différentes structures en fonction de leur concentration dans l'eau, comme par exemple sous forme de micelles ou de cristaux liquides. Ces assemblages sont appelés Systèmes Moléculaires Organisés (SMO) et les liaisons mises en jeu sont de type Van der Waals, hydrogène ou électrostatique en fonction de la nature du tensioactif. Les tensioactifs sont classés en quatre grandes classes en fonction de la nature de la partie hydrophile : cationique, anionique, amphotère et non ionique. Lors de cette étude, seuls des tensioactifs non ioniques seront utilisés et principalement des tensioactifs fluorés.

Les tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcool gras polyéthoxylés $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$ (noté C_mEO_n) constituent une famille d'amphiphiles qui a été largement étudiée. Leur nature amphiphile résulte de la présence simultanée d'un segment alkyle hydrophobe et d'une chaîne constituée de motifs oxyéthylèniques hydrophile. Ils forment, pour les plus hydrophiles, en présence d'eau des systèmes micellaires directes ainsi que des cristaux liquides de type hexagonal, lamellaire et cubique.

Des copolymères triblocs amphiphiles ont également été utilisés dans ce travail et, principalement des copolymères triblocs de type PEO-PPO-PEO (**Figure 1**) qui forment comme les tensioactifs oligomériques des mésophases organisées dans l'eau. Les deux blocs PEO (polyoxyde d'éthylène) constituent la partie hydrophile du tensioactif, tandis que le bloc PPO (polyoxyde de propylène) constitue la partie hydrophobe. La masse molaire de ces composés est largement supérieure à celles des alcools gras polyéthoxylés. Ils sont connus sous le nom de Pluronic.

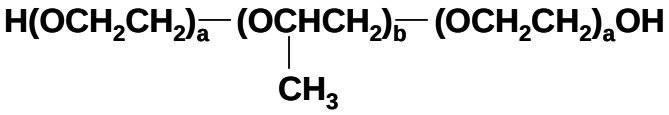


Figure 1 : *Copolymère tribloc de type PEO-PPO-PEO*

Les tensioactifs fluorés du type $F(CF_2)_mC_2H_4(EO)_n$ sont les homologues fluorés des alcools gras polyéthoxylés $C_m(EO)_n$. Le fluor, élément chimique le plus électronégatif, confère aux composés fluorés des propriétés spécifiques. L'atome de fluor étant plus gros (rayon de Van der Waals, R=1,74 Å) que l'atome d'hydrogène (R=1,20 Å), il en résulte que la

chaîne fluorée est plus volumineuse que la chaîne hydrogénée. Les volumes moyens des groupements CF_2 et CF_3 sont estimés respectivement à 38 et 92 $Å^3$, tandis que les volumes moyens des groupements CH_2 et CH_3 sont de l'ordre respectivement de 27 et 54 $Å^3$. Par conséquent, la chaîne fluorée est plus rigide, plus encombrante que la chaîne hydrogénée et adopte une conformation hélicoïdale. La liaison C-F est plus stable que la liaison C-H et la stabilité augmente avec le nombre d'atomes de fluor. L'énergie de la liaison C-F est de l'ordre de 485 $kJ.mol^{-1}$, tandis que l'énergie de la liaison C-H est de l'ordre de 425 $kJ.mol^{-1}$. Les fluorocarbures sont donc plus stables chimiquement et thermiquement que les hydrocarbures.
Les composés fluorés présentent une oléophobie marquée vis-à-vis des molécules hydrocarbonées ainsi qu'une forte hydrophobie. Il a été montré avec une série de tensioactifs fluorés non ioniques qu'un motif CF_2 correspond à 1,7 motifs CH_2 en terme d'hydrophobicité[6].

1.2. Les systèmes moléculaires organisés

1.2.1. Les phases micellaires

La propriété fondamentale des tensioactifs est de s'adsorber aux interfaces. Dans l'eau lorsque la concentration en tensioactif est suffisante pour saturer l'interface eau-air, les molécules se solubilisent sous forme de monomères puis s'auto-associent sous forme d'agrégats. Lorsque le tensioactif a un caractère hydrophile, ce sont des micelles qui sont formées et cette concentration est appelée concentration micellaire critique (CMC). Elle dépend de la structure moléculaire du tensioactif. Les micelles sont des systèmes moléculaires organisés avec une organisation à courte distance. Les phases micellaires sont isotropes, thermodynamiquement stables et les micelles peuvent être de forme sphérique, cylindrique ou aplatie[6]. Il existe des phases micellaires directes L_1 (têtes polaires orientées vers le milieu continu polaire), inverses L_2 (chaînes hydrophobes orientées vers le milieu continu apolaire) (**Figure 2**) et L_3 (phase éponge constituée de deux milieux : hydrophile et hydrophobe).

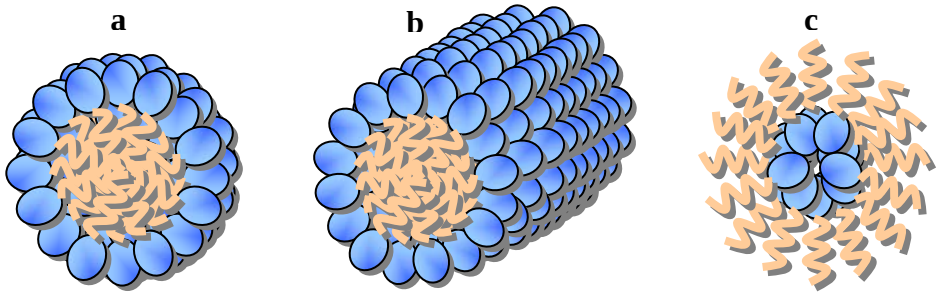


Figure 2 : *Représentation schématique de micelle directe L_1 (a) sphérique, (b) cylindrique et inverse L_2 (c)*

1.2.2. Les cristaux liquides

L'augmentation de la concentration en tensioactif dans l'eau fait souvent apparaître des structures de type cristal liquide, lesquelles possèdent une viscosité élevée et des propriétés spécifiques (orientation, propriétés optiques…). Le terme cristal liquide (ou mésophase) désigne toute phase qui possède à la fois un caractère uni-, bi- ou tridimensionnel et des propriétés liquides à l'échelle moléculaire. Les cristaux liquides sont thermodynamiquement stables et sont généralement anisotropes. La nature anisotrope traduit la dépendance des propriétés physiques vis-à-vis de l'orientation dans l'espace, alors que le caractère isotrope indique que les propriétés sont les mêmes dans toutes les directions de l'espace. On dénombre trois structures : lamellaire (Lα), hexagonale (H_1 et H_2), cubique micellaire (I_1 et I_2) ou bicontinues (V_1 et V_2). L'indice 1 se réfère aux structures directes et l'indice 2 aux structures inverses. Phases directes et inverses se distinguent ici par la localisation de l'eau, respectivement à l'extérieur ou à l'intérieur des agrégats c'est-à-dire par la courbure positive ou négative du film amphiphile (**Figure 3**). Leur structure peut être déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles. Les diffractogrammes présentent plusieurs pics caractéristiques d'une organisation à longue distance dont l'indexation permet d'identifier sans ambiguïté la nature des phases.

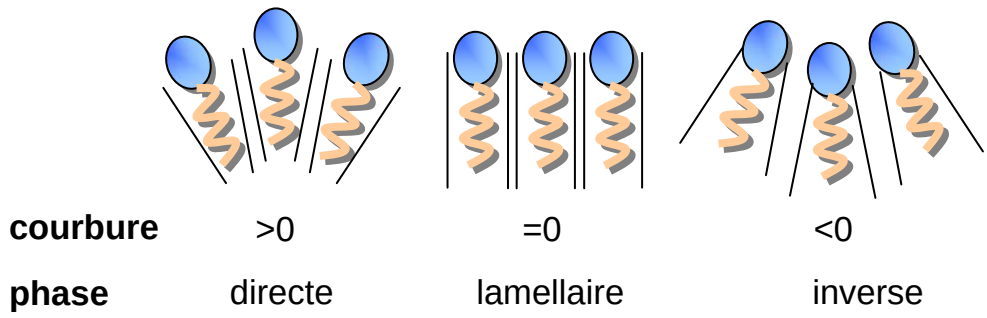


Figure 3 : *Phases obtenues en fonction de la courbure des systèmes moléculaires organisés*

La phase lamellaire (**Figure 4**) se caractérise par une relativement grande viscosité et par son anisotropie optique. Sa texture au microscope optique polarisant présente très souvent des trèfles. Les molécules de tensioactifs forment des bicouches planes, infinies, parallèles et séparées par une couche d'eau. Les bicouches séparées par un film d'eau, définissent un empilement périodique régulier caractérisé en diffraction des rayons X aux petits angles par une distance de répétition.

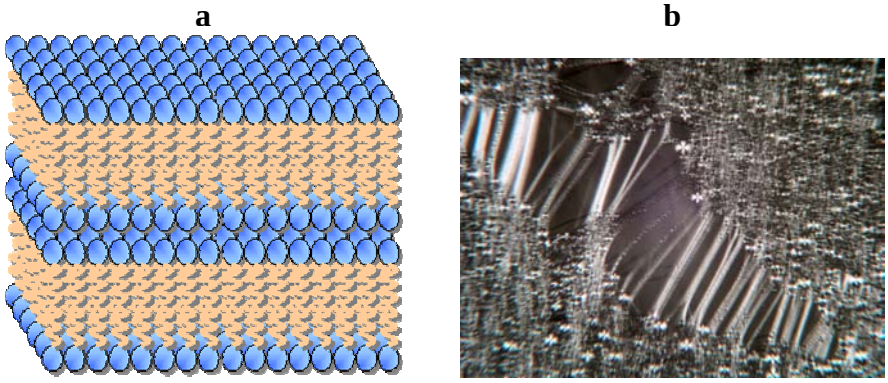


Figure 4 : *Représentation schématique d'une phase lamellaire Lα (a) et texture caractéristique en microscope optique sous lumière polarisée (b)*

Les phases cubiques (**Figure 5**) se caractérisent par une très forte viscosité et par une isotropie optique. Deux types de phases cubiques ont été mis en évidence : les phases cubiques micellaires et les cubiques bicontinues. Dans le premier cas, les agrégats sont des micelles agencées dans une maille cubique et dans l'autre les agrégats sont des cylindres, connectés les uns aux autres de sorte à constituer deux réseaux indépendants mais enchevêtrés. Il existe une grande variété de phases cubiques dans chacun de ces deux types:

Structure	cubique micellaire	cubique bicontinue
groupe d'espace	Pm3n, Fd3m, Fm3m	Pn3m, Ia3d, Im3m

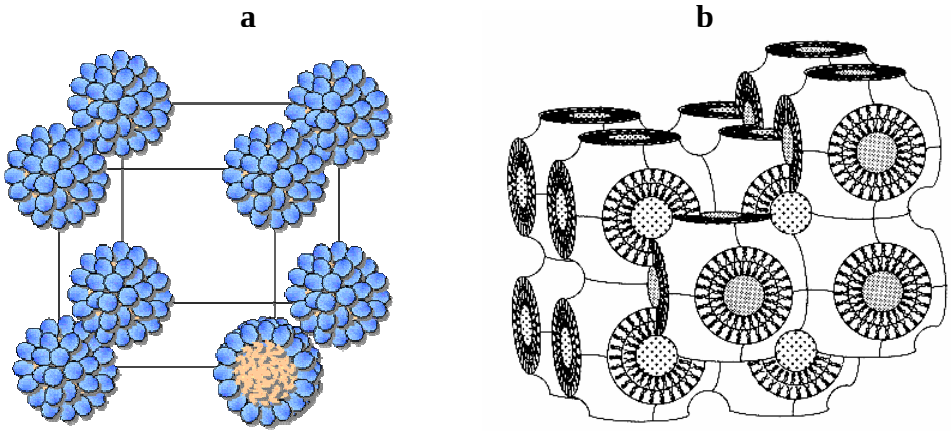


Figure 5 : *Représentation schématique d'une phase cubique micellaire Pm3n (a) et d'une phase cubique bicontinue Im3m (b)*

Les phases hexagonales (**Figure 6**) se caractérisent par leur viscosité et par leur anisotropie optique. La structure est constituée de cylindres infinis parallèles, empilés de manière à déterminer dans un plan parallèle à leur section, un réseau bidimensionnel hexagonal. Les molécules amphiphiles tapissent ces cylindres en orientant leurs têtes polaires, soit vers l'intérieur des tubes (phase hexagonale inverse), soit vers l'extérieur des tubes (phase

hexagonale directe). L'empilement régulier des tubes est mis en évidence par diffraction des rayons X aux petits angles. Au microscope optique polarisant, les phases hexagonales présentent une texture spécifique caractérisée par des zones de stries de direction différentes.

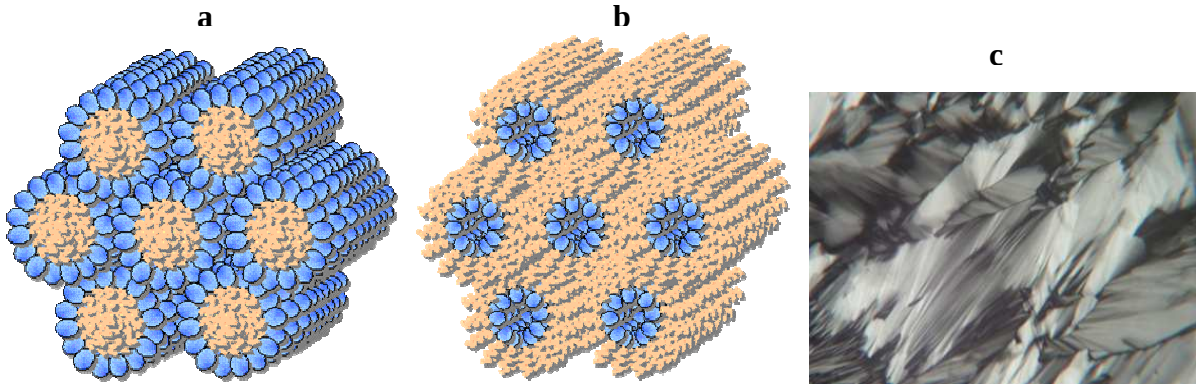


Figure 6 : *Représentation schématique d'une phase hexagonale directe H_1 (a), d'une phase hexagonale inverse H_2 (b) et texture caractéristique d'une phase hexagonale H_1 en microscopie optique sous lumière polarisée (c)*

1.2.3. Comportement de phase des tensioactifs

Afin d'identifier les différentes phases formées par un tensioactif dans l'eau on réalise des diagrammes de phases. Pour les tensioactifs à caractère hydrophile comme ceux qui seront utilisés dans ce travail, la structure des systèmes moléculaires organisés évolue en fonction de la concentration en tensioactif dans l'eau selon la séquence idéale : L_1-I_1-H_1-V_1-L_α-V_2-H_2-I_2-L_2. Cette séquence traduit le passage d'une courbure du film amphiphile vers le milieu apolaire à une courbure vers l'eau, c'est-à-dire le passage de phases directes aux phases inverses. La phase lamellaire marque souvent la séparation entre les milieux directs et inverses, puisqu'elle présente une courbure nulle (**Figure 3**). Cependant, cette séquence idéale n'est jamais observée dans un même système comme le montre le diagramme de phase du système $C_{12}EO_6$/eau présenté **Figure 7**. Dans ce cas, l'enchaînement des phases est limité à la séquence partielle L_1-H_1-V_1-L_α-L_2. Ce diagramme présente une courbe de point de trouble qui est une caractéristique des tensioactifs non ioniques.

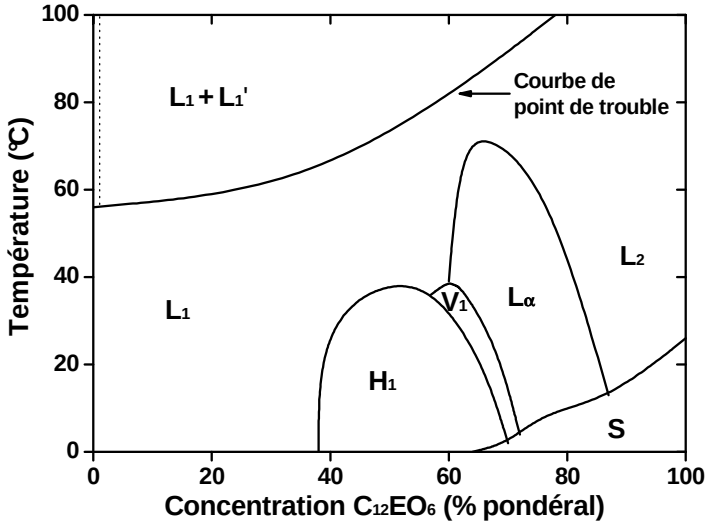


Figure 7 : *Diagramme de phase du système $C_{12}EO_6$/eau avec L_1 : phase micellaire directe, H_1 : phase hexagonale, V_1 : cubique bicontinue directe, L_α : phase lamellaire, L_2 : phase micellaire inverse, S : cristaux hydratés de tensioactif*

Le comportement de phase des tensioactifs non ioniques de type C_mEO_n est sensible à la température en raison de la présence de liaisons hydrogène entre l'eau et les chaînes éthoxylées. L'apparition du point de trouble est attribuée, de façon simpliste, à la déshydratation des motifs oxyéthylèniques qui entraîne une démixtion. Tiddy *et al.* associent l'apparition du point de trouble à la structuration de l'eau au niveau des chaînes oxyéthylèniques[7]. Pour des températures inférieures à la température de point de trouble, les têtes polaires sont hydratées et l'eau se fixe autour des chaînes oxyéthylèniques par liaisons hydrogène en formant une couche structurée. Cette structuration est entropiquement défavorable et diminue lorsque la température augmente. Au-delà de la température de point de trouble, la couche d'eau structurée est partiellement détruite et les interactions entre chaînes oxyéthylèniques deviennent plus favorables que les interactions entre oxyéthylènes et eau. Ce changement de comportement a pour conséquence la séparation de la phase micellaire en deux phases, nommées sur le diagramme $C_{12}EO_6$/eau L_1 et L_1', qui correspondent respectivement à une phase riche en micelles et une phase pauvre en micelles de tensioactif.

2. Les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux organisés, découvert en 1992 par les chercheurs de l'entreprise Mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications. Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des

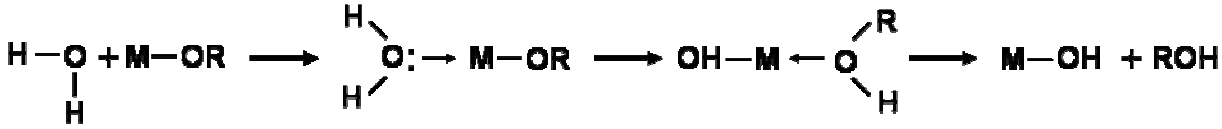
structures cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs décrits p. 8 à 10. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau. Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$ dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important. Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

2.1. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

2.1.1. Le procédé sol-gel

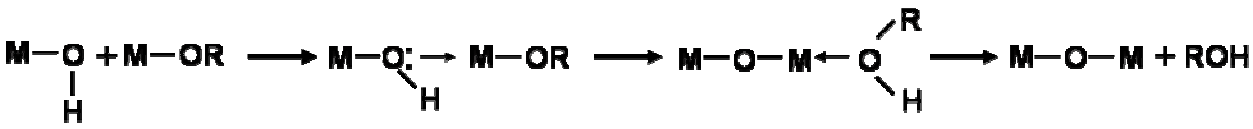
Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846[8], est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique $M(OR)_z$, s'hydrolyse et se condense. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ».

Le mécanisme d'hydrolyse consiste en une attaque nucléophile du métal sur l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau, puis à la libération de l'alcool correspondant.

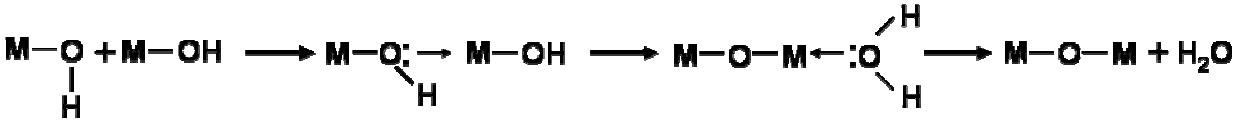


Le processus de polymérisation peut démarrer dès que des précurseurs hydrolysés sont formés. Trois mécanismes compétitifs doivent être considérés pour expliquer l'étape de condensation [9]:

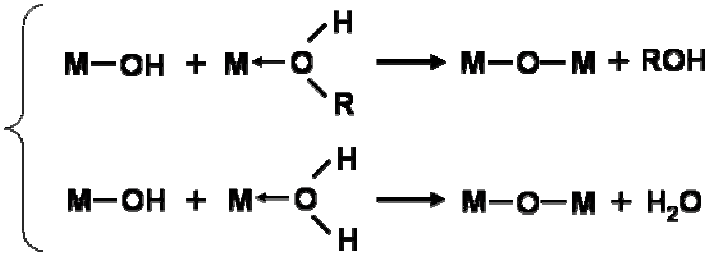
- l'alcoxolation qui s'accompagne d'une élimination d'alcool



- l'oxolation qui s'accompagne d'une élimination d'eau



- l'olation qui s'accompagne d'une élimination d'eau ou d'alcool



La contribution relative de ces réactions de condensation joue un rôle déterminant sur la structure et la morphologie du réseau d'oxyde métallique ainsi formé.

La réactivité de l'alcoxyde dépend de la nature du métal qui le compose. De manière générale et simpliste, elle peut être estimée par le degré d'insaturation N-Z, ou N est le nombre de coordination maximum du cation métallique et Z le degré d'oxydation du métal dans l'alcoxyde. Plus le degré d'insaturation du métal est élevé, plus l'alcoxyde est réactif[9]. Le caractère plus électropositif des alcoxydes de métaux de transition peut également expliquer leur plus grande réactivité. Cependant, le tétraisopropoxyde d'étain $Sn(Oipr)_4$ présente une plus grande réactivité que $Si(Oipr)_4$, alors que l'électronégativité du silicium est plus faible que celle de l'étain. Le caractère électrophile n'est donc pas le facteur qui gouverne la réactivité des précurseurs. Par opposition, le degré de coordination maximum est pleinement satisfait pour les alcoxydes de silicium.

Tableau I : Electronégativité (χ), rayon ionique (r), nombre de coordination maximum (N) et degré d'insaturation (N-Z) de quelques métaux tétravalents d'après [9]

Alcoxydes	χ	r (Å)	N	N-Z
$Si(Oipr)_4$	1.74	0.40	4	0
$Sn(Oipr)_4$	1.89	0.60	6	2
$Ti(Oipr)_4$	1.32	0.64	6	2
$Zr(Oipr)_4$	1.29	0.87	7	3
$Ce(Oipr)_4$	1.17	1.02	8	4

La préparation de matériaux mésoporeux implique des mécanismes d'auto-organisation des tensioactifs par liaisons faibles. Un paramètre clé pour la formation de matériaux organisés est donc le contrôle cinétique du procédé sol-gel. Différentes méthodes

ont été envisagées, telles que le contrôle du pH, de la température, l'ajout de complexants, le choix du groupement de l'alcoxyde plus ou moins volumineux et l'utilisation de catalyseurs.

2.1.2. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la silice[1, 2].

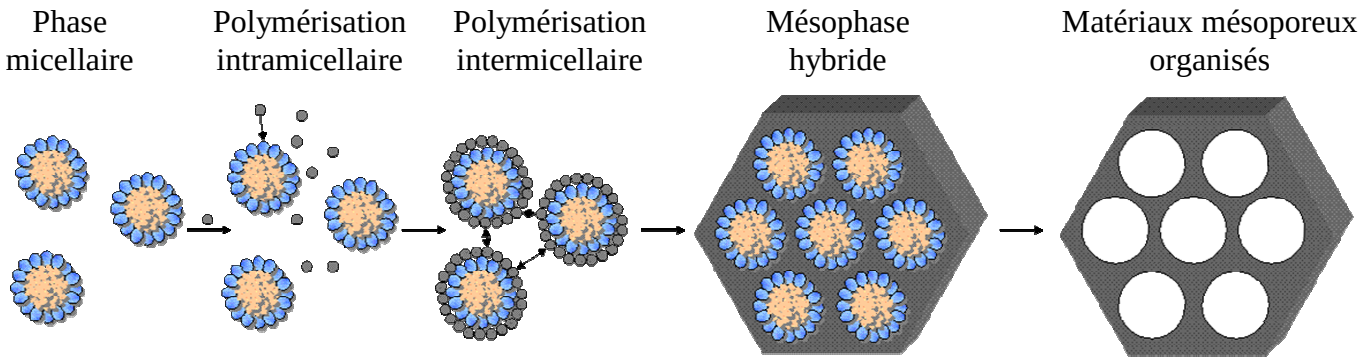


Figure 8 : *Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM*

La première étape de ce mécanisme, la polymérisation intramicellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

2.1.3. Le mécanisme transcriptif LCT

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Cystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S. Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard avec d'autres synthèses. Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour

préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard *et al.* en 1995[10] pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

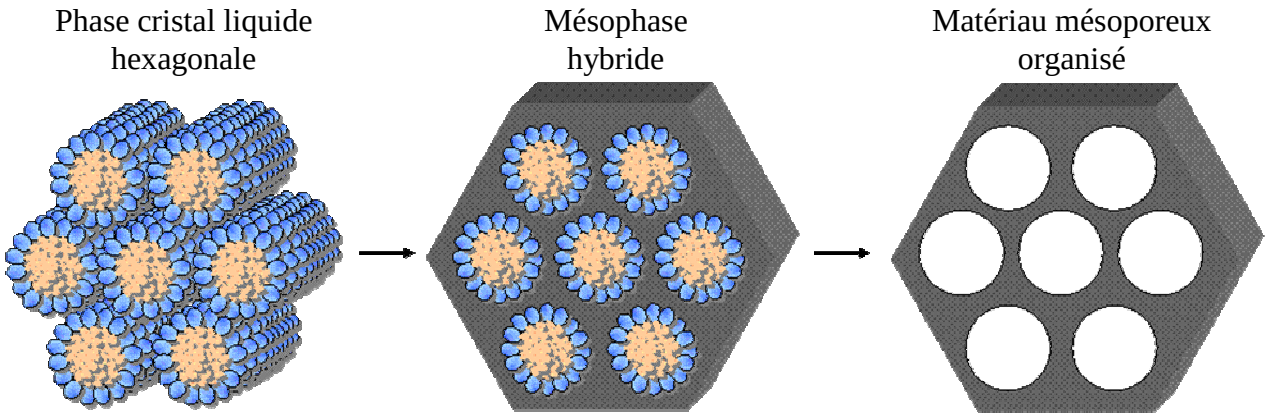


Figure 9 : *Mécanisme transcriptif LCT*

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée. Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus probable de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

2.1.4. Les interactions tensioactif précurseur : la mésophase hybride

Les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur minéral sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions sont dépendantes de la nature du tensioactif. Dans le cas des tensioactifs ioniques, les interactions entre le tensioactif (S) et la phase minérale (I) sont électrostatiques et liées aux charges des espèces. Les interactions de type S^+I^- et S^-I^+ sont dites directes. La formation de la mésophase hybride entre deux espèces portant la même charge peut avoir lieu en intercalant un contre ion. Les interactions sont alors électrostatiques indirectes de type $S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^-$ où X^- est généralement un halogénure et M^+ un cation alcalin. Les têtes polaires des tensioactifs non ioniques forment des liaisons hydrogène avec les phases minérales, les interactions sont de types S^0I^0. Des exemples tirés de la littérature sont présentés dans le **Tableau II**.

Tableau II : Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganique

Tensioactif	Interaction		Conditions	Exemples
Ionique	électrostatique directe	S^+I^-	basique	MCM-41, MCM-48, MCM-50[1, 2]
		S^-I^+	neutre basique	Oxyde de Mg, Al, Fe, Pb[11] Oxyde de titane[12]
	électrostatique indirecte	$S^+X^-I^+$	acide	SBA-1, SBA-2, SBA-3[11, 13]
		$S^-M^+I^-$	basique	oxyde de Zn, alumine[11, 14]
non ionique				
amine primaire	liaison hydrogène	N^0I^0	neutre	HMS[15, 16]
alcool gras polyéthoxylés		S^0I^0	acide	MSU[17]
		$(S^0H^+)(X^-I^+)$	superacide	SBA-11, SBA-12[18, 19]
copolymère tribloc		$(S^0H^+)(X^-I^+)$	superacide	SBA-15[18, 19]

2.2. Les différents types de matériaux silicatés

2.2.1. Matériaux préparés à partir du mécanisme CTM

Les premiers matériaux mésoporeux de la famille M41S (**Figure 11**) préparés par les chercheurs de chez Mobil ont été synthétisés à partir de micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)$ (avec 8<n<18). Les précurseurs inorganiques utilisés sont des silicates ou des aluminosilicates et la synthèse est réalisée en milieu basique. La formation de la mésophase hybride met en jeu des interactions directes de type S^+I^-. Le mécanisme CTM correspond à la voie 1 du mécanisme proposé par Mobil présenté sur la **Figure 10**, la voie 2 étant le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating[1, 2].

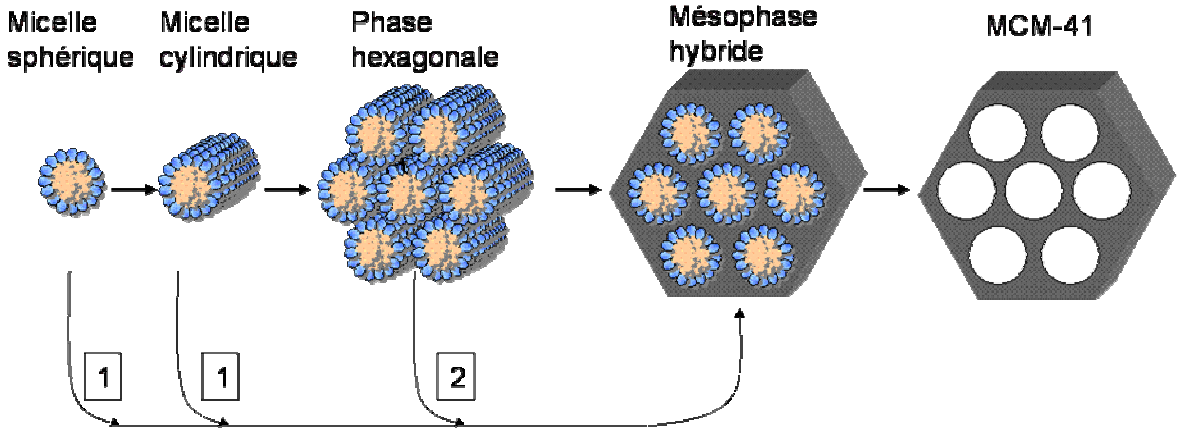


Figure 10 : *Mécanisme de formation des MCM-41 proposé par Mobil*

Vartuli *et al.* ont montré que les conditions de synthèse utilisées ne permettaient pas de former des cristaux liquides, puisque la concentration en tensioactif dans l'eau a été prise à 25%[20]. De plus, des études in situ par RMN ^{14}N ont également montré que la phase cristal liquide ne se développe pas pendant la synthèse[21]. La formation des MCM-41 est donc gouvernée par un mécanisme d'auto-association CTM. Les matériaux ainsi obtenus présentent des structures poreuses ordonnées et une distribution de taille des pores homogène, souvent centrée entre 2 et 10 nm. En faisant varier le rapport tensioactif/silice, différentes structures analogues à celles des cristaux liquides ont été obtenues et sont reportées sur la **Figure 11**. Ainsi, pour des rapports cétyltriméthylammonium/silice (CTA^-/SiO_2) inférieurs à 1, les matériaux présentent une structure hexagonale (MCM-41) de symétrie P6mm, pour un rapport CTA^-/SiO_2 de 1 les matériaux présentent une structure cubique (MCM-48) de symétrie Ia3d et pour des rapports CTA^-/SiO_2 compris entre 1 et 2 les matériaux présentent une structure lamellaire (MCM-50)[1, 22].

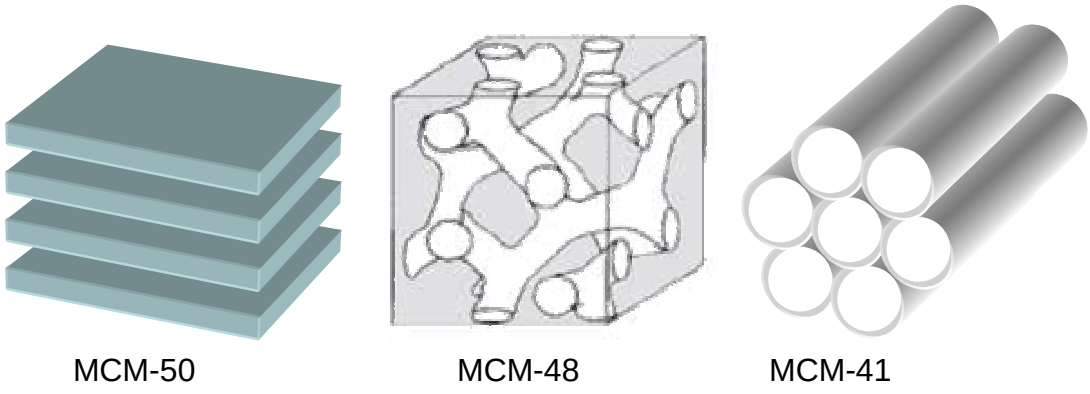


Figure 11 : *Représentation des matériaux de la famille des M41S*

L'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe a été étudié par Beck *et al.*. Ils ont mis en évidence l'augmentation du diamètre des pores avec l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne hydrophobe. L'augmentation de la taille des pores, par ajout d'un agent gonflant hydrophobe qui se solubilise au cœur de la micelle, a également été mise en évidence. L'ajout de mésitylène a permis d'augmenter le diamètre des pores jusqu'à 10 nm[2].

En 1994, Huo *et al.* préparent à partir du même tensioactif les premiers matériaux mésoporeux de type SBA (Santa Barbara Amorphous), équivalent des structures MCM-41, mais en se plaçant en milieu acide[11, 14]. Les SBA sont préparés à température ambiante et, par rapport au MCM-41, le temps de synthèse est réduit. En milieu acide, les interactions entre les espèces organiques et minérales sont de type électrostatique directe ($S^+X^-I^+$).

En 1994, Tanev et Pinnavaia ont publié les premières synthèses de matériaux mésoporeux silicatés à partir de tensioactifs non ioniques[15, 16]. Les tensioactifs utilisés sont

des amines primaires de type $C_nH_{2n+1}NH_2$ (avec 8<n<18) et la mésophase hybride est formée par liaisons hydrogène (interaction N^0I^0). L'utilisation de tensioactifs non ioniques permet d'éliminer facilement le tensioactif par lavage à l'éthanol. Ces matériaux appartiennent à la famille des HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) et présentent une structure moins ordonnée que les matériaux de la famille des M41S, mais l'épaisseur des parois des pores est plus importante.

En 1995, Bagshaw *et al.* publient les premières synthèses de matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcool gras polyéthoxylés et de copolymères à blocs amphiphiles. Ces composés non ioniques sont moins toxiques que les amines utilisées pour les matériaux de type HMS[17]. Les synthèses sont effectuées en milieu acide et les interactions entre le tensioactif et la silice sont de type S^0I^0. La structure de ces matériaux est vermiforme ce qui correspond à un arrangement irrégulier des pores (**Figure 12**). Ces matériaux ont été appelés MSU (Michigan State University).

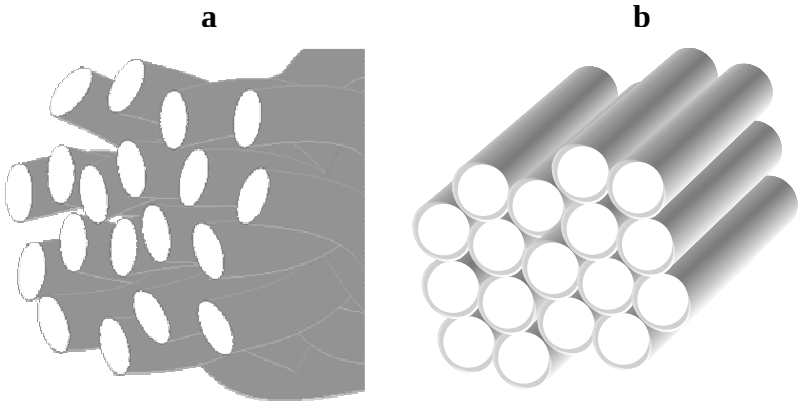


Figure 12 : *Structure vermiforme de type HMS ou MSU (a) et structure hexagonale de type MCM-41 (b)*

En 1998, Zhao *et al.* préparent à partir de copolymères à blocs amphiphiles des matériaux mésoporeux organisés dont les pores sont plus larges. La synthèse se déroule en milieu superacide et l'interaction entre le tensioactif et la silice est de type $(S^0H^+)(X^-I^+)$. Ces matériaux appartiennent à la famille des SBA. Le diamètre des pores peut atteindre 30 nm après ajout de triméthylbenzène qui joue le rôle d'agent gonflant. Les SBA présentent une importante stabilité hydrothermale[18]. Cette même méthode a été utilisée à partir d'une large gamme de tensioactifs hydrogénés non ioniques pour préparer des matériaux qui présentent une grande diversité de structure[19].

Attard *et al.* ont utilisé des tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcools gras polyéthoxylés C_mEO_n en milieu acide pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Les matériaux présentent un arrangement hexagonal des pores pour des rapports eau/tensioactif

bien définis. L'organisation des matériaux est mise en relation avec le diagramme de phase du tensioactif dans l'eau. Les structures hexagonales sont obtenues lorsque le rapport/eau tensioactif utilisé pour la synthèse correspond soit à la présence de micelles, soit à celle de cristaux liquides de phase hexagonale[23].

Les premiers matériaux mésoporeux organisés à partir de tensioactif fluoré ont été synthétisés au laboratoire à partir d'un composé non ionique de formule $C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$ noté $R^F_8(EO)_9$[24]. Les matériaux préparés présentent un degré d'organisation plus important que ceux préparés à partir du tensioactif hydrogéné analogue en terme d'hydrophobie $C_{16}H_{33}(EO)_{10}$ ainsi qu'une bonne stabilité hydrothermale[25]. Un nouveau mécanisme d'élargissement des pores à partir d'un agent gonflant, la perfluorodécaline (PFD), a été proposé. La solubilisation de l'huile fluorée se réalise dans la mésophase hybride et non dans les micelles, comme c'est le cas habituellement[26].

2.2.2. Matériaux préparés à partir du mécanisme LCT

La première vraie synthèse de matériaux mésoporeux selon le mécanisme transcriptif TLCT (True Liquid Crystal Templating), correspondant à la voie 2 du mécanisme proposé par Mobil (**Figure 10**), a été réalisée par Attard *et al.* en 1995[10]. Des matériaux présentant un arrangement hexagonal des canaux ont été préparés à partir de la phase cristal liquide hexagonale du tensioactif $C_{12}EO_8$ avec une concentration en tensioactif dans l'eau s'élevant à 50%. La quantité de méthanol produit lors de l'hydrolyse du précurseur silicaté (tétraméthoxysilane noté TMOS) étant suffisante pour détruire la phase cristal liquide, l'alcool est éliminé pendant la synthèse par évaporation sous vide. Afin de varier les structures des matériaux, les phases cubiques et lamellaires du système à base de $C_{16}EO_8$ ont également été utilisées comme empreintes pour préparer des matériaux mésoporeux aux structures analogues.

Göltner *et al.* ont préparé des matériaux mésoporeux organisés selon le mécanisme transcriptif en utilisant comme moule des copolymères à blocs amphiphiles. Ces matériaux présentent des diamètres de pores plus larges, des murs plus épais et une meilleure stabilité comparés aux matériaux synthétisés avec des tensioactifs de poids moléculaire plus faible[27]. Cependant comme le montre la **Figure 13**, la structure hexagonale n'est pas parfaite[28].

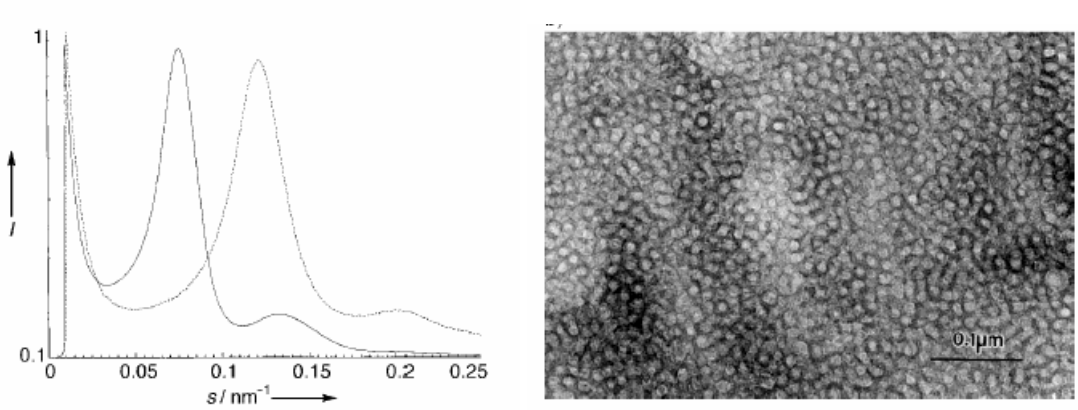


Figure 13 : *Diffractogramme SAXS des matériaux préparés à partir d'un copolymère à blocs amphiphiles et cliché MET correspondant d'après*[28]

Par la suite, Feng *et al.* ont préparé des matériaux mésoporeux organisés à partir de copolymères à blocs amphiphiles avec des systèmes ternaires eau/tensioactif/butanol et quaternaires eau/tensioactif/butanol/huile[29]. Le butanol joue ici le rôle de co-tensioactif et l'huile celui d'agent gonflant. Cette méthode permet de préparer des matériaux mésoporeux en gardant un bon contrôle de la structure de la silice et de la taille des pores.

Comme indiqué précédemment, sur la base du diagramme de phase du $C_{16}EO_{10}$, Attard *et al.* ont montré qu'en se plaçant dans la phase cristal liquide hexagonale, des silices structurées selon une symétrie hexagonale sont obtenues[23].

En 2002, Safty *et al.* réussissent à réaliser l'empreinte de divers cristaux liquides du système à base de $C_{18}EO_{10}$ dans l'eau. En changeant le rapport eau/tensioactif, différents types de cristaux liquides sont formés et il est ainsi possible de préparer des matériaux ayant des structures diverses[30].

Safty *et al.* ont également préparé, à partir de tensioactifs hydrogénés et de plusieurs alcanes, des matériaux mésoporeux organisés désignés HOM (Highly Ordered Silica Monoliths)[31-36]. En fonction des rapports eau/tensioactif et tensioactif/TMOS ainsi que de la nature de l'huile incorporée, les matériaux obtenus adoptent une grande variété de structures.

2.3. Les applications

Les matériaux mésoporeux organisés à base de SiO_2 présentent des propriétés intéressantes qui peuvent être mises à profit pour différentes applications, telles que la nanofiltration et l'encapsulation de principe actif. Néanmoins, c'est en tant que support pour la catalyse que ces matériaux présentent le plus d'intérêt. Différentes applications des matériaux de type MCM-41 sont regroupées dans le **Tableau III** :

Tableau III : Exemples d'applications des matériaux de type MCM-41

Rôles du matériau	Types d'applications	Caractéristiques du MCM et conditions	Exemples
Hôte, matrice	Polymérisation	MCM-41, Ø 20 à 40Å Cond. radicalaires, Induction UV ou Δ (chaleur)	- Polystyrène - Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) - Polyacétate de vinyle (PAV)
	Matériaux conducteurs et semiconducteurs	MCM-41, Ø 30Å	- filaments de polyaniline - polydiacétylène - fibres de germanium
	Transfert d'électrons	MCM-41 Ø 20Å	- isomérisation du cis-stilbène
	Catalyse	MCM-41 + $H_3PW_{12}O_{40}$ supporté	- réactions d'alkylation et estérification
Catalyse acide	Craquage et isomérisation	H-MCM-41	- FCC - craquage du polyéthylène - craquage du gasoil - isomérisation des paraffines
	Synthèses organiques	H-MCM-41	- alkylations, acylations de Friedel-Crafts - aldolisations - réarrangement de Beckman
Catalyse basique	Synthèses organiques	Na,Cs-MCM-41	- condensation de Knoevenagel
Support de catalyseur	Synthèses organiques	MCM-41 Greffage d'amines Greffage d'organometalliques	- synthèse de monoglycérides - époxydations
Catalyseurs ou matrice	Dépollution	H-MCM-41 MCM-41 Greffage de silanes mercaptants	- recyclage de plastiques usagés - captage de métaux lourds

3. Le dioxyde de titane

3.1. Le TiO_2 et sa structure

Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur qui présente naturellement différentes phases cristallographiques, dont les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Il est

également possible, à haute pression, d'obtenir un grand nombre de formes de TiO_2 qui peuvent présenter une non-stoechiométrie en oxygène de type (TiO_{2-x}).

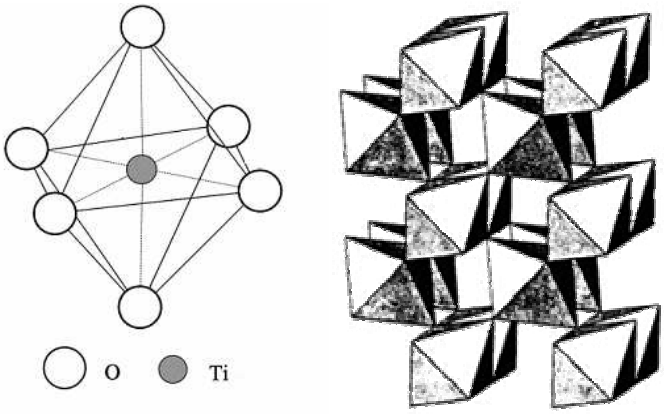


Figure 14 : *Structure rutile*

Le rutile (**Figure 14**) est une phase thermodynamiquement stable qui cristallise dans un système quadratique (groupe d'espace $P4_2/mnm$). La structure rutile est constituée d'un réseau tétraédrique de cations entourés d'octaèdres d'oxygène. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, l'arrangement de contact étant de type cation-anion-cation.

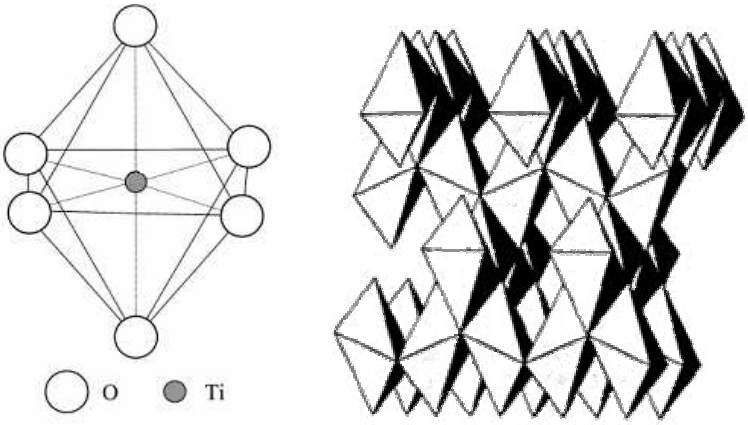


Figure 15 : *Structure anatase*

L'anatase (**Figure 15**) est une phase métastable qui cristallise dans un système quadratique (groupe d'espace $I4_1/amd$). La structure est tétraédrique allongée dans laquelle les octaèdres TiO_6 sont uniquement liés entre eux par les arêtes. La phase anatase présente l'activité photocatalytique la plus élevée. Zhang *et al.* ont montré que l'anatase est la forme la plus stable quand la taille des grains est inférieure à 14 nm[37].

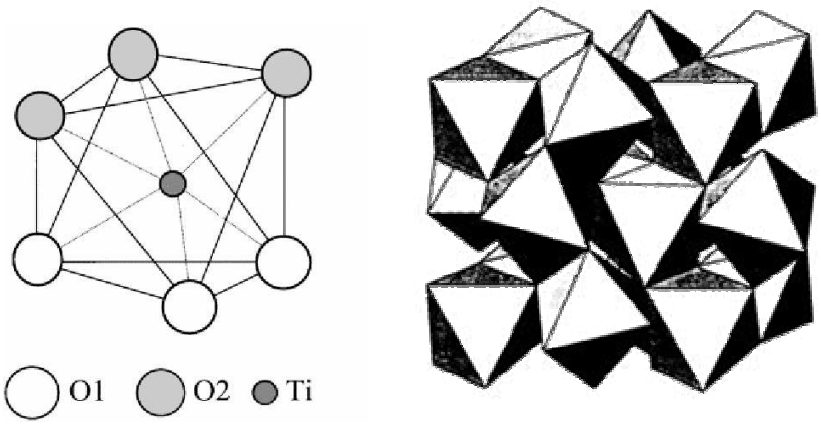


Figure 16 : *Structure brookite*

La brookite (**Figure 16**) est également une phase métastable, mais elle est peu abondante et difficile à synthétiser. La brookite cristallise dans un réseau orthorhombique (groupe d'espace Pbca)

3.2. Activité photocatalytique de TiO_2

L'activité photocatalytique de TiO_2, découverte par Fujishima et Honda en 1972, est basée sur la génération de paires électron-trou à la surface du matériau sous rayonnement ultraviolet[5]. Les formes anatase et rutile présentant une bande interdite (gap), respectivement de 3,23 eV (384 nm) et 3,02 eV (411 nm), qui correspondent au domaine ultraviolet, sont photoactives. Dans le cas des semi-conducteurs, un photon d'énergie supérieure ou égale au gap pourra être absorbé par celui-ci. Les électrons de la bande de valence sont alors excités et promus dans la bande de conduction. Il en résulte la création de porteurs de charges sous forme de photoélectrons e^- et de trous électroniques h^+, selon la réaction :

$$\mathbf{TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+}$$

Ces paires électron-trou peuvent alors se recombiner dans le solide, être compensées par une lacune ou encore migrer vers la surface du matériau pour former des sites oxydants et réducteurs. Cette dernière possibilité est la plus intéressante, puisque des réactions d'oxydoréduction peuvent avoir lieu avec des groupements accepteurs ou donneurs adsorbés en surface. Le fort pouvoir oxydant des trous h^+ peut entraîner la formation de radicaux hydroxyles ·OH ou $R^{\cdot}$ très réactifs, *via* l'oxydation de l'eau, des groupements OH superficiels ou encore de produits organiques R adsorbés à la surface. Ces radicaux sont des oxydants très

puissants qui peuvent à leur tour réagir avec les polluants adsorbés à la surface du matériau selon un mécanisme de réaction indirecte :

$$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow H^+ + \cdot OH_{ads}$$
$$h^+ + OH^-_{ads} \rightarrow \cdot OH_{ads}$$
$$h^+ + R_{ads} \rightarrow R^{\cdot}_{ads}$$

Des radicaux superoxydes peuvent également être formés par réaction entre les électrons et des donneurs d'électrons, tels que l'oxygène moléculaire. Cette réaction est très importante puisqu'elle limite la recombinaison des charges.

$$h^+ + O_2 \rightarrow \cdot O_2$$

Les radicaux hydroxyles et superoxydes générés peuvent dégrader des composés organiques. Les réactions de recombinaison en surface et en volume doivent également être considérées. Ces réactions entraînent une perte de l'énergie photoélectrique sous forme de chaleur.

$$e^- + h^+ \rightarrow \text{chaleur}$$

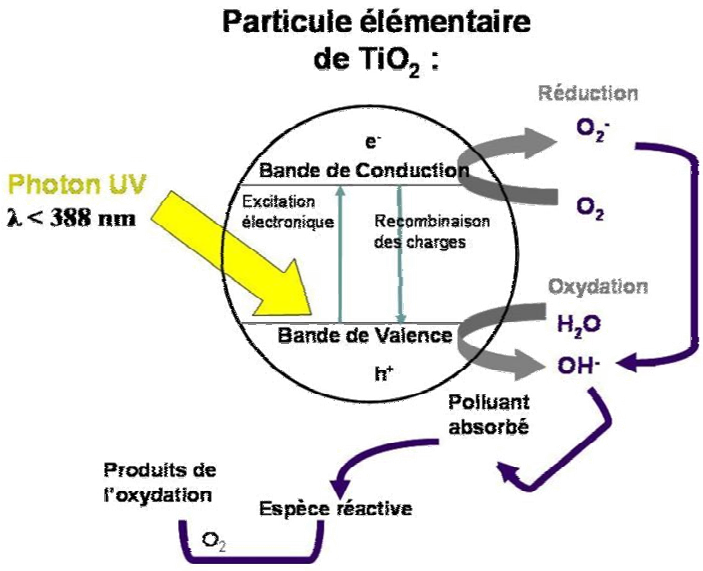


Figure 17 : *Schéma général de la photocatalyse avec TiO_2*

La recombinaison des paires électron-trou (**Figure 18**) est le facteur limitant de l'efficacité de la photocatalyse puisque la probabilité de recombinaison est de 99,9%. De plus, seule une

partie du spectre solaire (environ 5%) est effectivement utilisable pour la dégradation. En résumé la réaction globale de la dégradation d'un polluant organique R peut s'écrire :

$$\mathbf{R + O_2 \longrightarrow intermédiaires \longrightarrow CO_2 + H_2O}$$

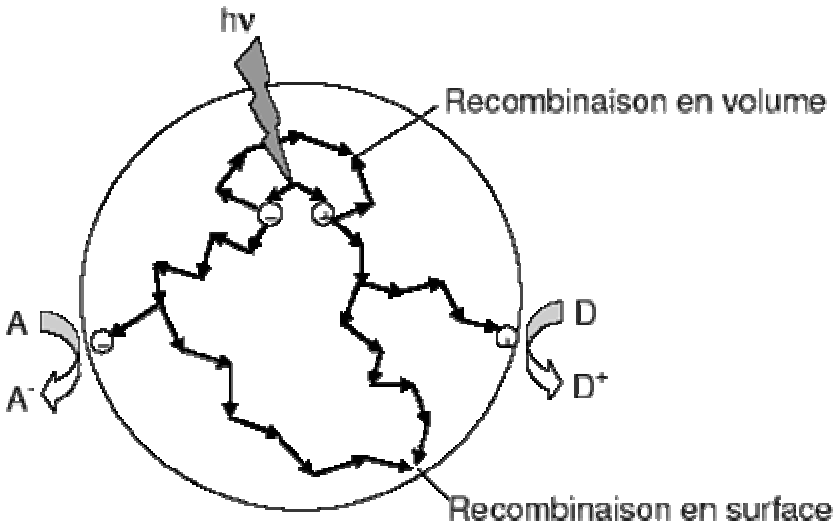


Figure 18 : *Voies de recombinaison des paires électron-trou*

3.3. L'efficacité de la photocatalyse

Différents facteurs influencent l'efficacité de la photocatalyse :

- Le pH de la solution aqueuse peut affecter la charge de surface du TiO_2. En effet, la charge de surface du TiO_2 est nulle lorsque le pH de la solution atteint le point de charge nulle situé à pH=6,5 pour TiO_2. Si le pH est inférieur au point de charge nulle de TiO_2, les TiOH résiduels sont protonés sous forme $TiOH_2^+$, tandis que pour un pH supérieur au point de charge nulle, les TiOH sont déprotonés sous forme TiO^-. Ces modifications des charges surfaciques peuvent engendrer des effets répulsifs entre la surface du catalyseur et les composés organiques ioniques, limitant ainsi l'efficacité photocatalytique.
- La forme cristallographique du TiO_2 est essentielle, puisqu'il a été démontré que la vitesse de recombinaison des paires électron-trou est très différente entre l'anatase et le rutile. Cette recombinaison, qui limite la production des radicaux hydroxyles impliqués dans les réactions de dégradation, est plus rapide dans le rutile. Par conséquent, l'anatase est l'espèce la plus photoactive.
- La réaction photocatalytique est un mécanisme **surfacique** et, par conséquent, l'efficacité de la réaction est à mettre en relation avec la surface spécifique du catalyseur. Une

surface spécifique élevée implique un plus grand nombre de molécules adsorbées qui peuvent alors réagir avec les paires électron-trou.

- La concentration de départ en molécules organiques, la concentration en catalyseur ainsi que l'intensité du rayonnement UV influencent également la photocatalyse.

3.4. Applications

Dans un premier temps, le dioxyde de titane a été utilisé comme pigment blanc dans les peintures et la cosmétique (dentifrice). Sa capacité à absorber les rayons UV a été mise à profit comme filtre dans les crèmes solaires et son indice de réfraction élevé (n=2,61 à 2,90 pour le rutile) a été utilisé pour concevoir des miroirs diélectriques. La découverte de l'activité photocatalytique du dioxyde de titane par Fujishima et Honda en 1972 a ouvert la voie à de nouvelles applications. Le dioxyde de titane est le composé photocatalytique le plus utilisé actuellement et le plus efficace. De plus, TiO_2 est stable, peu onéreux et peu toxique. Son utilisation la plus connue est la conception de verres dits «autonettoyants» dont le principe est d'incorporer du dioxyde de titane dans le verre. Les molécules organiques à la surface du verre sont dégradées sous l'effet du rayonnement UV. Pour dégrader des polluants gazeux ainsi que des odeurs, la photocatalyse par TiO_2 a permis de mettre au point d'autres dispositifs.

Lorsque TiO_2 est exposé à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Lorsque l'angle de contact est inférieur à 10°, la surface ne retient plus l'eau. Ce phénomène est appelé superhydrophilie et cette propriété de TiO_2 a été mise à profit pour préparer des miroirs anti-buée.

4. Les matériaux mésoporeux à matrice de TiO_2

4.1. Les matériaux mixtes TiO_2/SiO_2 mésoporeux

Afin d'augmenter la surface spécifique de l'oxyde de titane, une méthode consiste à l'incorporer dans une matrice silicatée mésoporeuse. Pour cela, deux méthodes principales ont été envisagées. La première est directe, dite par coprécipitation, et elle consiste à faire polymériser un mélange de précurseurs inorganiques autour de Systèmes Moléculaires Organisés. La seconde, dite post-synthétique ou par imprégnation, consiste à greffer TiO_2 dans la matrice silicatée ou sur sa surface. Ces méthodes ont été utilisées avec tous les types de mésoporeux silicatés, à commencer par la famille des M41S, mais aussi avec les SBA,

MSU et HMS. On peut noter que quasiment toutes ces synthèses impliquent l'utilisation du mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

4.1.1. Méthode directe ou coprécipitation : Ti-mésoporeux silicaté

La méthode de synthèse directe ou par coprécipitation consiste à faire copolymériser mutuellement des sels inorganiques ou des alcoxydes de titane et de silice, généralement autour de micelles de tensioactif selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM).

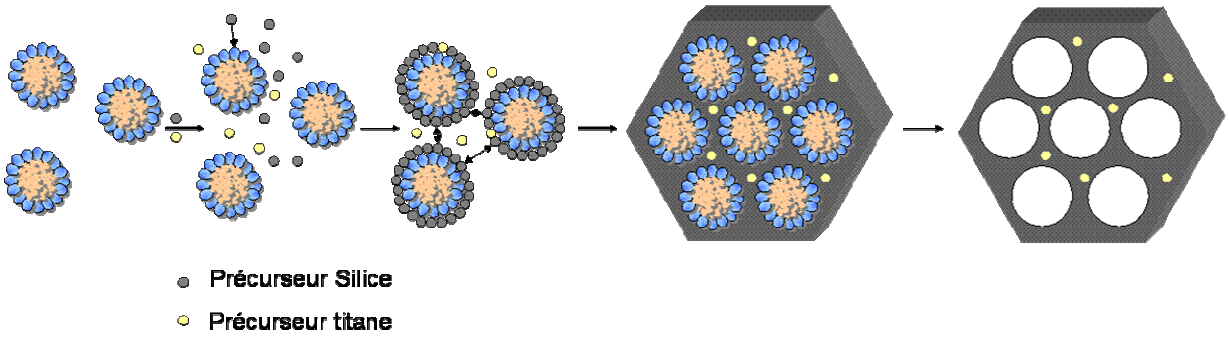


Figure 19 : *Schéma d'incorporation de titane dans une matrice silicatée par coprécipitation*

Les premières études d'incorporation de titane dans des matériaux mésoporeux silicatés ont été réalisées en 1993. Corma *et al.* ont ainsi synthétisé des matériaux de type Ti-MCM-41 avec un diamètre de pores centré autour de 3,5 nm et une surface spécifique supérieure à 1000 $m^2.g^{-1}$[38-40]. Ces travaux ont mis en évidence l'importance du rapport OH/SiO_2 et de la teneur en titane sur l'organisation des matériaux. Dans le même temps des titanosilicates de structure cubique de type Ti-MCM-48 ont été préparés par Monnier *et al.* à partir de bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr) de silice amorphe et de tétraéthoxyde de titane TEOT[41]. Ces matériaux présentent une surface spécifique élevée (1000-1500 $m^2.g^{-1}$) ainsi qu'un volume poreux important (0,8 à 1,1 $g.cm^{-3}$). En 1996, Alba *et al.* préparent également des matériaux de type Ti-MCM-41 en utilisant du TEOT comme source de titane. Ces travaux montrent que le titane se substitue de manière isomorphe au silicium dans la matrice silicatée[42]. Cette substitution crée des distorsions dans la structure des matériaux, à cause de la taille plus importante de l'atome de titane, et crée alors des sites de titane isolés qui présentent des propriétés d'oxydation catalytique partielle en présence d'oxydants, comme le peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, la plupart des travaux initiaux visant à incorporer du titane dans les mésoporeux silicatés sont consacrés à la mise au point de synthèses de titanosilicates avec de faibles teneurs en titane (souvent rapport molaire Si/Ti>20), de manière

à éviter la formation de TiO_2 anatase hors de la charpente silicatée. En effet, il a été montré qu'au delà de 2% de titane, TiO_2 se forme en phase anatase. L'anatase accélère la décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène et diminue l'efficacité du catalyseur.

Le principal problème rencontré avec les synthèses de titanosilicates est la grande différence de réactivité entre les différents précurseurs de titane et de silice, laquelle contrarie l'obtention d'une copolymérisation homogène de TiO_2 et de SiO_2[43]. Pour rappel, le degré d'insaturation (N-Z) est de 2 pour les alcoxydes de titane et de 0 pour les alcoxydes de silicium. Ainsi, la coordinance n'est pas pleinement satisfaite pour les alcoxydes de titane. Leur réactivité est donc plus importante et par conséquent, l'hydrolyse et la condensation des espèces inorganiques ne peuvent pas être mutuelles. Néanmoins, pour palier le problème de la différence de réactivité deux scénarios sont envisageables : diminuer la réactivité des précurseurs de titane ou augmenter celle des précurseurs silicatés.

Afin de diminuer la réactivité des précurseurs de titane, une première alternative consiste à utiliser des agents complexants qui permettent un meilleur contrôle du procédé sol-gel. Ainsi, Haskouri *et al.* ont utilisé un polyalcool pour complexer les alcoxydes de titane et de silice. Les matériaux ainsi préparés sont encore vermiformes pour un rapport molaire Si/Ti égal à 4[44]. Des matériaux de type Ti-SBA ont été synthétisés en présence d'autres agents chélatants, comme l'acétylacétone (2,4 pentanedione), qui retarde l'hydrolyse des précurseurs et permet une condensation plus homogène[45]. Yu *et al.* ont utilisé $TiCl_3$, qui présente une cinétique d'hydrolyse plus lente que $TiCl_4$ et de la silice colloïdale pour préparer des Ti-MCM-41[46]. Luo *et al.* ont développé une méthode à partir de différents sels inorganiques de titane, qui permet de diminuer la cinétique d'hydrolyse par ajout de H_2O_2[47]. Par ailleurs, Chen *et al.* ont réalisé une préhydrolyse du TEOT pour préparer des Ti-SBA-15 et ont démontré que TiO_2 pouvait être incorporé dans la matrice silicatée sans formation de TiO_2 en phase anatase[48].

Au contraire, Zhang *et al.* ont développé une synthèse dans laquelle l'hydrolyse du TMOS est catalysée par NH_4F[49]. Leurs travaux ont permis de déterminer les conditions (pH, Si/Ti, F/Si et température) dans lesquelles des matériaux de type Ti-SBA pouvaient être produits.

Raimondi *et al.* ont comparé l'incorporation de TiO_2 *via* le mécanisme LCT avec deux précurseurs de titane, le dichlorure de titanocène insoluble dans l'eau et l'acétylacétonate de titane très soluble dans l'eau[50, 51] (**Figure 20**). Les matériaux sont préparés à partir de $C_{12}EO_8$ selon les conditions décrites par Attard *et al.*. Le TiO_2 s'incorpore donc soit, dans le cœur des

cylindres de tensioactif soit, au niveau de la matrice silicatée. Concernant les réactions catalytiques, l'accessibilité des composés devrait être alors modifiée. Ces travaux sont les seuls à ce jour à utiliser le mécanisme LCT ou TLCT, mis au point par Attard *et al.*, pour préparer des matériaux mixtes TiO_2/SiO_2.

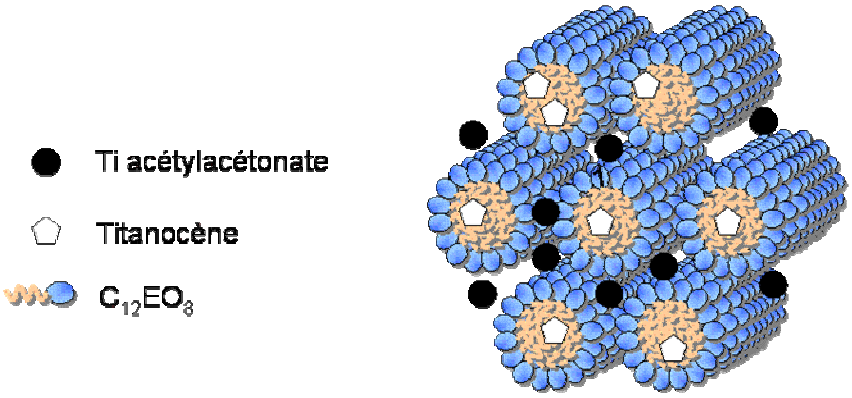


Figure 20 : *Localisation des précurseurs inorganiques à base de titane dans la phase hexagonale du système $C_{12}EO_8$/eau*

Une large gamme de tensioactifs et de précurseurs inorganiques a été utilisée afin de préparer d'autres matériaux de structure type Ti-MCM-48[52, 53], Ti-SBA[54-56], Ti-MSU[57, 58] et Ti-HMS[15, 59]. Tous ces matériaux ont été utilisés pour l'oxydation catalytique de molécules organiques, dont plusieurs exemples sont donnés dans le Tableau IV.

Après les premiers travaux sur l'oxydation catalytique, le champ d'application des titanosilicates s'est étendu à la photocatalyse.

Kang *et al.* ont préparé des matériaux de type Ti-NPS (Nanoporous Silica) avec un mélange de chlorure de cétylméthylammonium (HTACl), de silice colloïdale et de TEOT en milieu basique. Les matériaux sont préparés avec des rapports molaires Si/Ti de 3 et 1 et l'organisation hexagonale est partiellement conservée. La formation d'anatase apparaît pour un rapport molaire Si/Ti=3 et entraîne une augmentation de l'activité photocatalytique des matériaux [60].

Lin *et al.* ont préparé des Ti-MCM-41 par coprécipitation de TBOT (tétrabutoxyde de titane) et de TEOS autour de micelles de CTABr. Ces matériaux sont utilisés pour la décomposition du CO_2 par l'eau en CO et O_2[61].

Wittman *et al.* ont préparé des Ti-SBA-15 en incorporant 25% en masse de TiO_2 dans la matrice silicatée selon les méthodes de coprécipitation et d'imprégnation. La perte de structure est plus importante lorsque les matériaux sont préparés par coprécipitation, mais l'activité photocatalytique est systématiquement supérieure[62].

Le TiO_2 a été incorporé avec succès dans une matrice de SBA-15 et cristallise sous forme anatase. Les propriétés photocatalytiques des Ti-SBA-15 sur la décomposition de l'orange II ont été évaluées par Li *et al.*[63]. L'activité est optimale pour un rapport molaire Ti/Si = 0,091 et, lorsque la teneur en titane augmente, l'agrégation des particules de TiO_2 entraîne sa diminution.

Hu *et al.* ont préparé des Ti-MCM-41 et des Ti-HMS en faisant varier la teneur en titane. Les résultats montrent que seuls les sites de titane tétraédriques isolés et hautement dispersés semblent être actifs dans la réaction de photodégradation de NO en N_2 et O_2. L'activité photocatalytique des Ti-MCM-41 est plus importante que celle des Ti-HMS[64].

4.1.2. Méthode post synthétique ou imprégnation : Ti/mésoporeux silicaté

L'incorporation de TiO_2 dans la matrice silicatée selon les méthodes directes permet uniquement d'introduire de faibles quantités de TiO_2 et conduit souvent à une perte de structuration. La seconde méthode envisagée consiste à préparer dans un premier temps une matrice silicatée bien condensée possédant un arrangement de pores régulier, puis à introduire TiO_2 lors d'une deuxième étape d'imprégnation pour laquelle différents procédés ont été mis en œuvre (**Figure 21**).

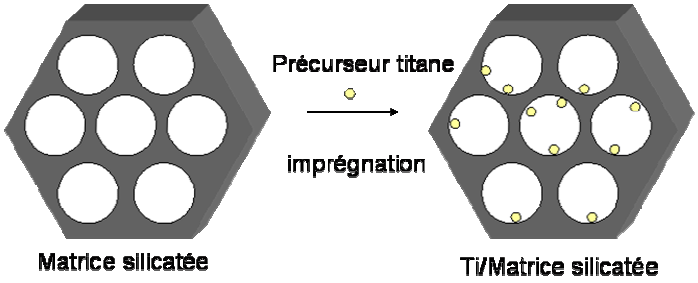


Figure 21 : *schéma d'incorporation de titane dans la matrice silicatée par imprégnation*

Anpo *et al.* ont préparé des matériaux de type Ti/MCM-41, Ti/MCM-48 et Ti/HMS selon un procédé de synthèse hydrothermale. Le précurseur de titane est directement ajouté sur la matrice silicatée, puis un traitement hydrothermal et une calcination sont effectués pour cristalliser TiO_2. Ces matériaux présentent une activité photocatalytique supérieure à TiO_2 « bulk » et aux zéolithes microporeuses de type TS-1. Il a été montré que le transfert des charges des états excités de TiO_2 hautement dispersé a un rôle significatif dans la réduction du CO_2 par l'eau avec une grande sélectivité pour la formation de méthanol. [65, 66].

L'imprégnation peut être réalisée en solution, directement sur le mésoporeux silicaté. Maschmeyer *et al.* ont ainsi introduit, dans la matrice silicatée de matériaux MCM-41, du dichlorure de titanocène dissout dans du chloroforme[67].

Le précurseur peut également être ajouté par greffage dans les mésophases hybrides mises en suspension dans un solvant organique. Après élimination du solvant, le matériau est directement calciné pour condenser les espèces inorganiques et éliminer le tensioactif[68, 69].

L'incorporation peut également être réalisée par imprégnation en phase vapeur, selon la méthode « atom planting »[70]. Des Ti/MCM-41 ont été préparés par réaction entre la silice mésoporeuse et des sels de titane en phase vapeur[71, 72].

Le principe de toutes ces méthodes reste néanmoins le même, celles-ci étant basées sur un échange d'ions avec les groupements hydroxyls résiduels en surface de la matrice silicatée. Dans ce cadre, une large gamme de matériaux silicatés et de précurseurs a été utilisée, comme des sels organiques[73], des sels métalliques[68], des métallocènes[67, 74] ou des alcoxydes métalliques[75-77]. Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes vis-à-vis de l'oxydation catalytique (**Tableau IV**) et de la photocatalyse (**Tableau V**).
Les titanosilicates présentent un réel intérêt en tant que catalyseur et photocatalyseurs[78].

Tableau IV : Exemples d'utilisation des titanosilicates en catalyse

	catalyseur	substrat	oxydant	T (°C)	Temps (h)	Conversion	Réf
méthode directe	Ti-MCM-41	styrène	H_2O_2	48	2	10	[59]
		2,6-DTBP	H_2O_2	48	2	39	
		styrène	H_2O_2	48	2	23	
		2,6-DTBP	H_2O_2	48	2	22	
		hex-1-ène	TBHP	60	8	17	[40]
		cyclohexène	TBHP	60	5	87-95	
		cyclohexène	H_2O_2	70		25-67	[46]
		styrène	H_2O_2	50	3	12-43	[47]
	Ti-HMS	2,6-DTBP	H_2O_2	62	2	83	[15]
		benzène	H_2O_2	62	2	37	
		styrène	H_2O_2	48	2	28	[59]
		2,6-DTBP	H_2O_2	48	2	55	
	Ti-SBA-15	styrène	H_2O_2	70	3	10-30	[48]
	Ti-LCT	oct-1-ène	TBHP	80	3	60	[50, 51]
méthode post-synthétique	Ti/MCM-41	α-terpineol	H_2O_2		3	42	[68]
		cyclohexène	TBHP	30	1	80	[71, 79]
		phénol		ambiant	4	31-44	[73]
	Ti/MCM-48	2,6-DTBP	H_2O_2	60	2	30	[74]

Tableau V : Exemples d'utilisation des titanosilicates en photocatalyse

Méthode	Application	Structure
coprécipitation	décomposition du CO_2	Ti-MCM-41[61]
	décomposition de NO	Ti-MCM-41, Ti-HMS[64]
	photodégradation de phénols	Ti-HMS[76]
	photodégradation du trichloroéthylène	Ti-SBA-15[62]
	décomposition de l'orange II	Ti-SBA-15[63]
	photodégradation de toluène en phase gazeuse	Ti-NPS[60]
imprégnation	photodégradation de phénols photodégradation du benzène en phase aqueuse	Ti/MCM-41[69]
	photodégradation du chlorobenzène rhodamine 6-G	Ti/MCM-41[68]
	oxydation des cyanures	Ti/MCM-41, Ti/SBA-15[77]
	photodégradation du trichloroéthylène	Ti/SBA-15[62]

4.2. Les Films mésostructurés

Les films minces mésoporeux nanostructurés font l'objet d'un intérêt grandissant de la part des chercheurs depuis le milieu des années 90. Les méthodes de préparation de ces films ont été élaborées grâce à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la synthèse des matériaux mésoporeux. Ces films ont permis de développer des études en vue de potentielles applications dans les domaines de l'optique, de la conversion d'énergie ou encore de la photodégradation de molécules organiques.

4.2.1. Mécanisme EISA (Evaporation Induced Self Assembly)

Parmi les différentes stratégies de synthèse, l'une d'entre elles nommée EISA (Evaporation Induced Self Assembly), semble plus prometteuse. Cette méthode a été utilisée pour la première fois en 1997 par Lu *et al.* afin de préparer des films mésoporeux de structures hexagonales et cubiques[80]. Cette technique a ensuite été plus largement décrite par Brinker *et al.* en 1999 et a été utilisée pour élaborer des films mésoporeux silicatés organisés[81]. Un mélange composé de solvant, de tensioactif et de précurseur inorganique est déposé par dip-coating ou spin-coating sur un substrat. L'évaporation du solvant volatil, le plus souvent un alcool, concentre le mélange initial afin de préparer un film mince formé par le tensioactif et les espèces inorganiques. Lors de l'évaporation, le tensioactif présent au départ sous forme de monomères se concentre progressivement pour former des micelles puis une mésophase hybride de structure analogue aux structures des cristaux liquides. Le tensioactif est finalement éliminé par calcination pour libérer les pores des films. La **Figure 22,** tirée des travaux de Brinker *et al.*, montre la structuration du film en fonction de la

concentration en tensioactif dans le diagramme binaire CTABr/eau (A) ainsi que l'évolution du mélange tensioactif/eau/éthanol dans le diagramme ternaire, pendant la formation de la mésophase hybride lors de l'évaporation de l'éthanol (B).

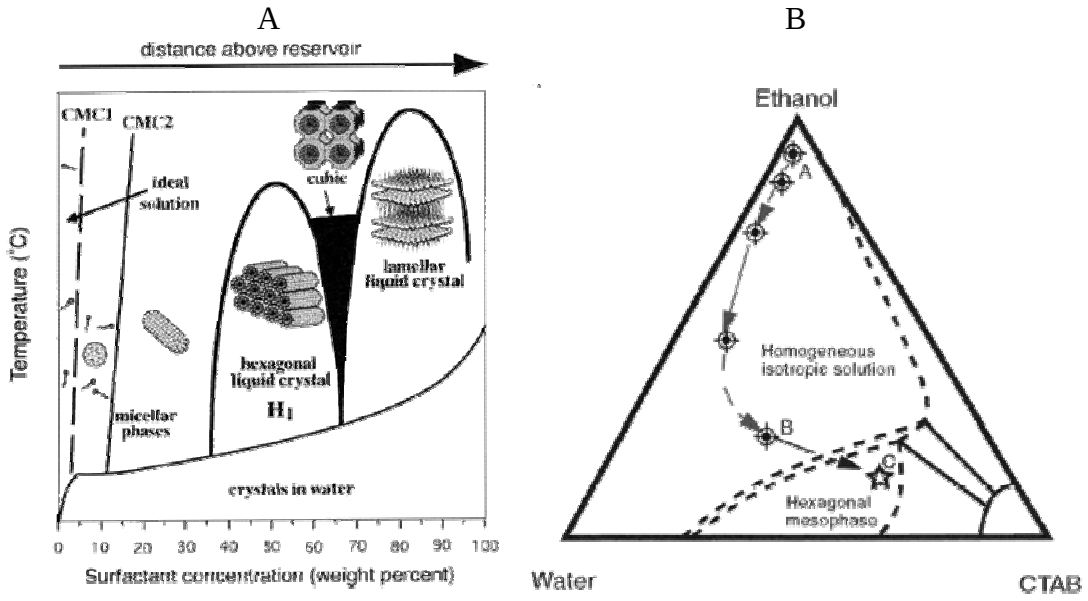


Figure 22 : *Mécanisme EISA proposé par Brinker et al.*

Le mécanisme a ensuite été étendu aux oxydes de métaux de transition par Yang *et al.* en utilisant des copolymères à blocs amphiphiles comme tensioactif et des sels métalliques, comme précurseur inorganique pour préparer des matériaux et des films[82]. La synthèse se déroule en milieu non aqueux, l'eau étant uniquement apportée par l'humidité atmosphérique et les impuretés présentes dans les produits.

En 2001, Sanchez *et al.* préparent des films mésostructurés à partir de copolymères à blocs amphiphiles et d'alcools gras polyéthoxylés en présence de $TiCl_4$. Cependant, la calcination entraîne une perte de structure dès 350°C. Cette perte de structure est attribuée à la trop grande concentration en ions chlorure dans le matériau, lesquels agissent comme des poisons vis-à-vis de la condensation de l'oxyde de titane[83].

Des films mésoporeux à base de TiO_2 qui présentent une organisation des pores très régulière ont été élaborés par Alberius *et al.* en 2002 à partir de mélanges alcoxyde/alcool/eau/acide/tensioactif[84]. Les films adoptent des structures hexagonales, cubiques et lamellaires lorsqu'ils sont préparés avec des concentrations eau/tensioactif qui correspondent aux différents domaines de cristaux liquides. Cette approche est similaire à celle proposée par Sanchez *et al.* pour la préparation de matériaux hybrides organisés[85, 86].

Crepaldi *et al.* ont également préparé des films mésoporeux organisés à partir d'une large gamme de précurseurs de titane et de tensioactifs non ioniques[87]. L'étude porte sur

l'influence des différents constituants, et en particulier celle de l'eau, sur la structuration des films. Ces travaux montrent que le contrôle de la quantité d'eau et de l'humidité sont des facteurs cruciaux vis-à-vis de la structure et de la texture finale des films. La condensation est limitée par l'utilisation d'acide chlorhydrique et notamment par les ions chlorures, dont la teneur a été estimée à 1 Cl/Ti dans la mésophase hybride. Des traitements thermiques conduisant à une évaporation lente des espèces volatiles (HCl et eau) peuvent permettre d'obtenir des films bien condensés.

4.3. Les matériaux à base de TiO_2 purs mésostructurés

Les premiers matériaux mésostructurés à base de TiO_2 ont été préparés en 1995 par Antonelli *et al.*. Ces matériaux, nommés Ti-TMS, sont composés de pores de diamètre 3,2 nm arrangés selon une symétrie hexagonale et présentent une surface spécifique de 200 $m^2.g^{-1}$. Le tensioactif utilisé pour la préparation de ces matériaux est un tensioactif anionique avec une tête polaire de type phosphate et le précurseur inorganique est un mélange d'alcoxyde de titane et d'acétylacétone (2,4 pentanedione). L'acétylacétone (acac) est utilisée pour complexer le précurseur $Ti(OiPr)_4$ sous forme de $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ de manière à limiter sa réactivité. Cependant, dans les conditions utilisées, TiO_2 est amorphe et les matériaux Ti-TMS sont peu stables thermiquement, l'extraction du tensioactif par calcination conduisant de manière partielle à l'effondrement de la mésostructure à 350°C[12].

De manière générale, il est impossible de comparer les surfaces spécifiques des matériaux silicatés et les oxydes de titane purs sans tenir compte de la densité. En effet, la densité de SiO_2 est de l'ordre de 2 $g.cm^{-3}$, tandis que la densité de TiO_2 est de l'ordre de 4 $g.cm^{-3}$. Par conséquent, les surfaces spécifiques attendues pour les matériaux à base de TiO_2 pur doivent être environ deux fois plus faibles.

A partir du modèle de préparation des Ti-TMS, Fröba *et al.* ont utilisé des complexants bidentés, 1,3 propanediol et 1,5 pentanediol, afin de limiter la réactivité du titane. Les canaux de ces mésostructures présentent un arrangement hexagonal avant calcination, laquelle entraîne un effondrement partiel de la structure due à une mauvaise condensation de l'oxyde[88].

Les premiers matériaux organisés et stables thermiquement ont été préparés en 1998 par Yang *et al.* en milieu non aqueux[82]. La méthode consiste à placer un tensioactif non ionique, un copolymère à blocs amphiphiles et le précurseur inorganique, $TiCl_4$, en milieu alcoolique acide de manière à former un gel. Ce gel ensuite séché à 40°C, puis calciné à 400

°C conduit à la formation de matériaux mésoporeux organisés avec TiO_2 sous forme anatase. La surface spécifique de ces matériaux est de l'ordre de 200 $m^2.g^{-1}$. Cette méthode a été appliquée avec succès à de nombreux oxydes métalliques. Les diffractogrammes RX et les spectres Raman de ces matériaux avant et après calcination ainsi que les clichés de microscopie électronique à transmission correspondant sont représentés sur la **Figure 23**. Le diffractogramme A est relatif au matériau TiO_2 hybride qui présente un arrangement hexagonal et le spectre Raman correspondant (C) montre que TiO_2 est amorphe. Le diffractogramme B correspond au même matériau après calcination et la structure hexagonale est conservée. On peut néanmoins observer une perte de structure puisque les raies 310, 222, 440 ne sont plus visibles. Le déplacement vers les plus grandes valeurs de 2θ correspond à une diminution de taille des pores. Le spectre Raman de ce matériau (D) met en évidence la formation d'anatase.

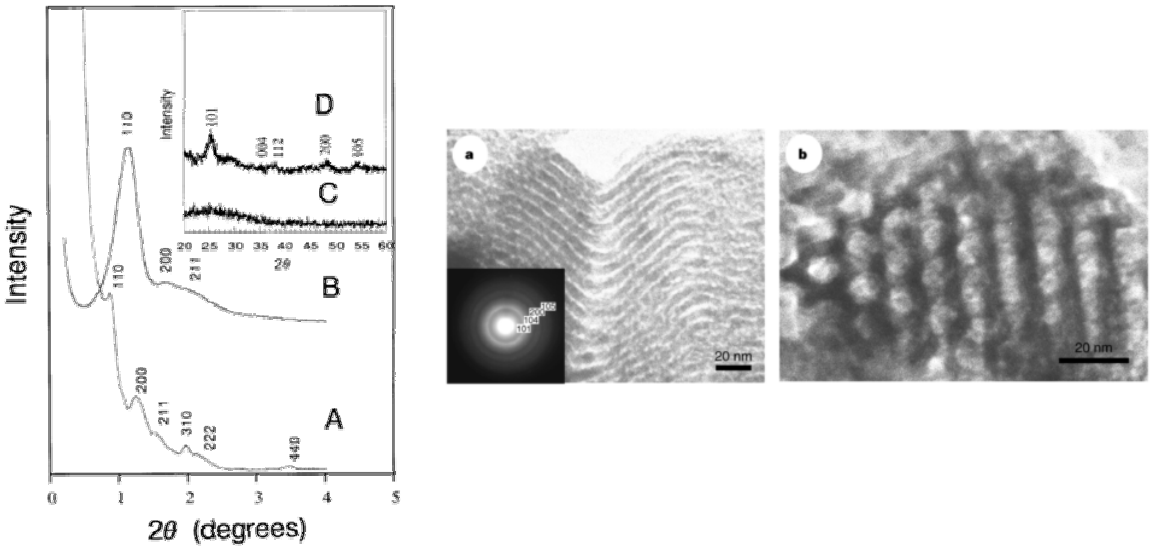


Figure 23 : *TiO_2 préparé par Yang et al. (A) diffractogramme SAXS du matériau hybride, (B) diffractogramme SAXS du matériau calciné, (C) spectre Raman du matériau hybride, (D) spectre Raman du matériau calciné, (a) et (b) cliché MET du matériau calciné*

En 1999, Antonelli *et al.* préparent du TiO_2 en utilisant l'isopropoxyde de titane $Ti(OiPr)_4$ et un tensioactif non ionique, la dodécylamine. Le mélange conduit à la formation d'un gel sur lequel un traitement hydrothermal est effectué à 180°C pendant 10 jours. Le matériau final est obtenu après extraction du tensioactif par lavage à l'aide d'un mélange alcool/acide. Les matériaux préparés présentent une surface élevée d'environ 700 $m^2.g^{-1}$ et une structure hexagonale. Cependant, l'isotherme obtenue par adsorption-désorption d'azote met en évidence la formation de micropores. De plus, les matériaux ne sont pas stables

thermiquement puisque la calcination à 300°C engendre une perte de structure ainsi qu'une forte diminution de la surface spécifique[89].

Schüth *et al.* ont mis en évidence l'effet stabilisant du phosphore dans les matériaux à base de TiO_2 en empêchant la transformation du TiO_2 en anatase par formation de liaisons Ti-O-P. Le tensioactif peut ainsi être éliminé sans endommager la charpente inorganique. Des matériaux ont été préparés à partir de tensioactifs ioniques C_xTABr[90] et non ioniques de types C_mEO_n[91]. Néanmoins, les structures des matériaux après calcination ne sont pas parfaites, mais plutôt de type vermiforme comportant des domaines mieux organisés.

Dans l'optique de réduire la réactivité du $Ti(OEt)_4$, On *et al.* ont utilisé du peroxyde d'hydrogène afin de complexer le précurseur sous forme de peroxotitanate $[TiO_2(OH)(H_2O)OH]$[92]. La synthèse s'effectue avec de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) en milieu basique et entraîne la formation d'une phase lamellaire. L'addition de soude permet de transformer la phase lamellaire en phase hexagonale après traitement hydrothermal. Ce réarrangement est dû à la présence des cations Na^+ pour un rapport Na/Ti optimisé à 1,5. Les matériaux calcinés à 300°C conservent leur structure, présentent une surface spécifique de 275 $m^2.g^{-1}$ et une taille de pores comparable à celle des MCM-41.

Différents alcoxydes de titane et différents tensioactifs non ioniques en milieu alcoolique acide ont été utilisés par Sanchez *et al.* pour préparer du TiO_2 mésostructuré selon une méthode dérivée de l'EISA[86, 93]. Leurs travaux mettent en évidence l'importance de l'eau pour la formation de la mésophase hybride organisée. Le mécanisme proposé par Sanchez *et al.* afin d'expliquer la formation de structures organisées ou vermiformes en fonction de la quantité d'eau est présenté sur la **Figure 24**. On constate que la condensation de l'oxyde est possible uniquement si de l'eau est ajoutée au système. Si l'eau provient uniquement de l'air ambiant, des réactifs ou en contrôlant l'humidité, les oxydes de titane présentent le plus souvent une structure vermiforme ou localement organisée (voie A). Au contraire, lorsque la synthèse est réalisée avec addition d'eau (voie B), l'hydrolyse et la condensation sont rapides et doivent être contrôlées par ajout de complexants ou en se plaçant en milieu très acide HCl. Le précurseur s'hydrolyse avant la formation de la mésophase et se condense autour des micelles de tensioactif par liaisons hydrogène. La polycondensation des clusters est ensuite instantanée et il est possible d'obtenir des mésophases hybrides organisées. Néanmoins, la forte concentration en Cl^- dans la mésophase peut entraîner une mauvaise condensation de TiO_2.

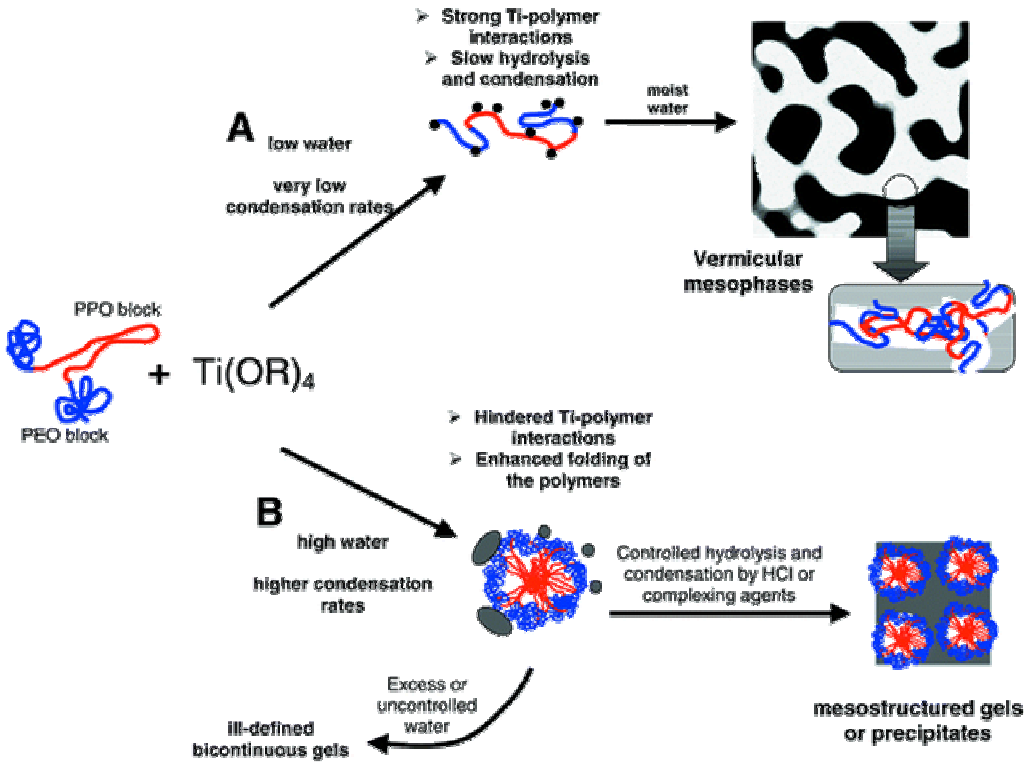


Figure 24 : *Rôle de l'eau dans la formation de mésostructures organisées d'après Sanchez et al.*

Tian *et al.* ont développé une méthode à partir de mélanges de précurseurs inorganiques basée sur le concept des paires acides-bases[94]. Le mélange est constitué d'un alcoxyde de titane $Ti(OiPr)_4$ et d'un sel de titane $TiCl_4$ qui jouent le rôle d'ajusteur de pH et permettent de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation[95]. L'hydrolyse de $TiCl_4$ produit de l'acide chlorhydrique. Cependant, l'acidité est notablement réduite et neutralisée par la présence de l'alcoxyde. La condensation de l'espèce inorganique autour du tensioactif est par conséquent facilitée et la structure de la mésophase hybride est de meilleure qualité. Les matériaux sont synthétisés plus rapidement et présentent une meilleure stabilité thermique tout en conservant leur structure. Cette stratégie de paires acides-bases combinées à la stratégie EISA permet de préparer des matériaux mésoporeux organisés ou vermiformes à partir des oxydes autres que la silice[96].

En conclusion, on constate que de nombreuses stratégies ont été envisagées dans le but de préparer des matériaux mésoporeux organisés à base de TiO_2. Elles sont basées sur le contrôle de la réactivité du précurseur de titane et il semble que la technique qui consiste à travailler en milieu alcoolique acide soit la plus prometteuse. Cependant, si la plupart des méthodes permet de préparer des mésophases hybrides structurées, la cristallisation de TiO_2

en phase anatase conduit généralement à la perte de l'organisation des mésopores, à l'exception de la méthode développée par Yang *et al*.. La calcination est utilisée à la fois pour extraire le tensioactif et pour cristalliser TiO_2. Il en résulte une perte de structuration qui peut être attribuée à l'effondrement de la charpente inorganique par des phénomènes de contraction (shrinkage). De plus, les travaux de la littérature sont souvent réalisés à partir de copolymère à blocs amphiphiles et, à notre connaissance, la préparation de matériaux mésostructurés à base de TiO_2 anatase à partir de tensioactif à courtes chaînes n'a jamais été reportée. Ce sera l'objectif de ce travail.

Chapitre II - Partie expérimentale

Ce chapitre est consacré à la description des produits et à la présentation des techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées lors de ce travail.

1. Produits utilisés

1.1. Les tensioactifs

Dans ce travail, différents types de tensioactifs non ioniques ont été utilisés afin de préparer des matériaux mésoporeux. Tous ces tensioactifs sont commerciaux et les longueurs des chaînes hydrophobes et hydrophiles ne sont pas exactement définies. Par exemple, les tensioactifs fluorés $R^F_8(EO)_9$ et $R^F_7(EO)_8$, fournis par DuPont, sont composés d'une partie hydrophile dont le nombre de motifs oxyéthylèniques suit un profil gaussien et le nombre de carbones fluorés de la partie hydrophobe correspond à la moyenne de plusieurs chaînes de longueur différente. Ainsi, les indices dans la formule correspondent à une valeur moyenne. Le **Tableau I** donne les abréviations, formules et masses molaires des tensioactifs utilisés lors de ce travail.

Tableau I : Tensioactifs utilisés lors de ce travail

Abréviation	Formule	M ($g.mol^{-1}$)	Fournisseur
$R^F_8(EO)_9$	$C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$	870	DuPont
$R^F_7(EO)_8$	$C_7F_{15}C_2H_4(OCH_2CH_2)_8OH$	744	DuPont
$C_{16}(EO)_{20}$	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$	682	Aldrich
P123	$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$	5800	Aldrich
F127	$HO(CH_2CH_2O)_{100}(CH_2CH(CH_3)O)_{65}(CH_2CH_2O)_{100}H$	12600	Aldrich

1.2. Sources inorganiques

Les précurseurs inorganiques utilisés dans ce travail sont de type alcoxyde. La source de silice utilisée est le tétraméthoxysilane de formule $Si(OCH_3)_4$ noté TMOS (98% Aldrich). La source de titane utilisée est l'isopropoxyde de titane de formule $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ noté $Ti(Oipr)_4$ (97% Aldrich). Enfin, la source de zirconium utilisée est le propoxyde de zirconium de formule $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ noté $Zr(Opr)_4$ (70% dans le propan-1-ol Aldrich). Des sels inorganiques et des oxychlorures ont également été utilisés comme source de titane. Le tétrachlorure de titane de formule $TiCl_4$ et l'oxychlorure de titane de formule dont la formule a été déterminée comme étant $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl ont été obtenus chez Aldrich.

1.3. Alcools

Afin de réaliser les diagrammes de phase et les synthèses, le méthanol (CH_3OH) et l'éthanol (C_2H_5OH) de pureté respective 99,9 et 99,5% ont été utilisés (Aldrich). Au contraire, de l'éthanol recyclé (≈95%) a été utilisé pour l'extraction du tensioactif.

2. Diagramme de phase

Un diagramme de phase ternaire permet de déterminer et de délimiter les différents domaines mono ou polyphasiques d'un système. Dans notre cas ce système sera composé de trois constituants : le tensioactif, l'eau et le méthanol. Les diagrammes ont été déterminés pour une température donnée. Dans un premier temps, des échantillons à proportions variables en tensioactif et en eau sont préparés par pesée puis homogénéisés à l'aide d'un vortex. On incorpore ensuite différentes quantités de méthanol aux mélanges eau/tensioactif. Les échantillons sont à nouveau homogénéisés à l'aide d'un vortex puis placés dans un bain thermostaté pendant 30 minutes de façon à atteindre l'équilibre thermodynamique. Les échantillons sont ensuite examinés à l'œil sous lumière polarisée afin de déceler les traces d'anisotropie. Si l'échantillon étudié est anisotrope, sa texture est observée au microscope optique polarisant afin de déterminer la structure des cristaux liquides. Ces échantillons sont alors étudiés par diffraction des rayons X aux petits angles de manière à confirmer la structure.

3. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

Pour déterminer la structure des cristaux liquides et des matériaux mésoporeux, la diffraction des rayons X aux petits angles est une méthode de choix. De plus, cette technique permet de calculer les paramètres structuraux des phases cristal liquide. Le schéma de principe du montage utilisé au laboratoire est présenté **Figure 1** et se compose de quatre éléments :

- La source de rayons X est un tube dont le corps est en acier. Les photons X sont produits par bombardement d'un faisceau électronique sur une anode de cuivre. Seules les raies

K_α de longueur d'onde λ=1,54 Å, générées par désactivation des atomes de cuivre sont utilisées, les raies K_β étant absorbées par un filtre de nickel.

- Le système de collimation : Le rayonnement émis au maximum de sa puissance sous une incidence voisine de 6° est fortement divergent et le système de collimation est indispensable. Un premier jeu de fentes verticales et horizontales collimate grossièrement le faisceau en sortie de tube. Puis, un miroir constitué d'une lame de silice recouverte d'une fine couche d'or réfléchit les rayons X sous une incidence très faible et permet de focaliser le faisceau en modifiant sa courbure. Enfin, un second jeu de fentes collimate le faisceau le plus finement possible et un dernier élimine les faisceaux parasites.
- le porte échantillon utilisé pour l'étude des poudres est une cellule en laiton dans laquelle l'échantillon est placé entre deux feuilles de mica. Il est associé à un régulateur de température de type Peltier.
- le système de détection est un détecteur linéaire à localisation constitué de 1024 canaux plongés dans un milieu gazeux argon/éthane. Il permet la visualisation directe de l'intensité en fonction du nombre de canaux. Le faisceau direct est éliminé par un piège métallique en plomb. Le système est caractérisé par une distance (D) échantillon-détecteur, de l'ordre de 50 cm et permet de détecter des distances de répétition de l'ordre de 25 à 200 Å.

Le principe de la diffraction de rayons X est basé sur la loi de Bragg :

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

où λ est la longueur d'onde des rayons incidents (Å), θ la moitié de l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau incident, n l'ordre de la diffraction et d_{hkl} la distance de Bragg.

La tâche de diffraction pour n=1 observée sur le plan de détection d'abscisse x correspond à l'angle θ tel que $\tan 2\theta = \frac{x}{D}$ avec D la distance échantillon-détecteur. La distance de Bragg peut ensuite être déduite.

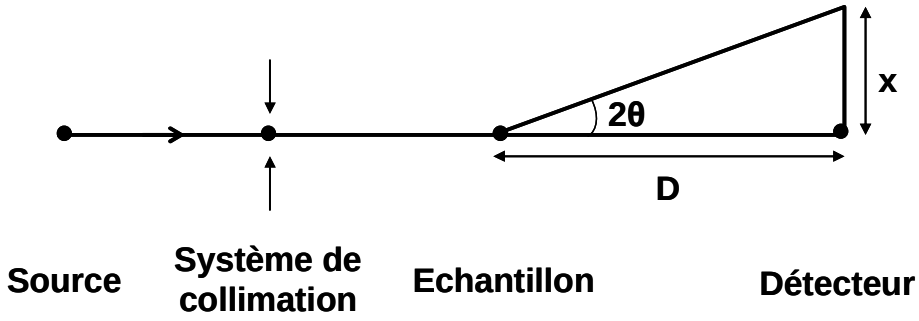


Figure 1 : *Schéma de principe du montage de diffraction des rayons X aux petits angles*

4. Adsorption/désorption d'azote

La représentation du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression constitue l'isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sont obtenues à l'aide d'un appareil de marque Micromeritics TriStar 3000.

Il y a plusieurs types d'isothermes d'adsorption, elles caractérisent la porosité du matériau (non poreux, microporeux, mésoporeux ou macroporeux). Ces isothermes sont regroupées dans la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller) présentée **Figure 2**. L'isotherme de type I, caractérisée par une saturation rapide de l'adsorbant malgré l'augmentation de pression, est associée aux matériaux microporeux. L'isotherme de type II est au contraire caractérisée par un palier de saturation qui n'est jamais atteint. Cette isotherme est caractéristique des matériaux macroporeux, matériaux à la surface desquels la couche qui est adsorbée s'épaissit progressivement. On parle alors d'adsorption multimoléculaire. Le type IV est caractérisé par une rapide augmentation de la quantité d'azote adsorbé pour les pressions relatives faibles. On observe un palier de saturation de dimension variable, qui correspond à un phénomène de condensation capillaire. Aux pressions relatives plus élevées, l'augmentation de la quantité d'azote adsorbée correspond à une adsorption de type multimoléculaire. Ce type d'isotherme est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels l'adsorbât se condense par capillarité (phénomène irréversible) et on note la présence d'un phénomène d'hystérésis (la courbe de désorption ne suit pas celle d'adsorption). Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes de type II et IV aux faibles pressions par un changement de courbure au début de l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène est associé aux faibles interactions adsorbant/adsorbat et observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de

l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

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

Le volume de la monocouche est obtenu à l'aide de l'équation BET :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

V volume adsorbé à la pression P

V_m volume du film monomoléculaire

P_0 pression de vapeur saturante de l'absorbât

C une constante

La surface spécifique BET (S_{BET}) est exprimée en $m^2.g^{-1}$ et elle est de la forme :

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

V_{mol} volume molaire du gaz

N_A nombre d'Avogadro

σ aire occupée par une molécule adsorbée

(σ = 16,2 $Å^2$ pour le N_2 à 77 K)

Pour déterminer la distribution de taille des pores, on emploie la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH). Elle est basée sur l'équation de Kelvin qui relie à l'abaissement de la tension de vapeur un ménisque de rayon r_p. Cependant, la transposition de cette équation au cas d'un gaz sur un matériau poreux n'est pas immédiate, car dû à un phénomène de condensation capillaire qui se produit lors de l'adsorption, le rayon du pore n'est pas le même. Les parois des pores sont recouvertes d'une couche de gaz d'épaisseur t. L'équation de Kelvin devient alors :

$$\ln\frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma \times Vm}{(r_p - t) \times R \times T}$$

γ tension superficielle

V_m volume molaire du liquide

R constante des gaz parfaits

T température absolue

t épaisseur de la couche adsorbée

En combinant l'équation BET et le rayon du pore en fonction de la pression relative calculée par la méthode BJH, on obtient une relation entre le rayon du pore et le volume adsorbée, qui permet de tracer $V=f(r)$. Par dérivation, on obtient alors la distribution de la taille de pores.

Avant d'être analysés les échantillons sont préalablement dégazés afin de retirer les traces d'eau restantes sur le matériau. Dans le cas des matériaux silicatés le dégazage est effectué à 320°C, avec élévation de la température par palier de 60°C pendant une nuit. Pour les titanosilicates et les matériaux à base de TiO_2 pur, le dégazage est effectué à température ambiante afin de ne pas endommager la structure.

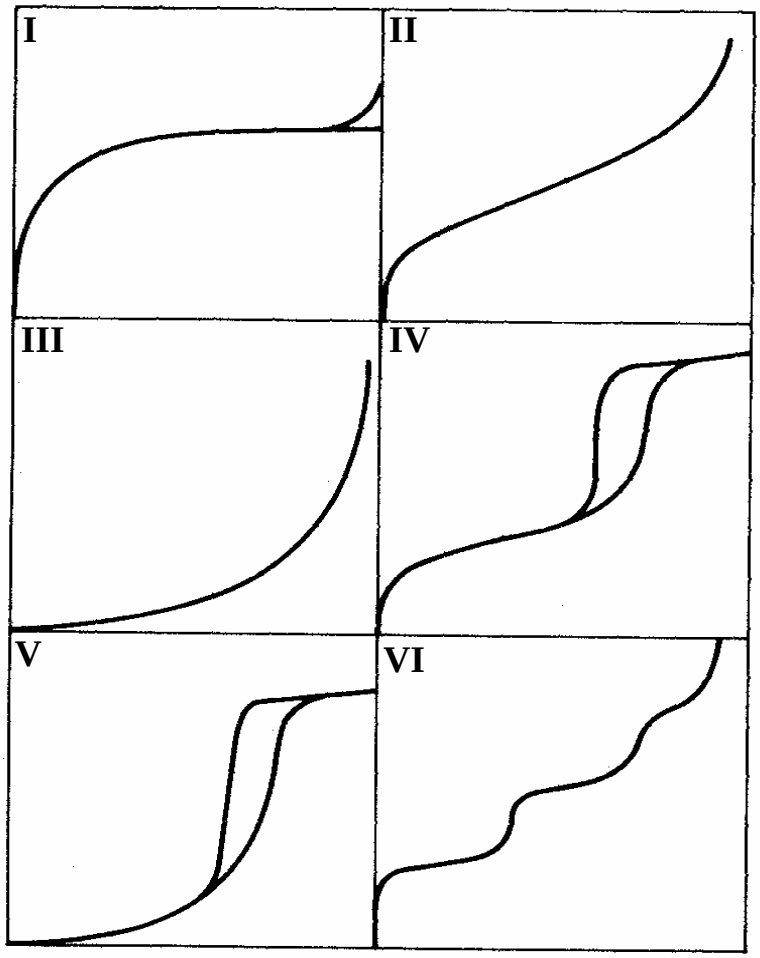


Figure 2 : *Classification BDDT des isothermes d'adsorption-désorption selon IUPAC*

5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les liaisons chimiques entrent alors en vibration dont la fréquence propre est celle du rayonnement infrarouge absorbé.

Les spectres infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer System 2000 FTIR. La source infrarouge est composée d'un filament tungstène qui est placé sous atmosphère de gaz halogénés. Dans la gamme spectrale étudiée, l'interféromètre de Michelson est équipé d'une séparatrice en quartz. Le détecteur est de type pyroélectrique DTGS (sulfate de triglycine deutérée). La résolution spectrale est de 8 cm^{-1}. Les spectres en unité d'absorbance ($-\log R/R_0$) sont obtenus par combinaison des spectres en réflexion diffuse de la mesure (R) et de la référence (R_0).

6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructrice basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement, suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre le photon excitateur et le photon diffusé correspond à la fréquence propre de vibration de la fonction chimique à l'origine de la diffusion. Il est par conséquent possible de déceler la nature chimique de l'échantillon. Dans ce travail, cette technique permet de caractériser la phase anatase de l'oxyde de titane.

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

7. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron est une méthode à la fois quantitative et qualitative d'analyse de surface fondée sur l'émission d'électrons sous irradiation de rayonnement X

monochromatique (source Al Kα à 1486,6 eV). Le photoélectron éjecté, lors de l'interaction de photons d'énergie suffisante avec la matière, pénètre dans un analyseur hémisphérique par l'intermédiaire d'un dispositif de focalisation électrostatique. Ce photoélectron est ensuite soumis à un champ électrostatique à l'intérieur de l'analyseur hémisphérique dans lequel un vide poussé est effectué. La mesure de l'énergie cinétique du photoélectron permet de remonter à l'énergie de l'orbitale d'où il a été éjecté. La mesure de ces énergies permet de déterminer l'environnement chimique des atomes dont l'électron a été arraché et une analyse élémentaire semi quantitative de la surface est déduite. L'appareil utilisé est un Kratos ULTRA AXIS 320 qui appartient au LCPME à Nancy. Tous les spectres ont été enregistrés à un angle de 90° entre l'analyseur et la surface de l'échantillon (700 mm^2). La soustraction de la ligne de base se fait grâce à une fonction de type Shirley et les énergies de liaisons des niveaux $O_{(1s)}$, $Si_{(2p)}$, et $Ti_{(2p)}$ ont été référencées par rapport au niveau $C_{(1s)}$ situé à 284,6 eV qui correspond généralement à la contamination du carbone en surface.

8. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) consiste à balayer l'échantillon avec un rayonnement dont la longueur d'onde varie de 200 nm à 800 nm. Pour les longueurs d'onde correspondant à la différence d'énergie entre une orbitale moléculaire occupée par un électron et une orbitale moléculaire inoccupée, une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon et l'électron effectue alors une transition depuis l'orbitale qu'il occupe vers l'orbitale vide. La longueur d'onde à laquelle le rayonnement est absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires occupées et inoccupées de l'espèce chimique absorbant ce rayonnement. La quantité de rayonnement absorbée par l'échantillon à cette longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de cette espèce chimique et permet d'évaluer quantitativement cette concentration. Toute espèce chimique pouvant absorber un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm est ainsi identifiable et quantifiable par spectroscopie ultraviolet-visible. Les spectres de réflectance diffuse ont été enregistrés entre 200 et 600 nm par incrément de 1 nm avec une sphère d'intégration adapté au spectrophotomètre Cary 5G UV-Vis-NIR qui appartient au LCPME de l'UHP Nancy 1. La réflectance relative R est définie comme le rapport entre le flux réfléchi par l'échantillon Rs et celui de la référence PTFE (polytétrafluoroéthylène).

9. Microscopie électronique

La microscopie électronique a été utilisée en complément de la diffraction des rayons X aux petits angles et de l'adsorption-désorption d'azote afin d'observer la structure (MET) et la morphologie des matériaux (SEM). Dans les deux cas les échantillons sont dispersés dans l'éthanol sous ultrasons puis quelques gouttes sont déposées sur la plaque d'analyse.

9.1. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet d'accéder aussi bien à la topographie qu'à la structure ou encore à la composition chimique des phases étudiées, et ceci avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à 10^5 volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. Celui-ci nous renseigne sur la structure cristalline du composé grâce aux propriétés de diffraction des électrons et sur son contraste chimique qui dépend du numéro atomique de l'élément. Toutes les expériences ont été réalisées sur un Philips CM20 à 200 KeV du Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré Nancy 1.

9.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

10. Diffraction des rayons X à incidence rasante

Le GISAXS ou diffraction des rayons X aux petits angles en incidence rasante est une méthode pour déterminer les structures des films minces à l'échelle nanoscopique. La

technique GISAXS consiste à éclairer un matériau d'un faisceau de rayons X sous une faible incidence, fixe, et de détecter la diffusion en réflexion, dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence, comme le montre la **Figure 3**. Un détecteur bidimensionnel (classiquement une caméra CCD) enregistre l'intensité diffusée dans les directions qz et qy. Aux très petits angles, un masque (beam stop) doit être placé dans la direction spéculaire pour stopper les faisceaux incident et réfléchi, très intenses à ces angles.

Le GISAXS est aussi mieux adapté que le SAXS pour l'étude des couches minces, parce qu'il permet d'obtenir un meilleur signal sur bruit. En effet, dans le cas de couches minces déposées sur un substrat épais, le signal en transmission est atténué par le parcours du rayonnement dans le substrat, et le signal diffusé est très faible. En GISAXS, l'utilisation d'angles d'incidences rasantes implique que le faisceau de rayons X est particulièrement large, et donc que l'intensité diffusée par la couche, est bien plus grande qu'en SAXS.

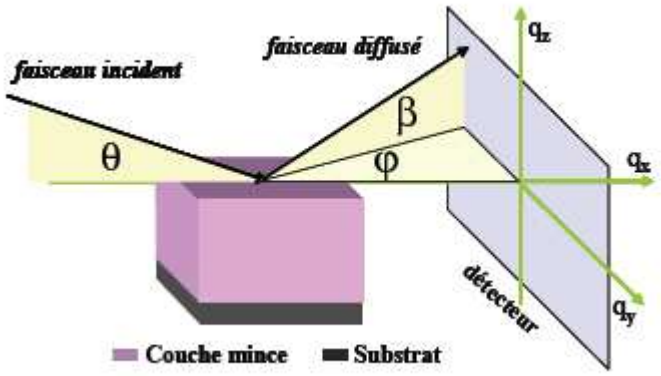


Figure 3 : *Principe de la diffraction des rayons X aux petits angles en incidence rasante*

11. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction des rayons X aux grands angles permet la détection des structures cristallographiques des matériaux. L'appareil utilisé pour les analyses est un diffractomètre de type X'Pert Pro de marque Panalytical dont le tube est une anticathode de cuivre (Kα λ=1,54 Å) qui appartient au LCSM de l'UHP Nancy 1.

12. Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X permet d'obtenir des informations quantitatives très précises sur les films minces mésostructurés. Elle est en effet, caractéristique du profil de

densité électronique d'une couche dans la direction normale à la surface de l'échantillon. Si le matériau est homogène, la densité électronique est constante et le profil de densité présente un saut au passage de la surface. Les expériences ont été réalisées sur un réflectomètre Xpert (LPEC, Le Mans).

Chapitre III - Influence du méthanol sur la préparation de matériaux mésoporeux organisés à base de silice

Lors de la préparation de matériaux mésoporeux silicatés, le précurseur inorganique, tel le TMOS, s'hydrolyse dans l'eau et produit du méthanol. Afin d'examiner en détail l'effet de la formation de méthanol dans le milieu réactionnel, le comportement de phase de deux tensioactifs fluorés non ioniques dans l'eau, en présence de méthanol, a été étudié. Les deux tensioactifs, $C_7F_{15}C_2H_4(OCH_2CH_2)_8OH$ noté $R^F{}_7(EO)_8$ et $C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$ noté $R^F{}_8(EO)_9$, ont des structures moléculaires très proches, l'un est composé d'une chaîne fluorée comptant en moyenne sept carbones et l'autre huit carbones. Pour les deux tensioactifs, la fonction de jonction est associée à un groupement éthylique. La partie hydrophile est constituée de huit ou neuf motifs oxyéthylèniques selon le tensioactif. Ainsi, les diagrammes de phase des systèmes $R^F{}_7(EO)_8/CH_3OH$/eau et $R^F{}_8(EO)_9/CH_3OH$/eau ont été réalisés. Des phases micellaires et cristal liquide ont été mises en évidence et utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux.

1. Influence du méthanol sur le comportement de phase des tensioactifs fluorés dans l'eau

La préparation de matériaux mésoporeux selon les mécanismes d'auto-assemblage coopératif et transcriptif implique l'utilisation de précurseurs inorganiques qui polymérisent selon le procédé sol-gel. En polymérisant, les précurseurs de type alcoxyde libèrent des alcools qui sont susceptibles d'influencer la structuration des matériaux en modifiant le comportement de phase du tensioactif dans l'eau. Le tétraméthoxysilane (TMOS) est couramment utilisé pour préparer des matériaux silicatés. La première partie de cette étude est consacrée à l'influence du méthanol sur le comportement de phase de deux systèmes à base de tensioactif fluoré.

1.1. Influence du méthanol sur le comportement de phase du système $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$/eau

Les diagrammes de phase du système $R^F_8(EO)_9/CH_3OH$/eau ont été réalisés à 20 et 40°C (**Figure 1**) et, quelle que soit la température, la séquence est identique. Nous avons mis en évidence que le domaine micellaire direct, présent pour des concentrations en $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau inférieures à 40%, s'étend au fur et à mesure que le méthanol est ajouté dans la solution. En revanche, la phase hexagonale (H_1) observée pour des concentrations de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau comprises entre 50 et 75% disparaît totalement lorsque la teneur en méthanol atteint 15%. Cette phase hexagonale a été caractérisée par diffraction des rayons X aux petits angles et les diffractogrammes obtenus présentent trois pics de rapport 1, $\sqrt{3}$ et 2. A partir des volumes molaires des différents constituants et en se basant sur des considérations géométriques, il est possible de calculer le rayon hydrophobe des cylindres formant la phase hexagonale ainsi que la surface par tête polaire du tensioactif. Les paramètres structuraux de la phase hexagonale sont représentés sur le schéma **Figure 2**. En considérant que le méthanol est solubilisé exclusivement dans l'eau, la fraction volumique hydrophobe est reliée à la distance de Bragg et au rayon hydrophobe R_H par la relation suivante[97] :

$$\frac{V_B}{V_S + \alpha V_W + \alpha' V_M} = \frac{\sqrt{3}\pi R_H^2}{2d^2}$$

où α et α' sont respectivement le nombre de molécules d'eau et de méthanol par molécule de tensioactif. V_B, V_S, V_W et V_M correspondent respectivement aux volumes molaires de la partie hydrophobe du tensioactif (V_B=261 $cm^3.mol^{-1}$), du tensioactif (V_S=626 $cm^3.mol^{-1}$), de l'eau

(V_W=18 $cm^3.mol^{-1}$) et du méthanol (V_M=40 $cm^3.mol^{-1}$). Le paramètre de maille est donné par la relation a=2d/√3.

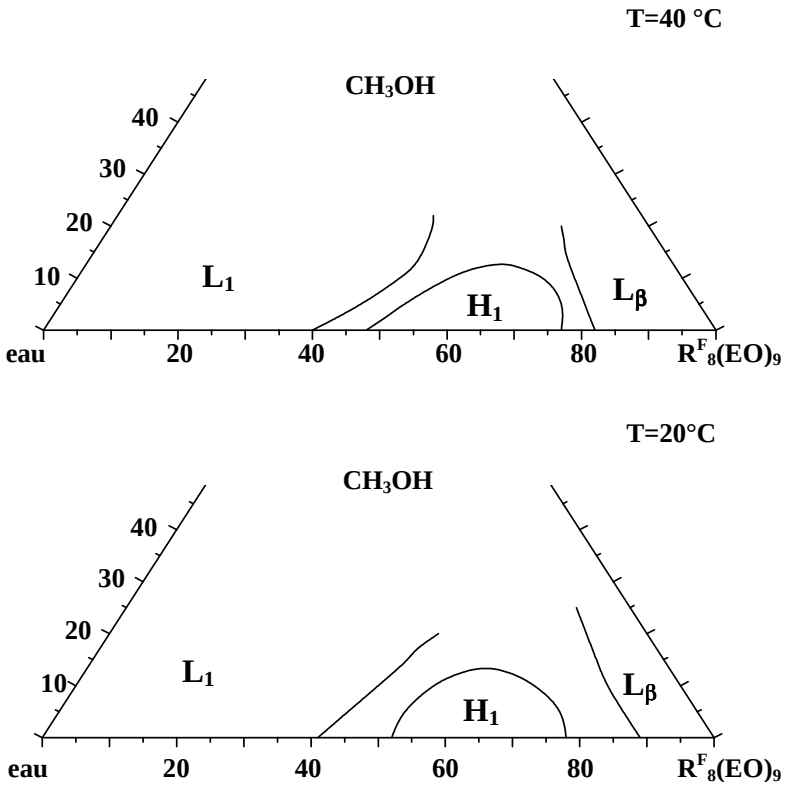


Figure 1 : *Diagrammes de phase ternaires partiels du système $R^F_8(EO)_9$/CH_3OH/eau à 20 et 40°C*

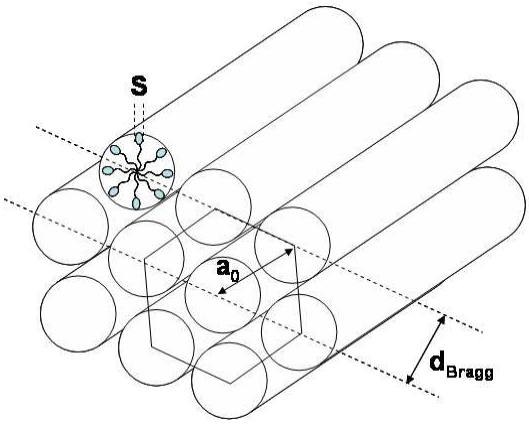


Figure 2 : *Schéma d'une phase cristal liquide hexagonale*

La **Figure 3** montre l'évolution de la distance de Bragg, du rayon hydrophobe et de la surface par tête polaire du tensioactif dans la phase hexagonale en fonction du nombre de molécules de méthanol par molécule de tensioactif (α') pour différents rapport $R^F_8(EO)_9$/eau (R). Les paramètres structuraux du mélange binaire $R^F_8(EO)_9$/eau correspondent à l'axe des ordonnées (α'=0). On constate que le rayon hydrophobe ne varie quasiment pas (≈1,5 nm)

avec R. Autrement dit, quand les cristaux liquides se gonflent en eau, R_H reste constant tandis que la distance de Bragg évolue de 5,8 à 6,3 nm quand R varie entre 1,47 et 2,33. Par conséquent, l'épaisseur du film d'eau qui correspond à la différence entre le paramètre de maille a_0 et le diamètre hydrophobe des cylindres augmente lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau. L'addition de méthanol conduit de manière générale à une diminution de la distance de Bragg et du rayon hydrophobe R_H. Pour un rapport $R^F_8(EO)_9$/eau de 2,33, R_H varie de 1,8 à 1,5 nm quand α' augmente de 0 à 5,2. La valeur du rayon hydrophobe permet d'obtenir directement une information sur la conformation de la chaîne hydrophobe. La longueur d'une chaîne carbonée comportant 10 atomes de carbone étant d'environ 1,4 nm, nous pouvons en déduire que les chaînes hydrophobes adoptent une conformation plutôt étendue. Les valeurs de R_H expérimentales sont supérieures à 1,4 nm, car le tensioactif utilisé n'est pas constitué d'une seule chaîne hydrophobe en C_{10}, mais d'un mélange de chaînes hydrophobes et il faut considérer la contribution des chaînes plus longues. La diminution du rayon hydrophobe avec l'addition de méthanol indique que la partie hydrophobe a tendance à se replier.

La surface par tête polaire S peut être déduite de la formule :

$$S = \frac{2V_B}{NR_H}$$

où N est le nombre d'Avogadro

La surface par tête polaire augmente avec l'ajout de méthanol indiquant que, grâce à son importante solubilité dans l'eau, le méthanol pénètre dans le film interfacial au niveau des motifs oxyéthylèniques[98].

Pour des concentrations élevées de $R^F_8(EO)_9$, à T=20°C et 40°C, la phase L_β présente dans l'eau est toujours présente lorsque le méthanol est additionné. Elle correspond à des cristaux de tensioactifs hydratés.

La présence conjointe d'un domaine micellaire direct et d'une phase hexagonale H_1 font du $R^F_8(EO)_9$ un excellent candidat pour préparer des matériaux mésoporeux structurés selon les mécanismes d'auto-assemblage coopératif (CTM) et transcriptif (LCT).

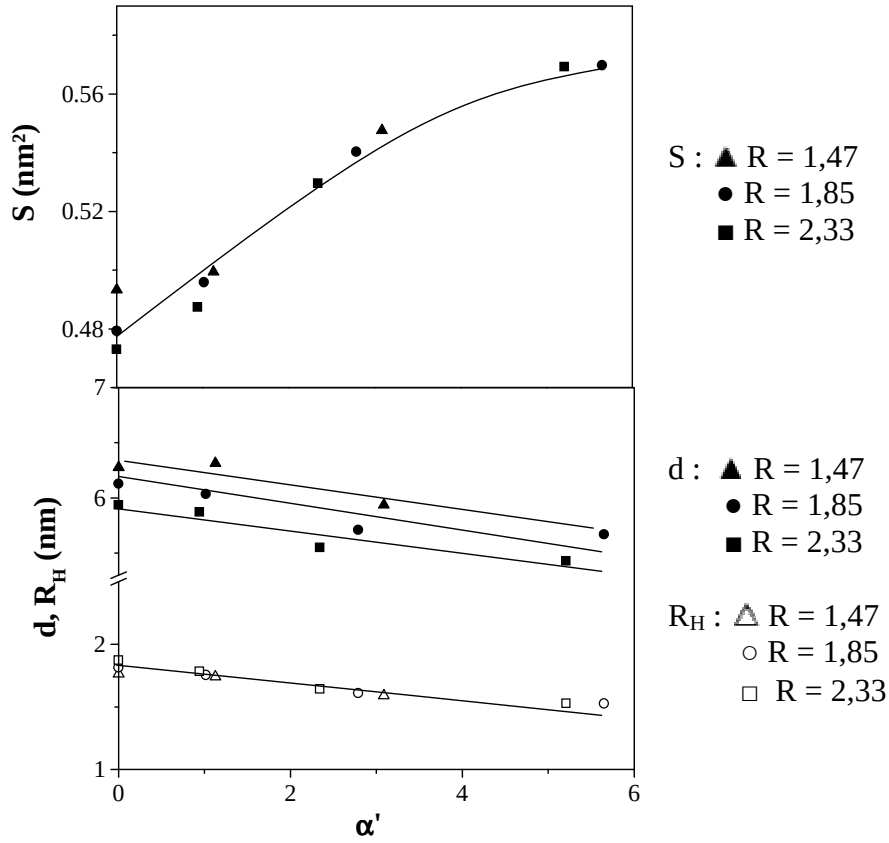


Figure 3 : *Evolution des paramètres structuraux R_H, d et S en fonction de α' dans la phase H_1 pour différentes valeurs de R ($R^F_8(EO)_9$/eau)*

1.2. Influence du méthanol sur le comportement de phase du système $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$/eau

Le diagramme de phase du système $R^F_7(EO)_8/CH_3OH$/eau a été réalisé à 20 et 40°C (**Figure 4**). A 20°C, le domaine micellaire direct présent jusqu'à 37% de $R^F_7(EO)_8$ dans l'eau, s'étend considérablement avec l'ajout de 10% de méthanol. La phase lamellaire Lα présente entre 67 et 88% de $R^F_7(EO)_8$ dans l'eau fond dès l'ajout de 10% de méthanol.

A 40°C un domaine biphasique est observé pour des concentrations inférieures à 18% en $R^F_7(EO)_8$ dans l'eau et moins de 5% de méthanol. Il correspond à celui qui est situé au dessus de la courbe de solubilisation. En effet, ce système présente une courbe de point de trouble avec un point critique à 24°C en absence de méthanol. En dessous de la courbe de point de trouble, deux phases micellaires sont en équilibre, dont l'une est riche en micelles et l'autre pauvre en micelles. L'effet de l'ajout de 0, 5 et 10% de méthanol sur cette courbe a été étudié (**Figure 5**). La courbe de point de trouble est déplacée vers les températures plus élevées lorsque le méthanol est ajouté. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux réalisés sur les tensioactifs non ioniques[98-101]. Van Bommel et Palpelu ont montré que le point de trouble augmente linéairement avec l'ajout d'alcool à courte chaîne (moins de 3

carbones), tandis que l'effet inverse est observé avec l'ajout d'alcool à plus longue chaîne[101]. L'augmentation du point de trouble de $R^F_7(EO)_8$ par addition de méthanol est similaire à l'effet salting-in[102]. En effet, en ajoutant à la solution micellaire des sels, il est possible de modifier la température de point de trouble. L'ajout de sels, dits à effet salting-out (composés d'un anion Cl^-, Br^- ou F^-), conduit à la solvatation préférentielle des anions du sel au détriment du tensioactif par les molécules d'eau. Ces sels entraînent donc une diminution de la solubilité du tensioactif dans l'eau et, par conséquent, de la température de point de trouble. Au contraire, les sels à effet salting-in (I^-, ClO_4^-ou SCN^-) favorisent l'hydratation des molécules de tensioactif et augmentent la température de point de trouble. Ainsi, en ajoutant ce type de sels, il est possible de déplacer la courbe de solubilisation vers des températures plus élevées et ainsi d'augmenter l'écart entre la température de démixtion et la température de synthèse du matériau.

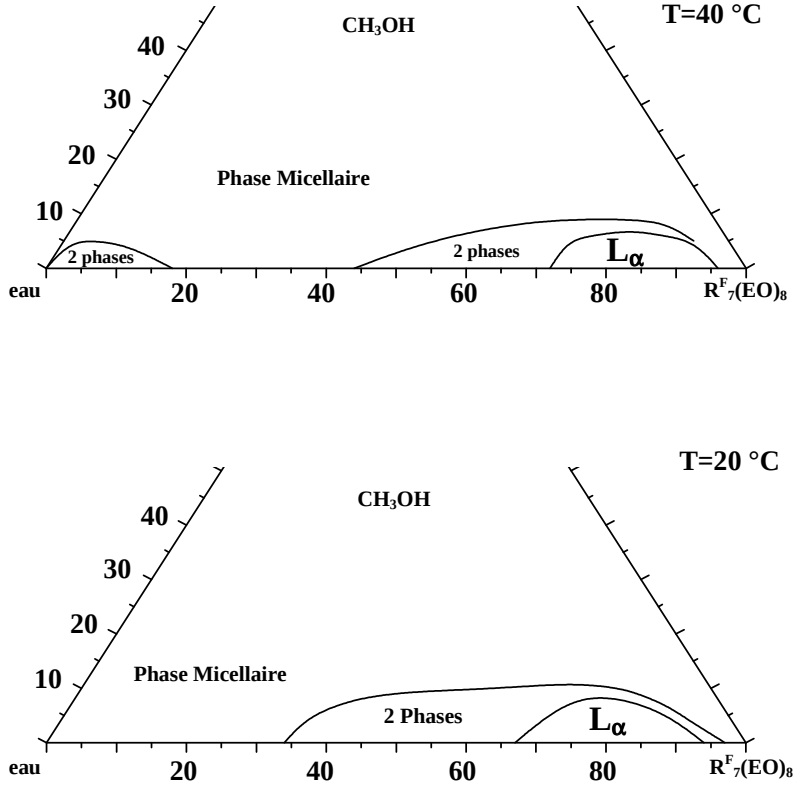


Figure 4 : *Diagrammes de phase ternaires partiels du système $R^F_7(EO)_8/CH_3OH$/eau à 20 et 40°C*

Par ailleurs, il a été montré que les alcools à courte chaîne ne favorisent pas la formation de micelles et la CMC est augmentée[103]. L'effet hydrophobe et ainsi réduit et, par conséquent, l'ordre local des molécules d'eau est contrarié. Ces alcools ont la propriété de casser la structure de l'eau en augmentant la concentration de molécules d'eau isolées qui peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupements oxyethylèniques des tensioactifs

non ioniques. L'hydratation et la solubilité des tensioactifs sont alors plus importantes, entraînant une élévation de la température de point de trouble.

La phase lamellaire, schématisée **Figure 6**, a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles et les paramètres structuraux sont représentés sur la **Figure 7**. La surface par tête polaire S est déterminée à partir de la formule :

$$S = \frac{2(V_S + \alpha V_W + \alpha' V_M)}{N\ d_{001}}$$

où V_S correspond au volume molaire du tensioactif (V_S=551 $cm^3.mol^{-1}$) et d_{001} à l'épaisseur d'une bicouche.

L'épaisseur de la partie hydrophobe d_B est déterminée à partir de la relation suivante :

$$d_B = \frac{2(V_B)}{N\ S}$$

où V_B est le volume molaire de la partie hydrophobe du tensioactif (V_B=248 $cm^3.mol^{-1}$)

L'épaisseur de la partie hydrophile est ensuite déduite en soustrayant d_B à d. La diminution de d_B et l'augmentation de la surface par tête polaire lorsque la concentration en méthanol augmente suggèrent que le méthanol est solubilisé dans l'eau et interagit avec les groupements oxyethylèniques des têtes polaires. Par conséquent, les chaînes hydrophobes se replient, comme observé dans la phase hexagonale du système $R^F_8(EO)_9/CH_3OH$/eau.

Le tensioactif $R^F_7(EO)_8$ forme des micelles directes dans l'eau est peut donc être utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM. La phase lamellaire pourrait être minéralisée selon le mécanisme trancriptif LCT, mais les matériaux lamellaires présentent peu d'intérêt.

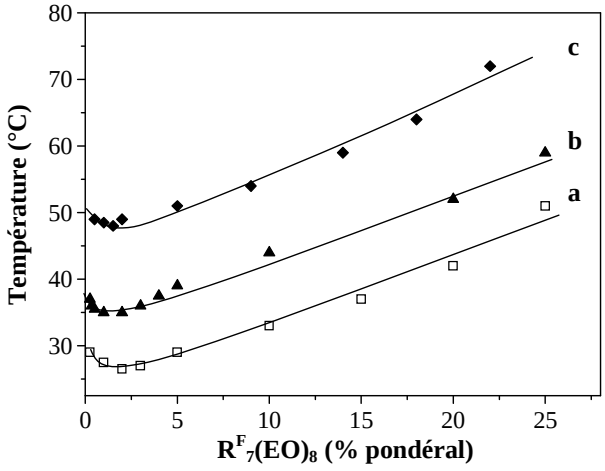


Figure 5 : *Evolution de la courbe de solubilisation du système $R^F_7(EO)_8$/eau en présence de méthanol: (a) 0; (b) 5; (c) 10% de CH_3OH*

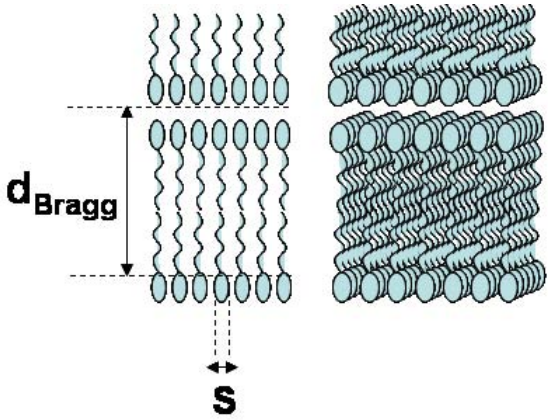


Figure 6 : *Schéma d'une phase cristal liquide lamellaire*

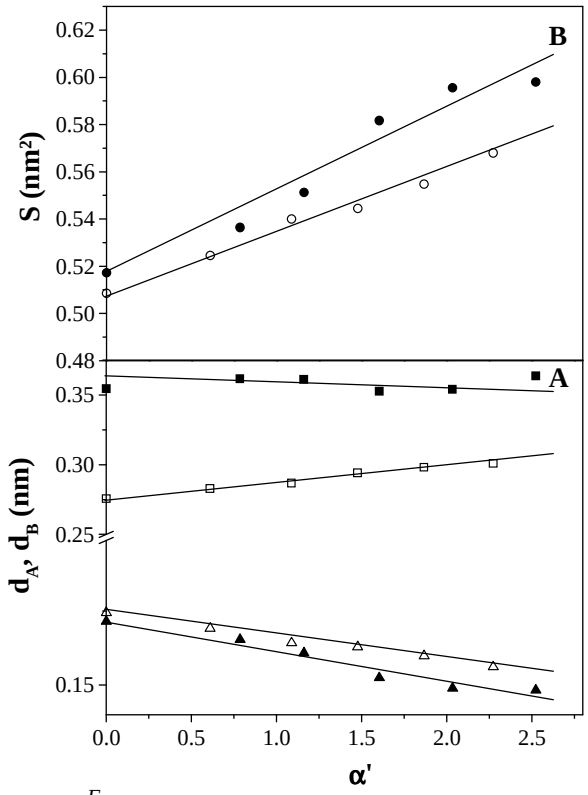


Figure 7 : *Système $R^F_7(EO)_8/CH_3OH/eau$: (A) variation de l'épaisseur hydrophobe (d_B) et hydrophile (d_A) et (B): variation de la surface par tête polaire (S) en fonction de α' pour différentes valeurs de R ($R^F_8(EO)_9$/eau) dans la phase lamellaire Lα. R = 2,85, (■) d_A, (▲) d_B, (●) S, R = 5,64, (□) d_A, (△) d_B, (○) S*

1.3. Effet du méthanol sur la structuration des matériaux silicatés préparés via le mécanisme coopératif d'auto-assemblage

Après avoir étudié l'influence du méthanol sur le comportement de phase des tensioactifs non ioniques fluorés dans l'eau, ces systèmes ont été utilisés pour préparer des matériaux mésoporeux selon le mécanisme CTM. Des expériences réalisées précédemment au laboratoire ont montré qu'il est possible de préparer des matériaux mésoporeux adoptant une

structure hexagonale avec le tensioactif $R^F_8(EO)_9$, tandis que les matériaux préparés à l'aide du tensioactif $R^F_7(EO)_8$ conduisent exclusivement à des structures vermiformes[24, 26]. Avec le mécanisme CTM, la préparation des matériaux s'effectue à partir de solutions micellaires. Nous avons choisi des concentrations de 10% pour le $R^F_8(EO)_9$ et 25% pour le $R^F_7(EO)_8$ en masse dans l'eau acidifiée à pH=2 par de l'acide sulfurique. Le pH a été choisi égal à 2, car cette valeur correspond au point isoélectrique de la silice et, par conséquent, le temps de gélification est maximum[104]. Ce choix est crucial pour la préparation de matériaux selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif, car le précurseur doit polymériser progressivement autour des têtes polaires des tensioactifs. Un traitement hydrothermal a été réalisé pendant un jour à 80°C. Dans les conditions de travail utilisées ici, avec un rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique fixé à 0,5, les quantités de méthanol libérées lors de l'hydrolyse sont respectivement de 3 et 8% pour les systèmes à base de $R^F_8(EO)_9$ et $R^F_7(EO)_8$. Les matériaux synthétisés en présence de méthanol sont analysés par diffraction des rayons X aux petits angles (**Figure 8**) et analyse d'adsorption-désorption d'azote (**Figure 9**) afin d'apprécier l'effet de l'alcool sur les caractéristiques des matériaux.

Le diffractogramme SAXS du matériau préparé sans ajout de méthanol en utilisant le tensioactif $R^F_8(EO)_9$ met en évidence trois pics à 5,3, 3,1 et 2,7 nm, dont l'indexation correspond à une structure hexagonale. L'arrangement des canaux n'est donc pas affecté par le méthanol produit lors de l'hydrolyse du TMOS. Lorsque la silice est ajoutée à la solution micellaire, des interactions par liaisons hydrogène se forment entre les groupements oxyéthylèniques des têtes polaires du tensioactif et les groupements OH du TMOS hydrolysé. Ces interactions conduisent à la formation d'un assemblage supramoléculaire : la mésophase hybride qui possède des caractéristiques similaires à celle de la phase hexagonale. La structure hexagonale est conservée lorsque le matériau est préparé en présence de 5% de méthanol. Cependant, si on ajoute 10% de méthanol, la structure hexagonale disparaît. La quantité totale de méthanol dans le milieu est alors évaluée à 12,8%, si on tient compte du méthanol produit par l'hydrolyse du TMOS. La perte de structure du matériau, lorsque la teneur en méthanol augmente, est expliquée par l'interaction de cet alcool soluble dans l'eau avec les groupements oxyéthylèniques des têtes polaires. Par conséquent, si la teneur en méthanol est trop importante, la formation de liaisons hydrogène entre le méthanol et les têtes polaires du tensioactif contrarie la formation de liaisons hydrogène entre la silice et les oxyéthylènes. Le mécanisme CTM est donc perturbé et les matériaux formés présentent des structures vermiformes. Cette observation peut également être reliée à l'évolution de la phase

hexagonale H_1. Cette phase se réduit au fur et à mesure de l'ajout de méthanol pour disparaître entièrement après ajout de 15% de méthanol.

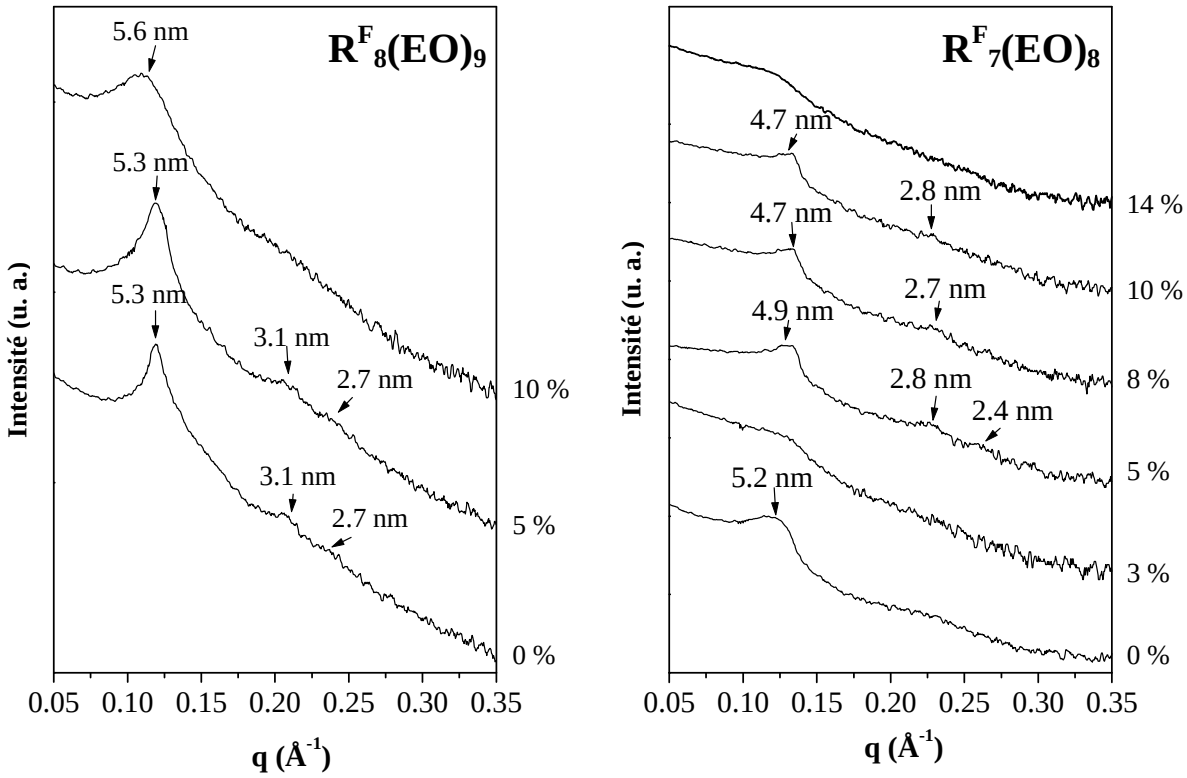


Figure 8 : *Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés selon le mécanisme CTM en fonction du pourcentage pondéral en méthanol*

D'un point de vue structural, la situation est différente pour les matériaux préparés à partir du tensioactif $R^F_7(EO)_8$. Le diffractogramme SAXS du matériau préparé sans méthanol ajouté ne présente qu'une seule raie, caractéristique d'une structure vermiforme. Lorsque l'on ajoute entre 5 et 10% de méthanol, les diffractogrammes présentent des raies secondaires dont l'indexation permet de mettre en évidence une structure hexagonale.

La formation de matériaux vermiformes avec le tensioactif $R^F_7(EO)_8$ est reliée à la courbe de point de trouble. Des travaux réalisés au laboratoire ont montré que le déplacement de la courbe de point de trouble vers des plus hautes températures en ajoutant un type de sel, NaSCN par exemple, permet d'obtenir des matériaux structurés avec ce tensioactif fluoré (effet salting-in)[105]. Les mésostructures les mieux organisées sont obtenues lorsque l'écart entre la température de démixtion et la température d'ajout du précurseur est le plus grand. Dans ce travail, la température de point de trouble du système $R^F_7(EO)_8$/eau est de 24°C. Elle est donc très proche de la température à laquelle le TMOS est ajouté, soit 20°C. Comme indiqué sur la **Figure 5**, l'addition de méthanol déplace la courbe de solubilisation vers des températures plus élevées et permet d'obtenir des matériaux mésoporeux organisés. Si le

TMOS est ajouté à une température proche de la température de point de trouble, le mécanisme d'auto-assemblage coopératif est perturbé et conduit à des structures désordonnées. D'autres études reportées dans la littérature ont montré qu'il était possible de préparer des matériaux organisés à des températures supérieures à 90°C avec les copolymères triblocs P85 ($EO_{26}PO_{36}EO_{20}$) et P65 ($EO_{20}PO_{30}EO_{20}$) comme agent structurant. Les auteurs expliquent que l'éthanol, issu de l'hydrolyse du tétraéthoxysilane (TEOS), a augmenté la température du point de trouble au-delà de 100°C permettant ainsi de former des mésostructures organisées[106]. Dans notre étude, la quantité de méthanol produite par de l'hydrolyse du TMOS, environ 8%, n'est pas suffisante pour permettre la formation de matériaux organisés. L'addition de méthanol dans le mélange réactionnel est donc nécessaire. Cependant, lorsque la teneur totale en méthanol atteint 17%, le méthanol perturbe le mécanisme d'auto-assemblage coopératif, comme dans le cas du système à base de $R^F_8(EO)_9$. Le méthanol se place au niveau des têtes polaires et limite les interactions entre le TMOS hydrolysé et les groupements oxyéthylèniques du tensioactif. Les matériaux adoptent alors une structure vermiforme.

Les isothermes obtenues par analyse d'adsorption-désorption d'azote (**Figure 9**) sont toutes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux, quel que soit le tensioactif ou la quantité de méthanol utilisée. Les distributions des diamètres des pores reportées sur la **Figure 10** confirment ces résultats. Les matériaux préparés avec le tensioactif $R^F_8(EO)_9$ présentent des diamètres de pores similaires, proche de 3 nm. En revanche, le diamètre des pores des matériaux préparés avec le tensioactif $R^F_7(EO)_8$ augmentent lorsque la teneur en méthanol augmente. Le diamètre évolue de 4,2 nm pour le matériau préparé sans méthanol ajouté à 5,7 nm pour le matériau préparé avec 14% de méthanol, mais la distribution du diamètre des pores s'élargit, indiquant la formation d'un réseau de pores moins homogène. Dans le cas du système à base de $R^F_8(EO)_9$, l'ajout de méthanol conduit à une diminution progressive de la surface spécifique de 860 à 619 $m^2.g^{-1}$. Cette diminution peut s'expliquer par la perte progressive de la structure hexagonale. Dans le cas du tensioactif $R^F_7(EO)_8$, à l'exception du matériau préparé sans méthanol ajouté qui possède la surface spécifique la plus élevée (1071 $m^2.g^{-1}$), les matériaux structurés présentent une surface spécifique plus élevée que les matériaux vermiformes (**Tableau I**).

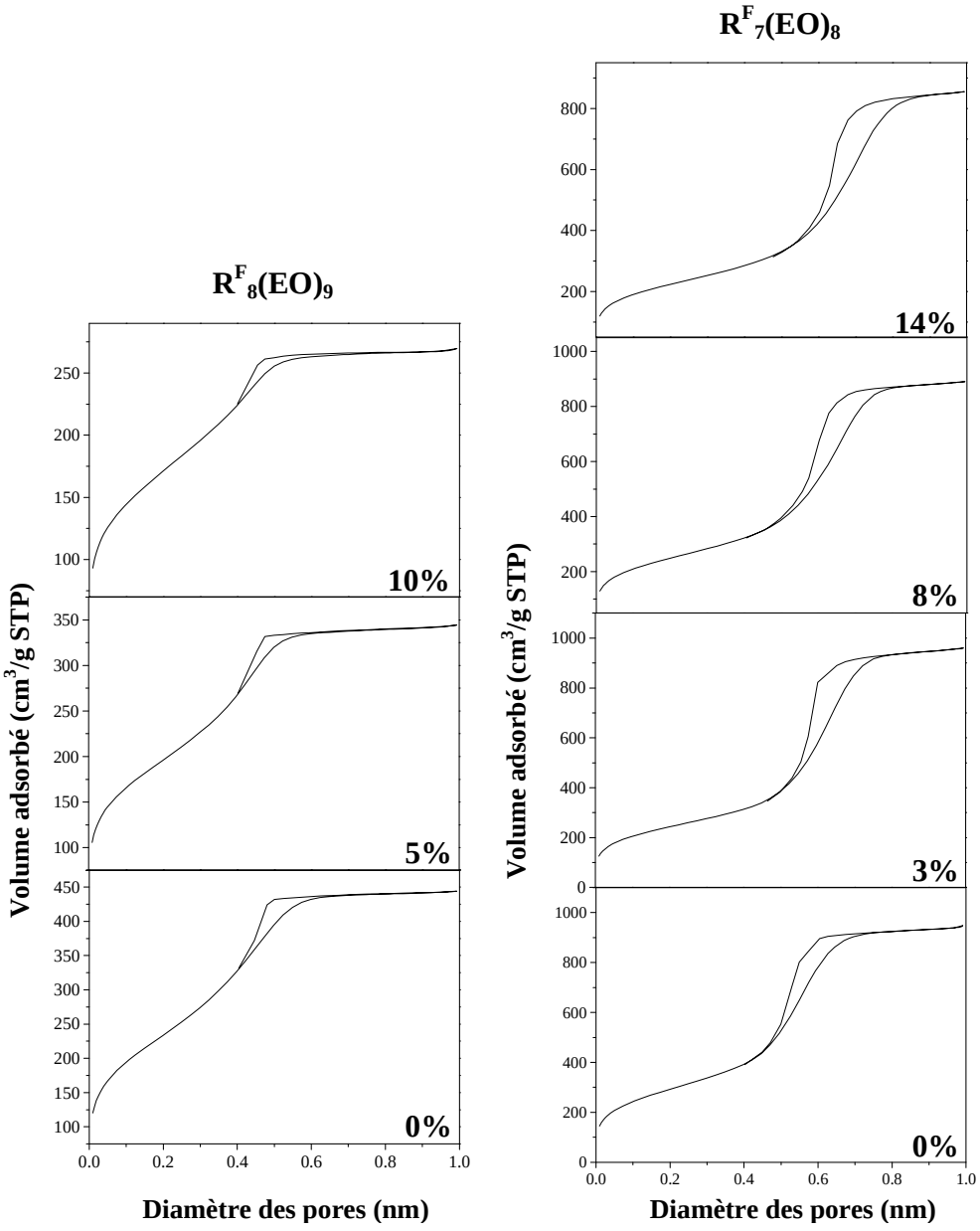


Figure 9 : *Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux préparés selon le mécanisme CTM en fonction du pourcentage de méthanol*

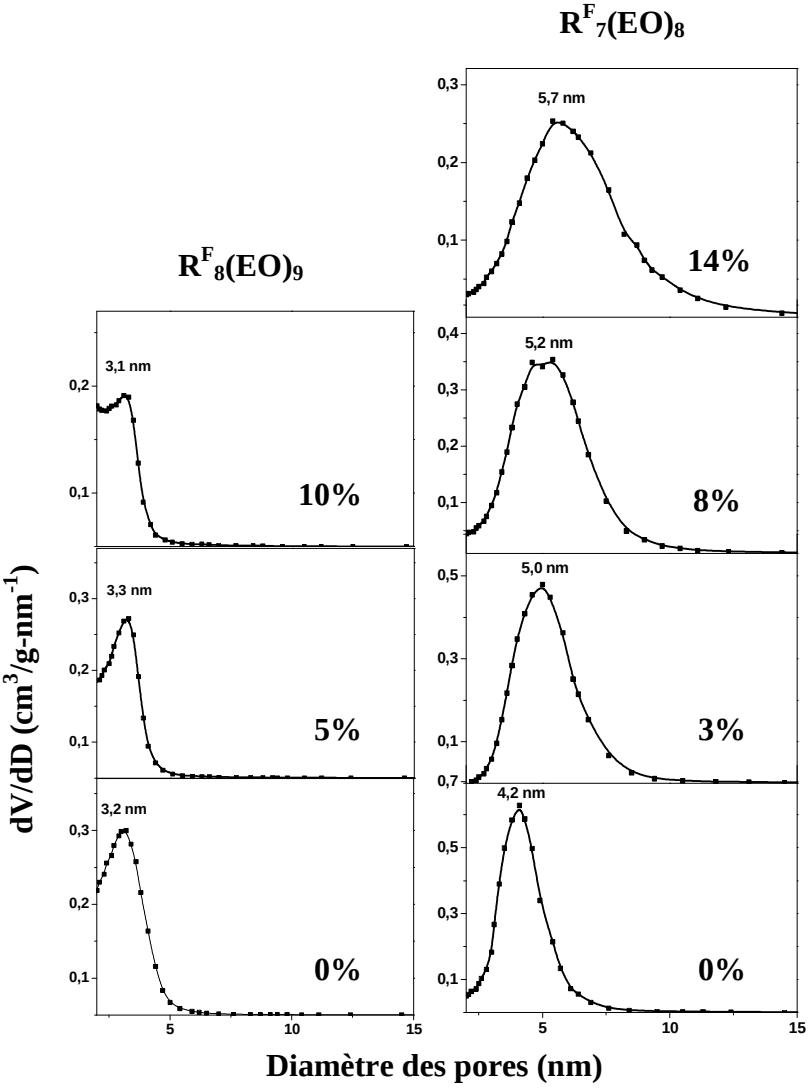


Figure 10 : *Evolution du diamètre des pores en fonction du pourcentage de méthanol ajouté*

Tableau I : *Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des matériaux préparés en présence de méthanol*

Tensioactif	CH_3OH réel (% massique)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	Ø (nm)
$R^F_8(EO)_9$	3	860	0,55	3,2
	7,8	709	0,42	3,3
	12,8	619	0,30	3,1
$R^F_7(EO)_8$	8	1071	1,38	4,2
	10	809	1,23	5,8
	12	877	1,43	5,0
	15	890	1,38	5,2
	17	881	1,44	5,6
	20	802	1,32	5,7

2. Influence des paramètres de synthèse sur la structure des matériaux silicatés préparés selon le mécanisme transcriptif

Après avoir préparé des matériaux à partir de micelles selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif, les matériaux ont été élaborés selon le mécanisme LCT en utilisant la phase H_1 du système $R^F_8(EO)_9$/eau comme empreinte[10]. Safty *et al.* décrivent la préparation de silices mésoporeuses organisées à partir de différents tensioactifs non ioniques hydrogénés de la famille des alcools gras polyéthoxylés de type $C_m(EO)_n$. Les travaux montrent qu'avec le mécanisme LCT la quantité de précurseur inorganique doit être plus importante que celle utilisée lors d'une synthèse *via* le mécanisme classique[30-33, 35, 36]. Le rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique (R') généralement utilisé pour un CTM est fixé à 0,5, tandis que pour le LCT, ce rapport doit être, selon ces auteurs, proche de 0,1. De telles quantités de précurseur inorganique conduisent à une production d'alcool bien supérieure à celle produite dans le cas du mécanisme CTM. Cette production d'alcool, du méthanol dans le cas du TMOS, peut être représentée sur le diagramme de phase $R^F_8(EO)_9/CH_3OH$/eau pour un rapport R' fixe. Dans le cas de R'=0,12, la production de méthanol est largement suffisante pour détruire les cristaux liquides. Il est par conséquent nécessaire d'éliminer le méthanol produit en cours de synthèse (**Figure 11**).

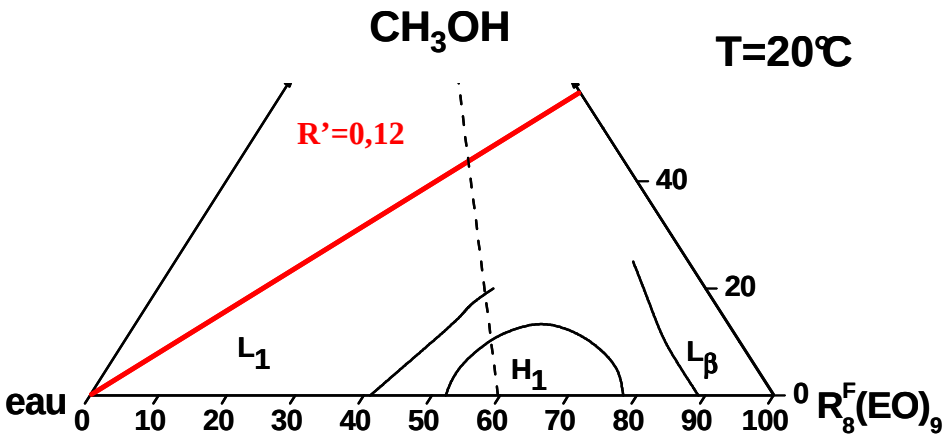


Figure 11 : *Méthanol produit par l'hydrolyse du TMOS pour R'=0,12*

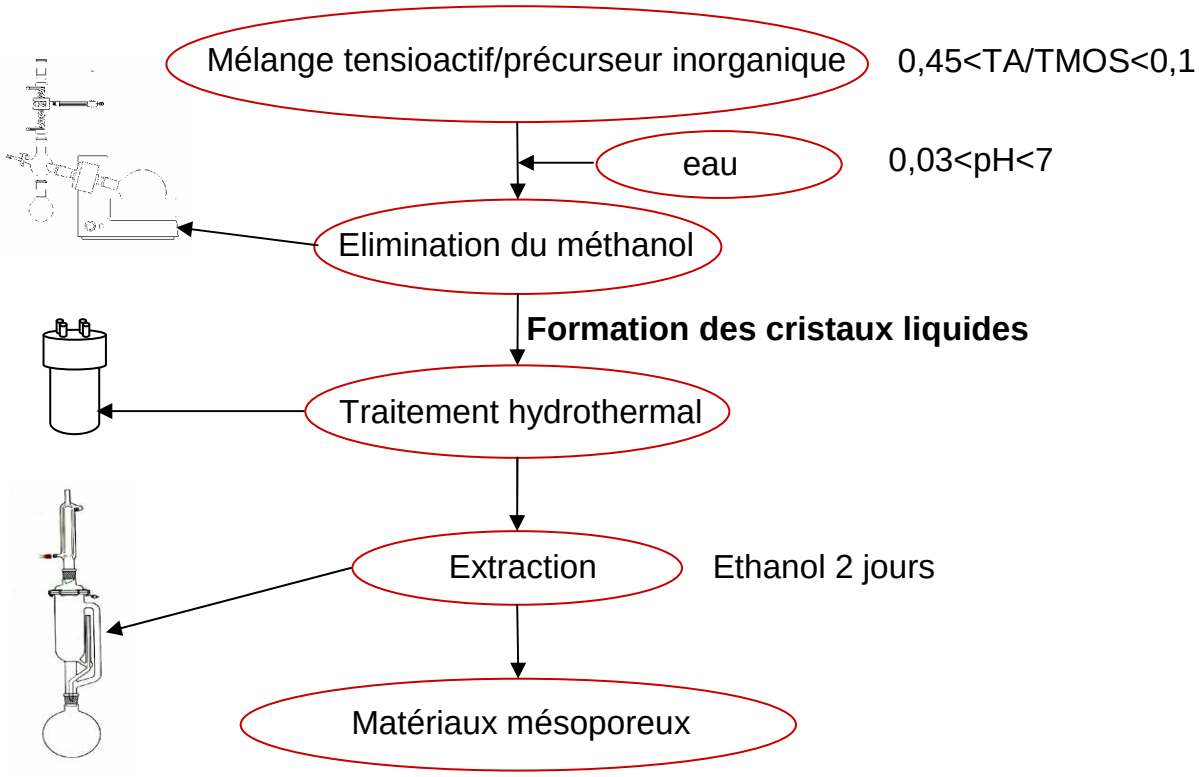


Figure 12 : *Protocole de synthèse des matériaux selon le mécanisme transcriptif*

Le protocole de synthèse des matériaux mésoporeux selon le mécanisme transcriptif est schématisé sur la **Figure 12** et se décrit comme suit :

Le tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$ est dissout dans le précurseur inorganique, le tétraméthoxysilane (TMOS), sous agitation à 300 trs.min^{-1}. La solution aqueuse dont le pH a été ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique ou sulfurique est ensuite ajoutée, entraînant la formation de méthanol issu de l'hydrolyse du TMOS. Le mélange obtenu est immédiatement distillé au moyen d'un évaporateur rotatif afin d'éliminer le méthanol produit. Cette étape engendre la formation d'une mésophase hybride organique-inorganique dans laquelle les cristaux liquides se sont reformés en présence de la silice. On place ensuite la mésophase hybride au sein d'une gaine en téflon qui est scellée dans un autoclave en acier pour réaliser un traitement hydrothermal en étuve. Cette étape permet d'améliorer la condensation de la silice et le matériau obtenu présente alors un aspect de verre. On élimine ensuite le tensioactif par deux cycles de 24 h d'extraction à l'éthanol absolu à l'aide d'un appareil de type soxhlet. Le matériau final est ensuite séché à température ambiante puis broyé afin de réaliser les différentes analyses.

2.1. Influence du pH

La phase hexagonale du système $R^F_8(EO)_9$/eau existe pour des concentrations massiques variant entre 53 et 78% de tensioactif dans l'eau. Les matériaux ont été préparés avec un pourcentage massique $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau de 62,5%. Le rapport $R^F_8(EO)_9$/TMOS a été fixé à 0,14, en accord avec les travaux de Safty *et al.* effectués avec le tensioactif homologue hydrogéné ($C_{16}EO_{10}$). Des travaux réalisés antérieurement au laboratoire ont démontré qu'en terme d'hydrophobicité, 1 CF_2=1,7 CH_2[6]. Par conséquent, le decaoxyethylène céthyl ether noté $C_{16}(EO)_{10}$ est l'équivalent hydrogéné du tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$. Le traitement hydrothermal a été réalisé pendant deux jours à 80°C. Nous avons optimisé plusieurs paramètres de synthèse en commençant tout d'abord par le pH et le choix de l'acide. Le pH de la solution a ainsi été ajusté à 0,03 ; 0,3 ; 1,3 ; 2 et 7 avec HCl et H_2SO_4.

Les matériaux obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X aux petits angles (**Figure 13**). Lorsque HCl est utilisé pour acidifier la solution, les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés pour des pH de 0,03 ; 0,3 ; 1,3 et 1,5 présentent trois pics à 5,0 ; 2,8 et 2,5 nm, dont l'indexation met en évidence une structure hexagonale de type MCM-41. Le paramètre de maille, somme du diamètre des pores et de l'épaisseur des parois, est calculé selon la formule $a_0=2d\sqrt{3}$ et vaut 5,8 nm. L'arrangement hexagonal a également été confirmé par microscopie électronique à transmission (MET). La **Figure 14** présente un cliché MET qui correspond à la coupe longitudinale d'un échantillon préparé avec une solution acidifiée par HCl à pH=0,3. L'enchaînement régulier des canaux réguliers y est observable. Pour des valeurs de pH supérieures à 1,5, aucune réflexion n'est détectée, indiquant que les matériaux sont totalement désordonnés.

La situation est différente lorsque H_2SO_4 est utilisé. Seul le diffractogramme du matériau préparé à pH=1,3 présente 3 pics à 5,0 ; 2,8 et 2,5 nm caractéristiques d'une structure hexagonale. A pH=0,03, un seul pic large est détecté et la présence d'une seule raie est caractéristique d'une structure vermiforme analogue à celle des matériaux de type MSU. Le matériau préparé à pH=0,3 présente un pic fin à 4,9 nm ainsi qu'un pic de faible intensité à 2,7 nm qui peuvent être attribués aux raies 100 et 110 d'une structure hexagonale. Les diffractogrammes des matériaux préparés à des pH supérieurs à 1,3 ne présentent aucun pic et révèlent une perte totale de structure. Cependant, pour une même valeur de pH, les raies secondaires 100 et 200 présentent une intensité plus importante lorsque les matériaux sont élaborés avec HCl. Les matériaux préparés avec HCl présentent donc un arrangement plus marqué des canaux que les matériaux synthétisés en utilisant H_2SO_4 pour acidifier la solution.

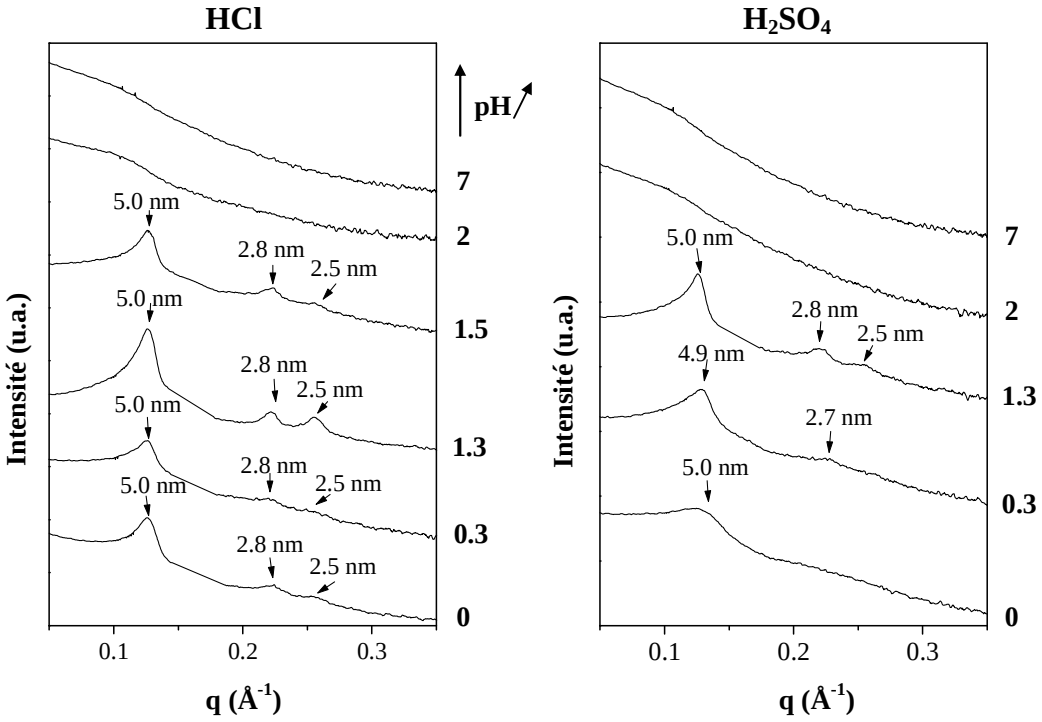


Figure 13 : *Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés à différents pH avec HCl et H_2SO_4*

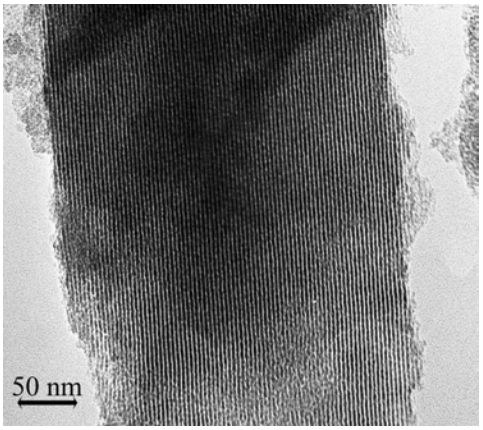


Figure 14 : *Micrographie MET de l'échantillon préparé à pH=0,3 avec HCl*

Les isothermes obtenues par analyse d'adsorption-désorption d'azote sont toutes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux, quel que soit le type d'acide utilisé (**Figure 15**). Lorsque les matériaux sont préparés pour des pH<2, le saut de condensation capillaire est plus marqué et l'hystérésis est de type 1 ; ce qui indique une meilleure uniformité du diamètre des pores. Effectivement, la distribution du diamètre des pores est fine et centrée autour de 3,3 nm. Au contraire, pour des pH>2, le saut de condensation capillaire s'effectue sur un domaine de pression relative plus large et l'hystérésis est de type 2 ; ce qui indique une géométrie plus irrégulière du réseau poreux. Ces observations sont en adéquation

avec la perte de structure des matériaux. La distribution du diamètre des pores s'élargit et le diamètre des pores augmente également lorsque les matériaux sont préparés à pH>2. Cette augmentation est linéaire avec le pH lorsque les matériaux sont préparés avec HCl (**Figure 16**), tandis qu'une brutale augmentation est observée lorsque la solution est acidifiée à pH=2 avec H_2SO_4 (**Figure 17**).

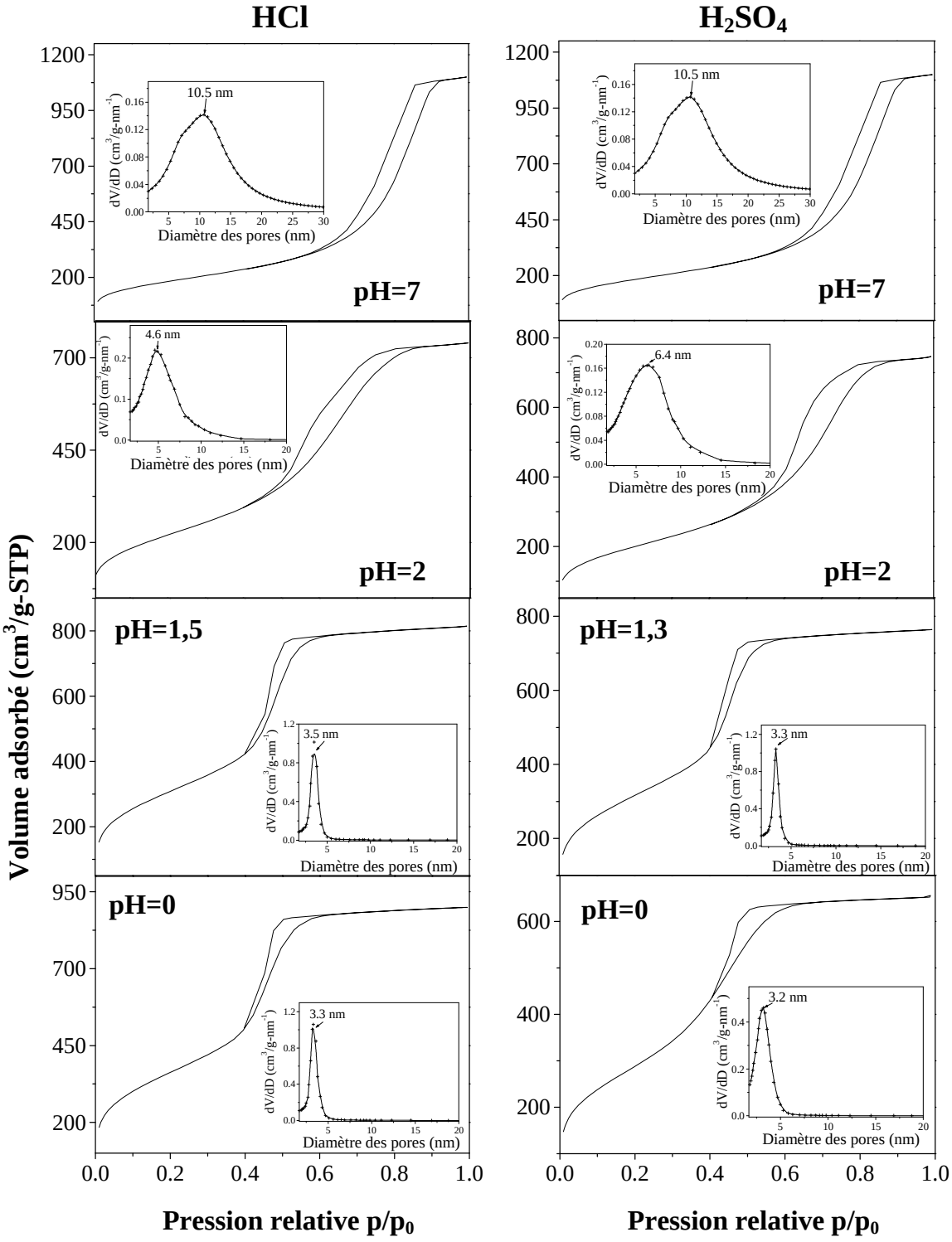


Figure 15 : *Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux préparés en utilisant HCl et H_2SO_4 comme acide*

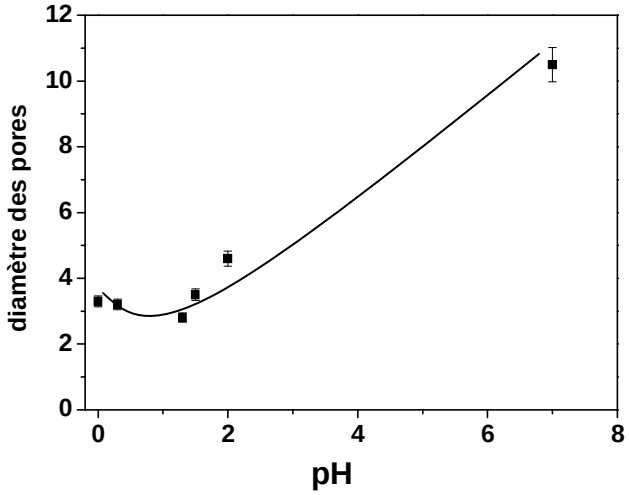


Figure 16 : *Evolution du diamètre des pores en fonction du pH ajusté avec HCl*

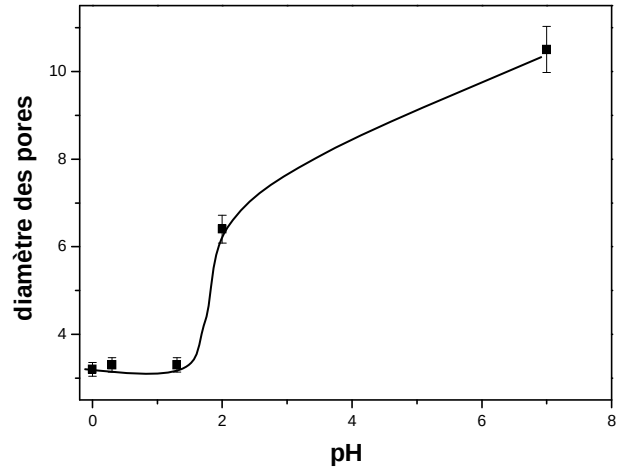


Figure 17 : *Evolution du diamètre des pores en fonction du pH ajusté avec H_2SO_4*

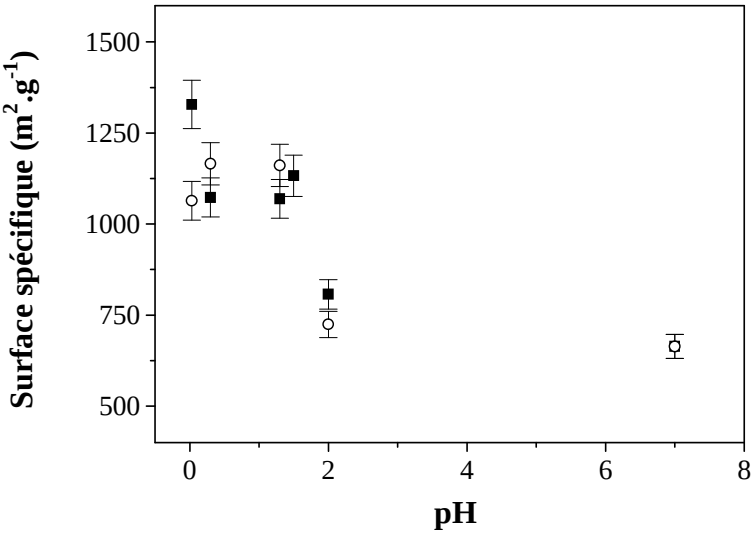


Figure 18 : *Evolution de la surface spécifique en fonction du pH acidifié avec HCl (■) et H_2SO_4 (○)*

Les surfaces spécifiques des matériaux (**Figure 18**) sont relativement élevées ($>600 m^2.g^{-1}$) indépendamment du choix de l'acide ou du pH. Cependant, les matériaux préparés qui présentent les surfaces spécifiques les plus élevées sont obtenus aux pH les plus faibles. La diminution de la surface spécifique, de 1130 $m^2.g^{-1}$ à 800 $m^2.g^{-1}$, peut être corrélée à la perte de structure des matériaux quand le pH de la solution acidifiée par HCl varie de 1,5 à 2. L'évolution est similaire avec les solutions préparées à partir de H_2SO_4. La diminution de la surface spécifique lorsque le pH augmente a également été également observée dans le cas de xérogels de silice[107].

L'élargissement de la distribution de taille et du diamètre des pores des matériaux avec l'augmentation du pH est en accord avec les résultats publiés dans la littérature. Des alcools gras éthoxylés ont été utilisés par Su *et al.* pour préparer des matériaux mésoporeux. Leurs travaux ont montré que le diamètre des pores croit de 4,9 à 6,2 nm lorsque la valeur du pH varie de 2 à 10[108]. Cette augmentation de diamètre peut être reliée à un changement d'hydratation au niveau des têtes polaires. Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements oxyéthylèniques sont affaiblies par l'augmentation du pH. Par conséquent, la conformation des chaînes hydrophiles du tensioactif est modifiée. Néanmoins, ce changement d'hydratation au niveau des têtes polaires ne peut expliquer à lui seul l'augmentation du diamètre et de la distribution de taille des pores observée pour des pH>2. Cette évolution doit être aussi reliée aux processus de dissolution-reprécipitation de la silice. En effet, Brinker *et al.* ont montré que la vitesse de dissolution de la silice augmente de 3 ordres de grandeurs quand le pH du mélange réactionnel passe de 3 à 8 et, par conséquent, la silice subit de nombreux réarrangements[109]. Il est possible qu'une partie de la silice reprécipite sans avoir été en contact avec le tensioactif. Cette silice est donc non structurée et responsable de la perte de l'arrangement hexagonal et de l'augmentation du diamètre des pores. Cependant, ce phénomène ne peut expliquer pourquoi les matériaux préparés avec HCl présentent une meilleure organisation que les matériaux préparés avec H_2SO_4. Afin de répondre à cette question, l'influence du contre-ion sur la synthèse de matériaux doit être considérée. Des travaux conduits par Lin *et al.* ont montré que la structuration et la morphologie des matériaux mésoporeux préparés en milieu acide dépendent du choix et de la concentration du contre-ion utilisé[110]. De même, le temps de précipitation de la mésophase est lié au choix de l'acide utilisé. Le temps de précipitation évolue comme l'inverse de la série de Hofmeister : HBr ≈ HCl < HNO_3 < H_2SO_4 < H_3PO_4[19]. La série d'Hofmeister correspond à un classement des ions en fonction de leur capacité à changer la structure de l'eau. La série d'Hofmeister classe les anions selon leur pouvoir polarisant croissant. Par conséquent, le temps de précipitation de

la silice est plus important avec H_2SO_4 que pour HCl. La précipitation de la silice autour des têtes polaires est donc incomplète. C'est pourquoi l'utilisation d'H_2SO_4 conduit à des matériaux moins structurés. Pour la suite de ce travail, les matériaux ont été préparés à pH=1,3 ajusté avec HCl, conditions pour lesquelles les structures les mieux définies ont été obtenues.

2.2. Influence du traitement hydrothermal

Nous avons également étudié l'influence de la durée du traitement hydrothermal sur la structuration et le diamètre des pores des matériaux. L'étape du traitement hydrothermal a pour objectif d'achever le processus de polymérisation de la silice et, par conséquent, de consolider la charpente inorganique. Afin de déterminer les conditions de traitement hydrothermal optimales, des matériaux ont été préparés pour un rapport $R^F_8(EO)_9$/eau de 62,5% en masse avec un rapport molaire $R^F_8(EO)_9$/TMOS fixé à 0,14 et un pH de 0,3. Le traitement hydrothermal est réalisé à 80°C pendant 2, 3 et 5 jours. Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X aux petits angles (**Figure 19**) et analyse d'adsorption-désorption d'azote (**Figure 20**).

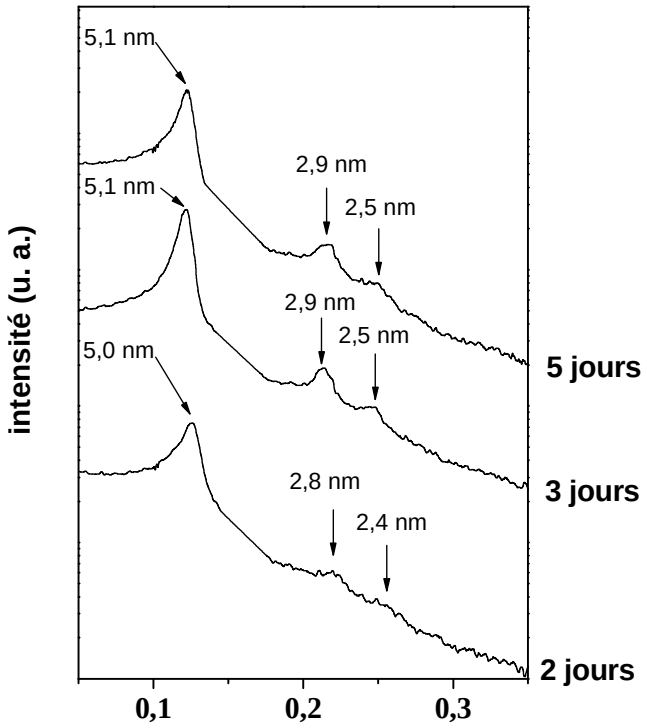


Figure 19 : *Evolution des diffractogrammes SAXS en fonction du temps de traitement hydrothermal*

Les diffractogrammes de ces matériaux présentent tous trois raies dont l'espacement correspond à un rapport 1, √3 et 2, caractéristique d'une structure hexagonale. Cependant, les raies secondaires 110 et 200 des matériaux ayant subi un traitement hydrothermal de 3 ou 5 jours sont plus intenses que celles du matériau préparé avec un traitement hydrothermal de 2 jours. Par conséquent, ce dernier est moins structuré que les matériaux préparés en 3 ou 5 jours. La durée du traitement hydrothermal n'est pas suffisante pour consolider la charpente et celle-ci doit partiellement s'écrouler pendant l'étape de lavage à l'éthanol. Au contraire, les matériaux préparés avec un traitement hydrothermal de 3 ou 5 jours présentent des raies secondaires avec des intensités similaires. On peut donc en conclure que la polymérisation de la silice est complète après 3 jours de traitement. Pour la suite de ce travail, le temps et la température de traitement hydrothermal seront fixés respectivement à 4 jours et 80°C.

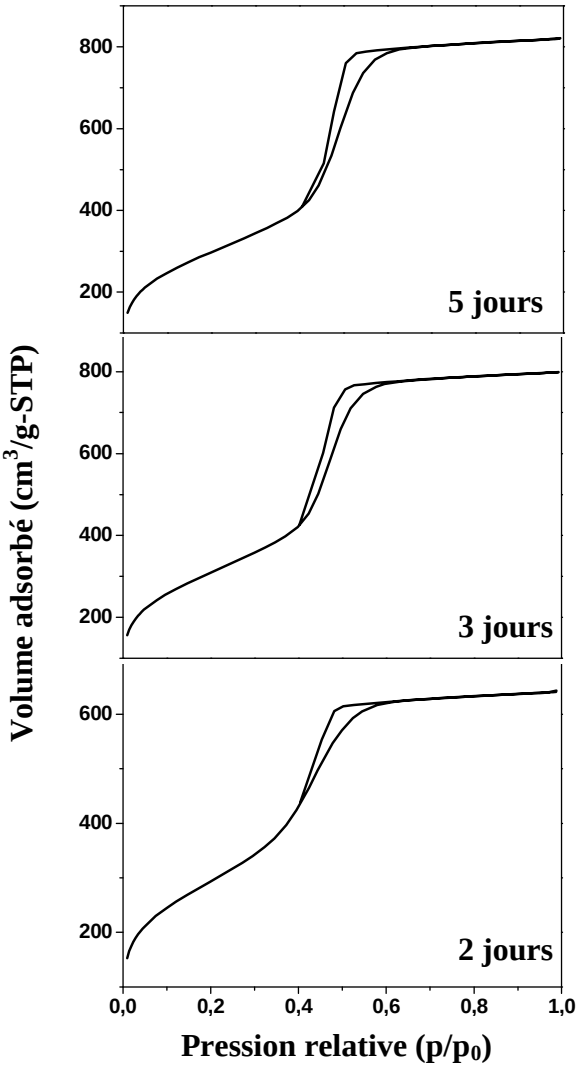


Figure 20 : *Isothermes obtenues par adsorption-désorption d'azote en fonction de la durée du traitement hydrothermal*

Ces matériaux ont ensuite été analysés par adsorption-désorption d'azote (**Figure 20**). Les isothermes obtenues sont de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux et les hystérésis sont de type 1, caractéristique d'un arrangement régulier des canaux. Les distributions de diamètre des pores sont étroites et les maximums varient entre 3,2 et 3,5 nm (**Figure 21**). Néanmoins, les isothermes des matériaux préparés avec un traitement hydrothermal de 3 ou 5 jours présentent un saut de condensation capillaire plus marqué que celui du matériau préparé en 2 jours. La distribution du diamètre des pores de ce matériau est également plus large. Ces observations sont en adéquation avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X aux petits angles, qui montrent une structure moins ordonnée.

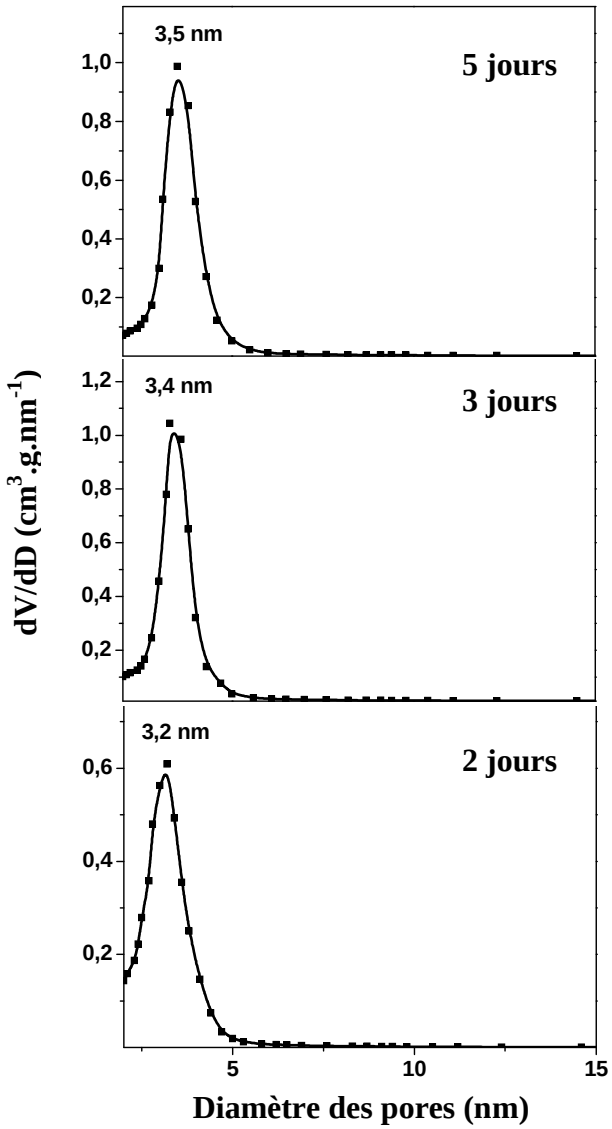


Figure 21 : *Evolution du diamètre des pores en fonction de la durée du traitement hydrothermal*

2.3. Influence de la quantité de silice

Les matériaux ont été élaborés pour un rapport massique tensioactif/eau de 62,5% et pour des rapports molaires $R^F_8(EO)_9$/TMOS de 0,1 à 0,45. Le pH a été ajusté à 1,3 et le traitement hydrothermal a été réalisé à 80°C pendant 4 jours. Les matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X aux petits angles, analyse d'adsorption-désorption d'azote et microscopie électronique à transmission.

Les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés pour des rapports $R^F_8(EO)_9$/TMOS compris entre 0,119 et 0,175 présentent 3 raies caractéristiques d'une structure hexagonale (**Figure 22**). L'arrangement hexagonal des canaux a été confirmé par microscopie électronique à transmission. Le cliché MET (**Figure 23**) correspond à une coupe longitudinale du matériau, préparé pour un rapport molaire $R^F_8(EO)_9$/TMOS (R') de 0,145, pour lequel la diffraction des rayons X aux petits angles suggère une structuration optimale. Ce cliché met en évidence l'enchaînement régulier des canaux. Pour les matériaux préparés avec un rapport molaire $R^F_8(EO)_9$/TMOS compris entre 0,202 et 0,228, les diffractogrammes présentent une seule raie caractéristique d'une structure vermiforme. Lorsque le rapport molaire $R^F_8(EO)_9$/TMOS augmente encore, les matériaux sont totalement destructurés. Un comportement similaire est observé avec les matériaux préparés pour des rapports $R^F_8(EO)_9$/TMOS inférieurs à 0,119 qui adoptent une structure vermiforme.

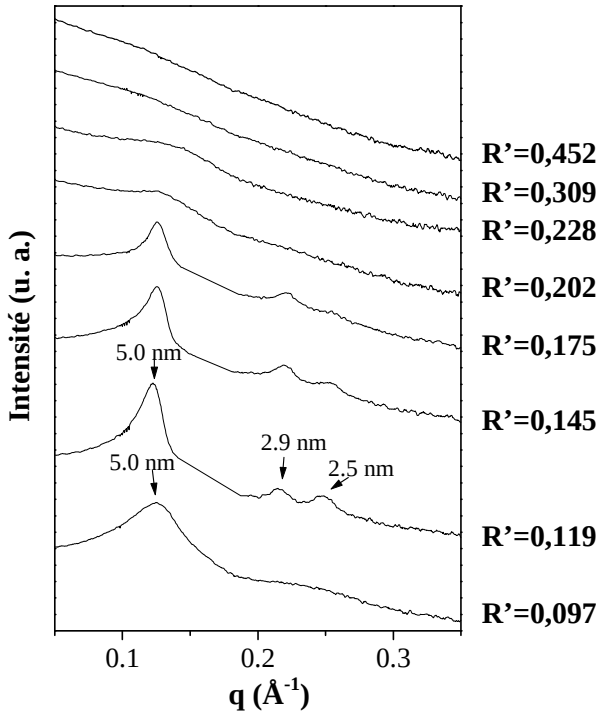


Figure 22 : *Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés pour différents rapports molaires $R^F_8(EO)_9$/TMOS (R')*

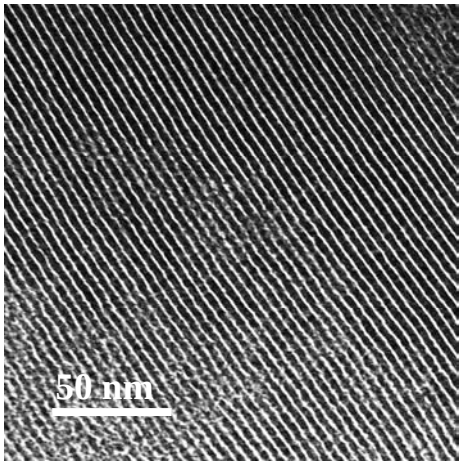


Figure 23 : *Micrographie MET du matériau préparé pour R'=0,145*

Les isothermes obtenues par analyse d'adsorption-désorption d'azote et les distributions du diamètre des pores des matériaux préparés pour différents rapports $R^F_8(EO)_9$/TMOS sont présentées **Figures 24** et **Figure 25**. Les isothermes sont toutes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux et les diamètres des pores sont centrés autour de 3,3 nm. Cependant, le saut de condensation capillaire s'étend sur un domaine de pression relative de plus en plus large lorsque les matériaux obtenus sont de moins en moins structurés. La surface spécifique est représentée en fonction du rapport molaire $R^F_8(EO)_9$/TMOS sur la **Figure 26**. La surface évolue de la même façon que la structure des matériaux. Lorsque les matériaux sont structurés, la surface spécifique atteint 1100 $m^2.g^{-1}$. Elle diminue légèrement pour les matériaux présentant des structures vermiformes (1000 $m^2.g^{-1}$) et atteint 800 $m^2.g^{-1}$ pour les matériaux non structurés.

Les cristaux liquides de phase hexagonale sont composés de cylindres empilés selon un arrangement hexagonal et, dans le cas de systèmes directs, les têtes polaires sont situées à l'extérieur des tubes. Par conséquent, on peut supposer que pour des rapports $R^F_8(EO)_9$/TMOS supérieurs à 0,175, la quantité de silice ajoutée n'est pas suffisante pour recouvrir entièrement les cylindres de tensioactif ; ce qui explique la disparition progressive de la structuration. Au contraire, lorsque les matériaux sont préparés pour des rapports $R^F_8(EO)_9$/TMOS inférieurs à 0,119, la quantité de silice ajoutée est en excès. La structure hexagonale est progressivement « diluée » dans une matrice de silice dont la polymérisation anarchique ne se limite plus au recouvrement des cylindres de tensioactif. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux décrits dans la littérature relatifs à l'influence du rapport tensioactif/TMOS sur la structuration de matériaux de type MCM-41. Par exemple, Ekloff *et al.* ont préparé, selon le mécanisme d'auto-assemblage, des matériaux qui présentent un faible

degré de structuration pour un rapport molaire tensioactif/TMOS supérieur à 0,66. Les auteurs ont conclu que le faible degré d'organisation doit être attribué à un excès de tensioactif[111]. La quantité de silice n'est donc plus suffisante pour recouvrir les micelles de tensioactif. Dans notre cas, ce phénomène apparaît avec des rapports molaires supérieurs à 0,175.

Lorsque le matériau est préparé avec un rapport $R^F_8(EO)_9$/TMOS de 0,145, les raies secondaires 110 et 200 sont plus intenses. Ce résultat correspond à un meilleur arrangement des canaux. Le rapport $R^F_8(EO)_9$/TMOS est donc optimal et sera pris pour évaluer l'influence du rapport eau/tensioactif.

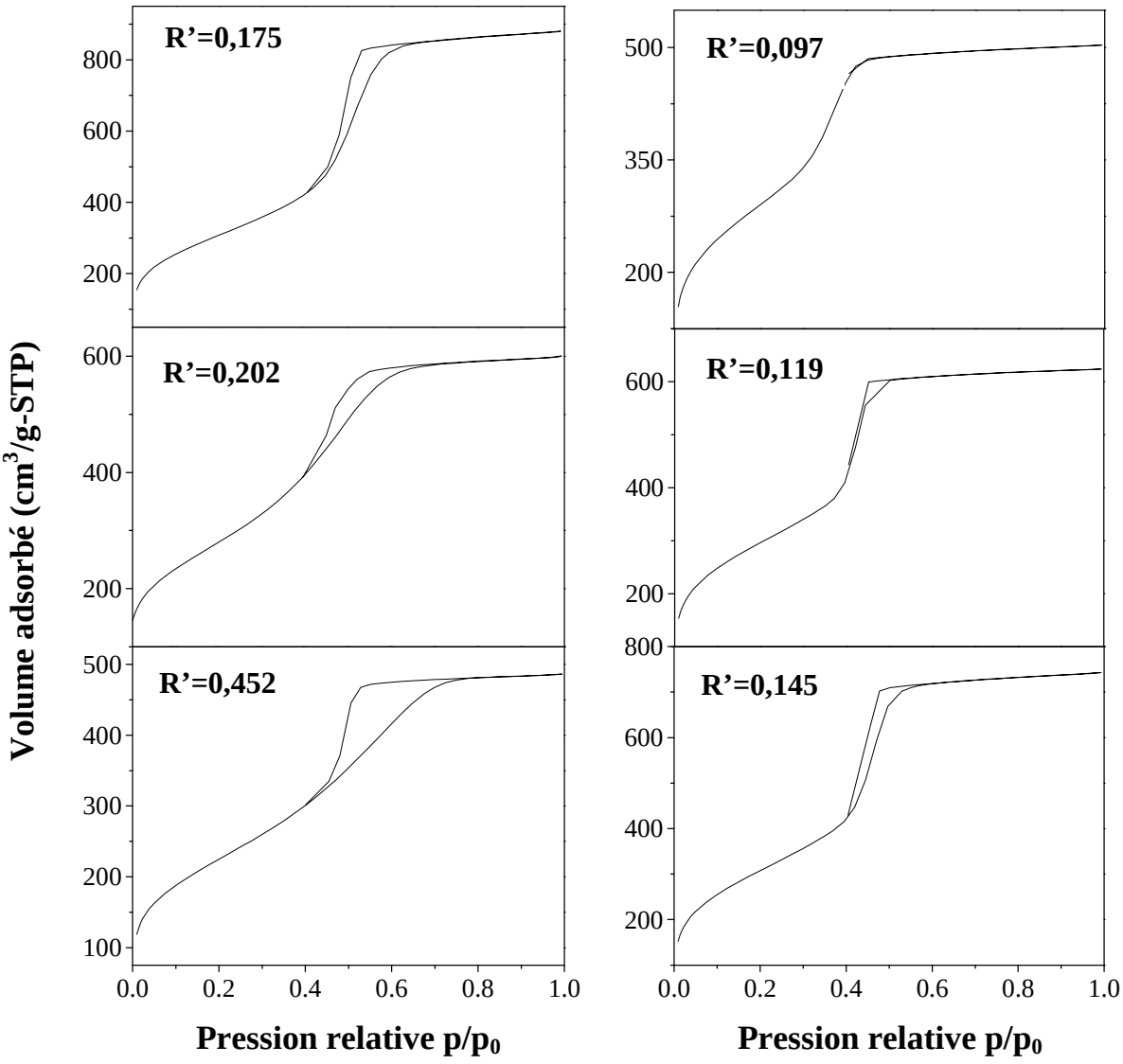


Figure 24 : *Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux préparés pour différents rapports molaires $R^F_8(EO)_9$/TMOS (R')*

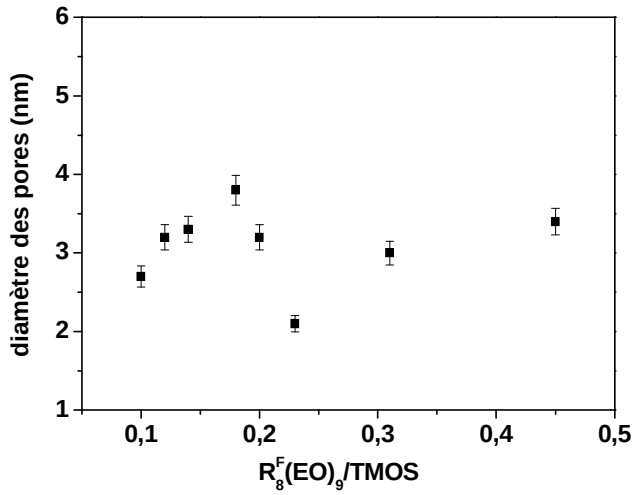


Figure 25 : *Evolution du diamètre des pores en fonction de $R^F_8(EO)_9$/TMOS*

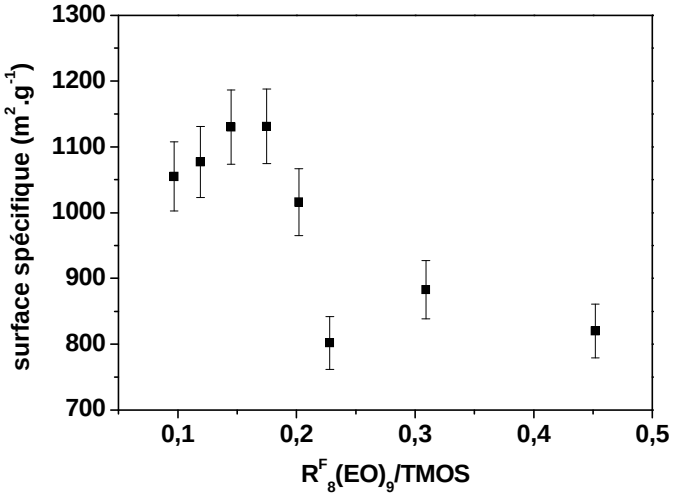


Figure 26 : *Evolution de la surface spécifique en fonction de $R^F_8(EO)_9$/TMOS*

2.4. Influence du rapport massique eau/tensioactif

Le système $R^F_8(EO)_9$/eau présente un domaine de phase cristal liquide hexagonal pour des concentrations comprises entre 53 et 78% de tensioactif dans l'eau. Nous avons donc synthétisés des matériaux dans cette gamme de concentrations en utilisant les conditions optimisées. Ainsi, le rapport molaire $R^F_8(EO)_9$/TMOS est fixé à 0,145, le pH à 1,3 et le traitement hydrothermal est effectué pendant 4 jours à 80°C. Les matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X aux petits angles et les résultats sont présentés **Figure 27**.

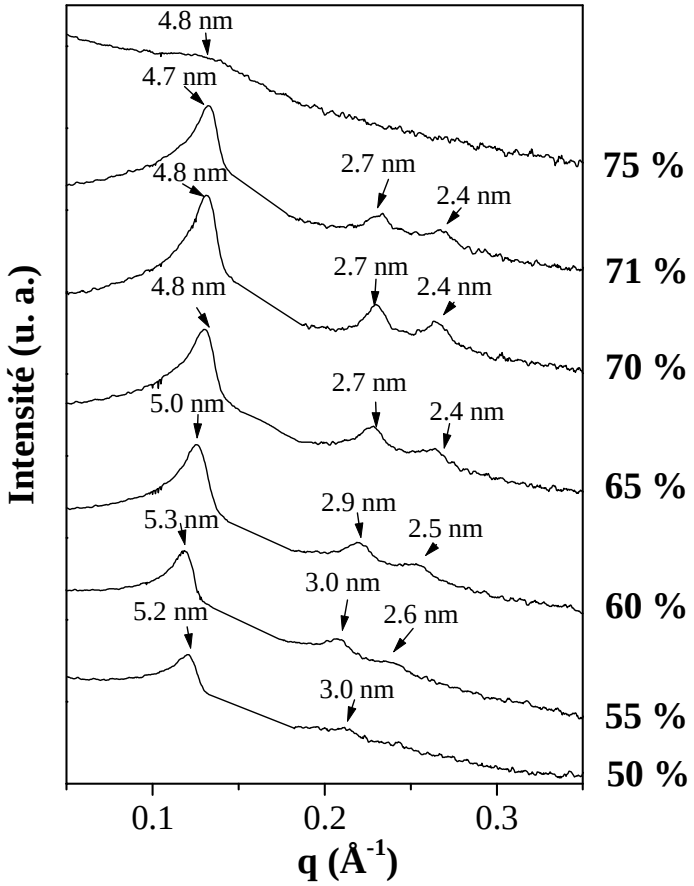


Figure 27 : *Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés en fonction du pourcentage de tensioactif dans l'eau*

Les matériaux obtenus avec des pourcentages pondéraux en tensioactif de 50 et 75% correspondent aux limites du domaine hexagonal et les structures associées sont les moins ordonnées. Le diffractogramme SAXS du matériau préparé avec 50% de $R^F_8(EO)_9$ présente 2 pics correspondant aux raies 100 et 110 d'un arrangement hexagonal, tandis que le matériau préparé avec 75% de $R^F_8(EO)_9$ ne présente qu'une seule raie large, caractéristique d'une structure vermiforme. Les matériaux préparés pour des concentrations intermédiaires en tensioactif adoptent une structure hexagonale. Les intensités des raies secondaires 110 et 200 augmentent progressivement avec la teneur en $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau. On peut donc conclure que les matériaux sont mieux structurés lorsque le pourcentage pondéral en tensioactif augmente. La diffraction des rayons X aux petits angles suggère que l'échantillon le mieux structuré correspond à une concentration de 70% de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau, puisque le diffractogramme associé présente les raies les plus intenses. Cet échantillon a également été observé par microscopie électronique à transmission et la **Figure 28a** correspond à une coupe transversale du matériau. La **Figure 28b** correspond à une coupe longitudinale du matériau

préparé à partir de 60% en masse de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau et met également en évidence l'arrangement régulier des canaux.

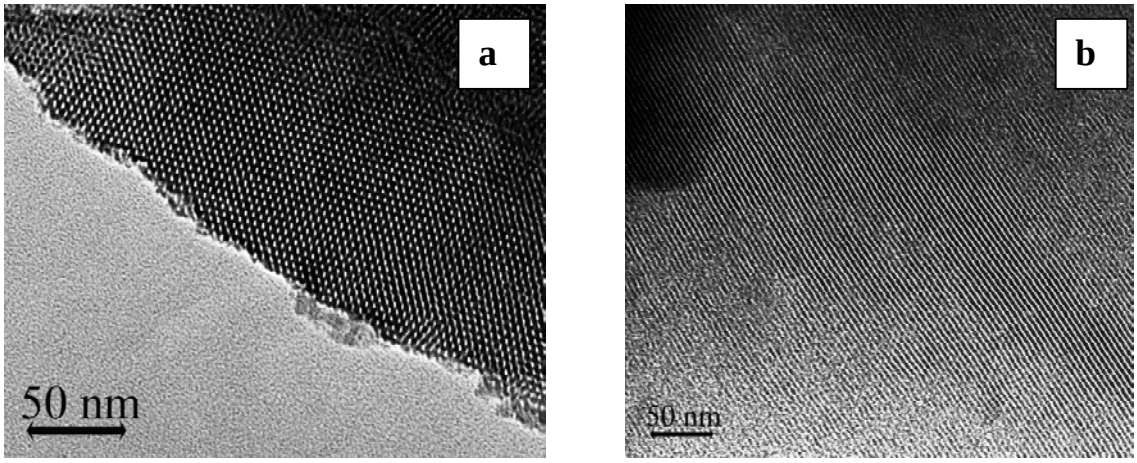


Figure 28 : *Clichés MET des matériaux préparés avec 70% (a) et 60% (b) de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau*

Les matériaux ont ensuite été analysés par adsorption-désorption d'azote. Les isothermes obtenues sont toutes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux (**Figure 29**). Cependant, les sauts de condensation capillaire sont déplacés vers les pressions relatives élevées lorsque le pourcentage pondéral en $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau diminue, c'est-à-dire lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau. Le point d'inflexion du saut de condensation capillaire peut être relié au diamètre des pores par l'équation de Kelvin :

$$\ln\frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_M}{rRT}$$

où P est la pression de vapeur, P_0 la pression de vapeur saturante, γ la tension superficielle, V_M le volume molaire, R la constante de gaz universelle, T la température et r le rayon de la gouttelette.

On peut donc en conclure que le diamètre des pores augmente lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau. Ces résultats sont confirmés par la distribution du diamètre des pores, comme indiqué **Figure 30**. Les diamètres des pores augmentent de 2,8 à 4,3 nm lorsque la concentration en $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau diminue de 70 à 50%. On peut également observer que les distributions de diamètre des pores sont moins homogènes lorsque les matériaux sont synthétisés avec des teneurs en eau plus importantes. Les surfaces spécifiques des matériaux restent constantes autour de 1100 $m^2.g^{-1}$, à l'exception du matériau préparé avec 75% de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau qui présente une structure vermiforme et une surface spécifique de 887 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 31**).

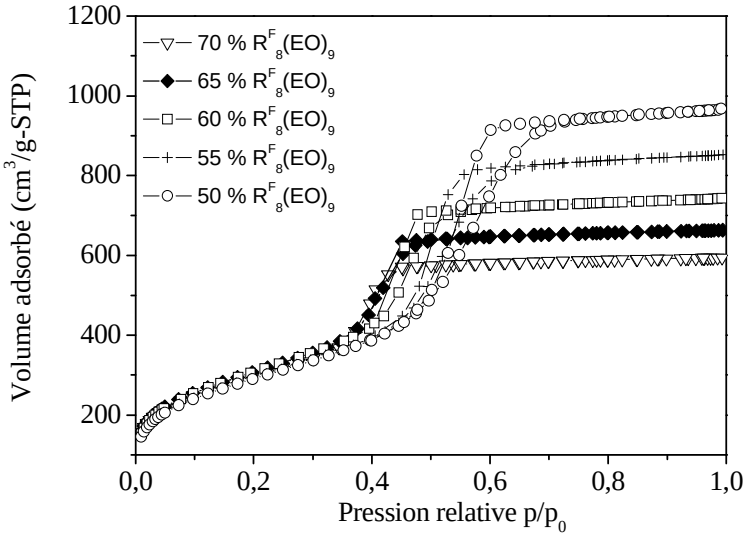


Figure 29 : *Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote en fonction du pourcentage de tensioactif dans l'eau*

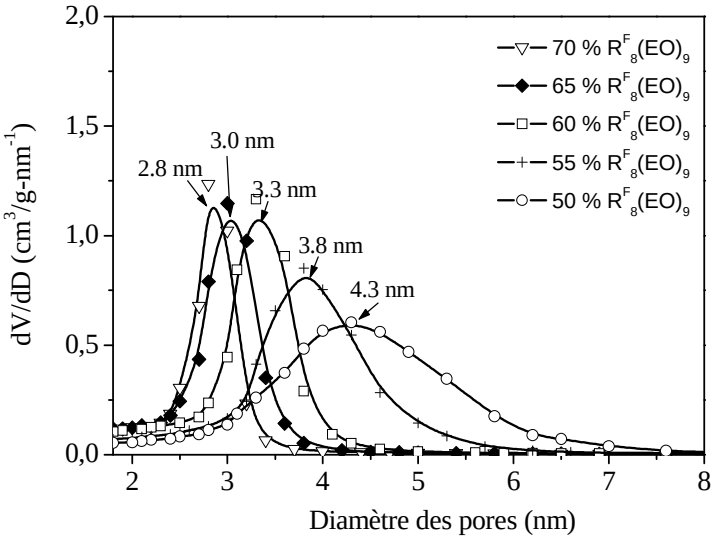


Figure 30 : *Evolution du diamètre des pores en fonction du pourcentage de tensioactif dans l'eau*

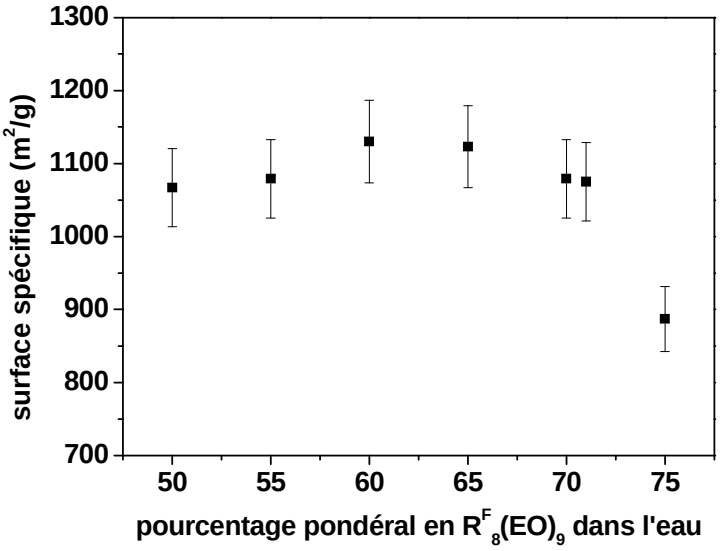


Figure 31 : *Evolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage de tensioactif dans l'eau*

Les matériaux ont été préparés avec le système $R^F_8(EO)_9$/eau selon le mécanisme transcriptif en utilisant les cristaux liquides de phase hexagonale comme empreinte et des silices mésostructurées ont été obtenues. Les paramètres de la phase hexagonale de ce système ont également été déterminés et reportés en première partie de ce chapitre. Le rayon hydrophobe et la distance de Bragg sont donnés sur la **Figure 3**. Il est donc intéressant de comparer les paramètres structuraux de la phase hexagonale et des matériaux ainsi élaborés.

Les caractéristiques des silices déterminées par diffraction des rayons X aux petits angles et par analyse d'adsorption-désorption d'azote sont données sur la **Figure 32** avec le rayon hydrophobe des cristaux liquides correspondant. On peut observer une bonne corrélation entre les diamètres des pores des matériaux et les diamètres hydrophobes des cylindres de la phase cristal liquide pour des concentrations en $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau supérieures à 55%. Pour les concentrations plus faibles, le diamètre des pores est supérieur au diamètre hydrophobe des cylindres. On peut noter également que le paramètre de maille des matériaux déduit de la distance de Bragg évolue de 5,4 à 6,1 nm lorsqu'ils sont élaborés à partir de cristaux liquides qui se gonflent en eau. L'épaisseur des parois, qui est calculée en soustrayant le diamètre des pores déterminé par la méthode BJH au paramètre de maille, varie de 2,7 à 1,7 nm lorsque la concentration en $R^F_8(EO)_9$ diminue de 70 à 50%. La légère augmentation du paramètre de maille associée à l'augmentation plus importante du diamètre des pores conduisent effectivement à la diminution de l'épaisseur des parois.

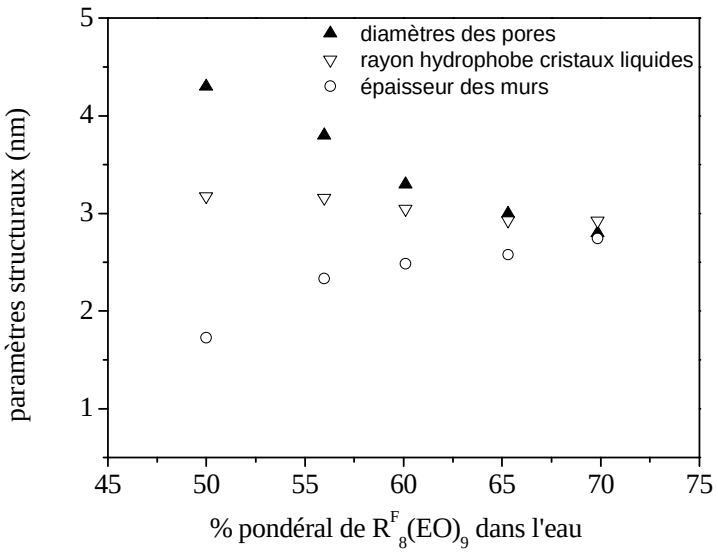


Figure 32 : *Evolution des paramètres structuraux en fonction du pourcentage de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau*

Ce phénomène peut être expliqué grâce au schéma représenté **Figure 33**. Comme expliqué précédemment, les cristaux liquides de la phase hexagonale sont composés de cylindres de tensioactif dont le cœur est composé des chaînes hydrophobes. Les cylindres sont séparés par un film d'eau et empilés selon une symétrie hexagonale. L'épaisseur du film d'eau est directement dépendante de la teneur en eau. Ainsi, l'épaisseur de ce film avec l'échantillon contenant 70% de $R^F_8(EO)_9$ est inférieure à celle de l'échantillon qui contient 50% de $R^F_8(EO)_9$ où les cylindres de tensioactifs seront plus espacés. Lors de l'ajout du précurseur silicaté, la condensation de la silice autour des cylindres se fait par liaisons hydrogène entre les groupements oxyéthylèniques du tensioactif et les fonctions OH du TMOS hydrolysé. La polymérisation de la silice est complétée lors de l'étape du traitement hydrothermal. Dans le cas de cristaux liquides riches en tensioactif, la condensation entre les cylindres est favorisée. Par conséquent, le diamètre de pores des matériaux mésoporeux obtenus montre une bonne corrélation avec le diamètre hydrophobe des cristaux liquides qui jouent pleinement leur rôle d'empreinte. Au contraire, lorsque les matériaux sont préparés à partir de cristaux liquides riches en eau, la condensation entre les cylindres de tensioactif est plus difficile. En effet, dans ces conditions, les cylindres de tensioactif sont d'avantage espacés puisque le film d'eau est plus important. Ainsi, la formation de la matrice silicatée, sans réorganisation des cristaux liquides, nécessite un élargissement des tubes de tensioactif. La quantité de silice nécessaire pour recouvrir chaque cylindre est plus importante ; ce qui implique une diminution de l'épaisseur des parois. Les matériaux étant ensuite lavés à l'éthanol afin d'éliminer le tensioactif pour libérer les pores du matériau, les mésostructures silicatées, qui présentent des

parois plus fines, résistent moins bien à l'étape de lavage et une partie de la charpente inorganique est susceptible de s'effondrer. Les diffractogrammes SAXS des matériaux présentent donc des réflexions secondaires d'intensité décroissantes lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau.

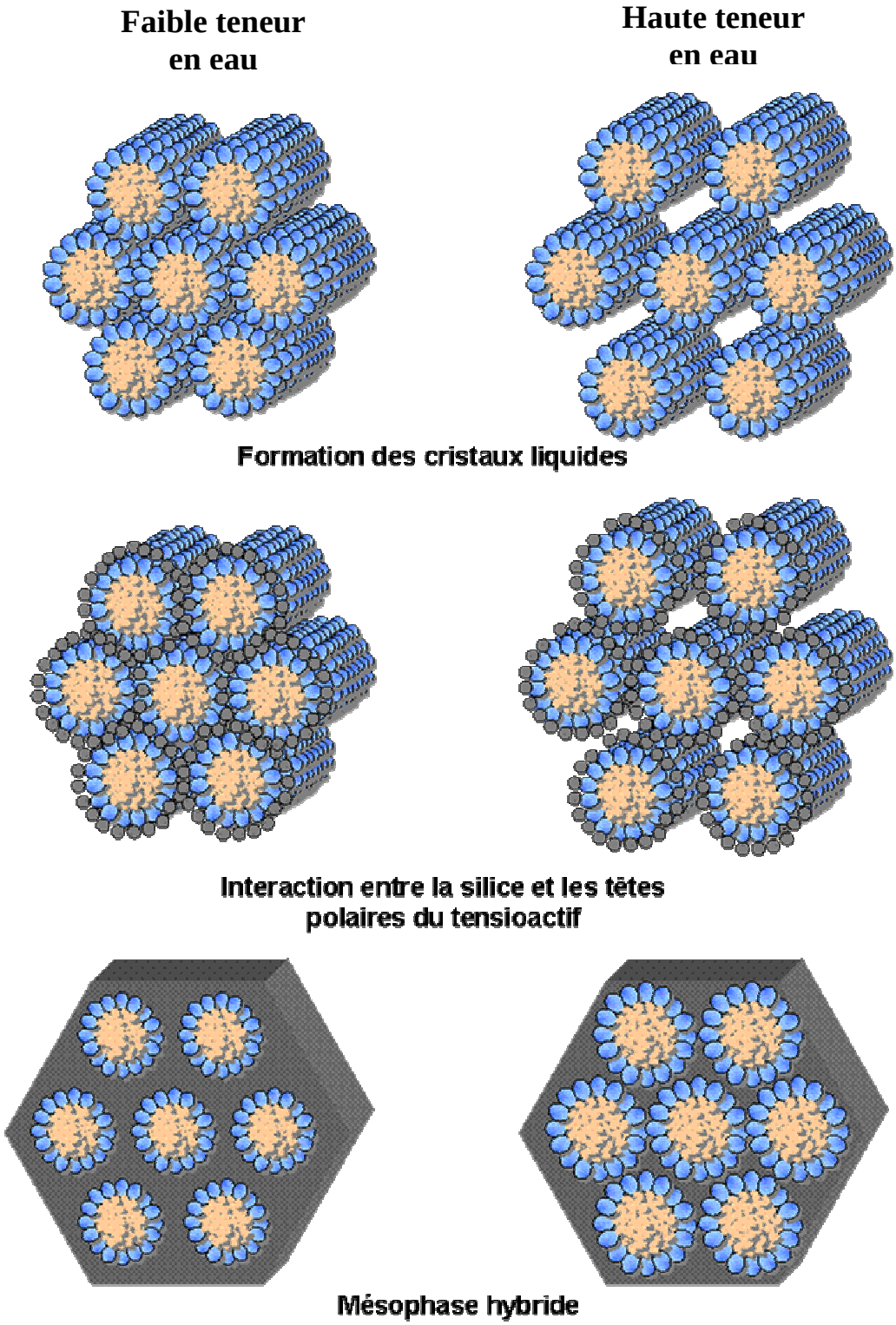


Figure 33 : *Schéma illustrant la différence de taille de pores en fonction de la teneur en eau des cristaux liquides*

3. Conclusion

L'étude des diagrammes de phase $R^F_8(EO)_9/CH_3OH$/eau et $R^F_7(EO)_8/CH_3OH$/eau a permis de délimiter les domaines de phase micellaire et cristal liquide dans le but de préparer, à partir de ces deux types de phase, des matériaux mésoporeux organisés selon les mécanismes d'auto-assemblage coopératif et transcriptif. Les synthèses, à partir des phases micellaires directes, conduisent à des matériaux structurés uniquement dans le cas du tensioactif $R^F_8(EO)_9$. Nous avons mis en évidence que la quantité de méthanol produite par l'hydrolyse du TMOS n'est pas suffisante pour entraîner une perte de structure des matériaux préparés selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif. En revanche, l'ajout de plus de 10% de méthanol dans ce système perturbe le mécanisme d'auto-assemblage coopératif en interférant avec l'eau qui hydrate les têtes polaires et en perturbant ainsi la formation des liaisons hydrogène entre les têtes polaires des tensioactifs et la silice. Les matériaux adoptent alors progressivement une structure vermiforme. Par contre, l'ajout de méthanol dans le système $R^F_7(EO)_8$/eau, qui présente une courbe de point de trouble avec un minimun à 24°C, favorise la structuration du matériau. En ajoutant du méthanol, la courbe de solubilisation est déplacée vers des températures plus élevées par effet « salting in ». Si la quantité de méthanol ajouté est trop importante (> 17%), le mécanisme CTM est perturbé comme dans le cas du système à base de $R^F_8(EO)_9$. L'étude du comportement de phase de ces tensioactifs dans l'eau révèle aussi que les phases cristal liquides sont sensibles à l'ajout de méthanol. La minéralisation de la phase lamellaire du système à base de $R^F_7(EO)_8$ ne présentant que peu d'intérêt, nous nous sommes en revanche particulièrement intéressés à la phase hexagonale observée dans le système $R^F_8(EO)_9$/eau pour préparer des matériaux en utilisant le mécanisme transcriptif. Nous avons mis en évidence que la formation de méthanol lors de l'hydrolyse du précurseur silicaté détruit les cristaux liquides ; ce qui conduit à éliminer l'alcool pendant la synthèse. L'organisation des matériaux caractérisés par diffraction des rayons X aux petits angles dépend principalement du choix de l'acide utilisé et du pH. Cependant, les matériaux préparés pour un pH de 1,3 présentent une structure hexagonale indépendamment de l'acide utilisé, toutefois la structure est mieux définie lorsque HCl est utilisé pour acidifier la solution. Cette différence de comportement est sans doute liée à la nature du contre-ion. Les matériaux ne présentent plus d'arrangement des canaux au-delà de pH 2 et, dans le même temps, la distribution de la taille des pores s'élargit. Ces phénomènes sont associés au processus de dissolution-reprécipitation de la silice. L'effet du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique a également été étudié et la structuration est optimale pour

des rapports molaires compris entre 0,119 et 0,175. Il a également été montré que pour des rapports supérieurs à 0,175, la quantité de silice n'est pas suffisante pour recouvrir les cristaux liquides. Au contraire, pour des rapports inférieurs à 0,119, la quantité de silice est trop importante et polymérise de manière anarchique. La comparaison des paramètres structuraux des matériaux et de la phase cristal liquide H_1 a permis de démontrer que pour des concentrations en tensioactif dans l'eau supérieures à 55%, les diamètres des pores des matériaux correspondent à ceux des cylindres de la phase hexagonale. En opposition, lorsque les concentrations en tensioactif dans l'eau sont inférieures à 55%, les diamètres des pores augmentent et l'épaisseur des murs diminue. Cette diminution de l'épaisseur des parois est reliée à l'atténuation de la structuration des matériaux préparés avec des cristaux liquides gonflés en eau.

Chapitre IV - Incorporation de titane dans la matrice silicatée

L'étude bibliographique exposée dans le Chapitre I montre que les matériaux silicatés ne possèdent pas de propriétés spécifiques. En revanche, le dopage en titane doit conférer à ces matériaux des propriétés photocatalytiques. Le but de ce chapitre est donc de préparer, selon les mécanismes CTM et LCT, des titanosilicates mésostructurés dans lesquels TiO_2 est sous la forme anatase et d'évaluer leur activité photocatalytique. La surface spécifique du catalyseur et la cristallinité de TiO_2 sont des facteurs importants vis-à-vis de l'efficacité de la photocatalyse. L'incorporation de titane dans une matrice silicatée est une méthode intéressante pour augmenter la surface spécifique de l'oxyde de titane. Des titanosilicates mésoporeux ont ainsi été préparés selon la méthode de coprécipitation, en utilisant les mécanismes d'auto-assemblage coopératif CTM et transcriptif LCT. L'impact de l'incorporation de titane sur la structure des matériaux a été étudié. Des études préalables réalisées dans la littérature ont montré que l'ajout de titane entraîne généralement une perte de l'organisation des mésopores ainsi qu'une forte diminution de la surface spécifique. Le niveau de cristallinité du TiO_2 formé ainsi que la localisation du TiO_2 dans la charpente silicatée ont également été examinés. En effet, la formation d'anatase est un paramètre important puisque cette structure cristallographique est la plus photoactive. De plus, la comparaison entre ces deux mécanismes vis-à-vis de l'incorporation de titane dans une matrice silicatée n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée. Une seule étude relate à ce jour l'utilisation du mécanisme LCT pour la préparation de titanosilicates[50].

Préparation des matériaux :

Les titanosilicates ont été élaborés selon les mécanismes transcriptif LCT et d'auto-assemblage coopératif CTM. Le tensioactif non ionique fluoré $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ noté $R^F{}_8(EO)_9$ est utilisé en tant qu'agent structurant et les précurseurs inorganiques utilisés pour les synthèses sont le tétraméthoxysilane (TMOS) et l'isopropoxyde de titane ($Ti(Oipr)_4$). Les pourcentages de titane visés sont notés r=2, 5, 7, 10 et 20% ($r=\frac{nTi}{nTi+nSi}\times 100$). Selon le mécanisme CTM, les matériaux sont synthétisés à partir d'une solution micellaire contenant 10% de $R^F{}_8(EO)_9$ en masse dans l'eau à pH=2 et 7 et un rapport molaire $R^F{}_8(EO)_9$/précurseurs inorganiques fixé à 0,5. Ces conditions permettent de structurer des matériaux mésoporeux silicatés. Après addition du mélange de précurseurs, la solution est agitée pendant une heure à 300 $trs.min^{-1}$. Dans le cas du mécanisme LCT, les matériaux ont été préparés avec 62,5% de $R^F{}_8(EO)_9$ en masse dans l'eau, à pH=1,3 et avec un rapport molaire tensioactif/précurseurs inorganiques de 0,12. Dans ces conditions, nous avons indiqué dans le chapitre précédent que la structuration de matériaux silicatés est optimale. Lorsque les matériaux sont élaborés selon le mécanisme LCT, les alcools produits par l'hydrolyse des précurseurs sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif de manière à reformer les cristaux liquides. Dans les deux cas, un traitement hydrothermal de 24 heures à 80°C est effectué et le tensioactif est éliminé par deux cycles de lavage à l'éthanol de 24 heures.

1. Analyse élémentaire

Afin d'évaluer les teneurs en titane dans les échantillons, les matériaux ont été envoyés au service d'analyse élémentaire du CNRS (SCA de Vernaison). Les résultats sont présentés dans le **Tableau I** et montrent que les teneurs de titane déterminées par cette technique sont inférieures à celles visées. Cette différence est liée principalement au fait que l'analyse élémentaire prend en compte la proportion de titane dans l'échantillon, tandis que les valeurs r sont exprimées uniquement par rapport au silicium et au titane. De plus, il est probable que différents polluants, tels que des traces de tensioactif ou d'eau adsorbée, soient présents dans l'échantillon. Néanmoins, nous pouvons noter que pour les deux mécanismes, la quantité de titane donnée par analyse élémentaire dans les échantillons augmente linéairement avec r comme montré sur la **Figure 1**.

Tableau I : Taux de titane visé (r) et déterminé par analyse élémentaire des échantillon préparés selon les deux mécanismes

Mécanisme	r (%)	% Ti analyse élémentaire
CTM	2	1,5
	5	3,2
	7	4,2
	10	6,3
LCT	2	1,2
	5	2,6
	7	4,1
	10	5,8

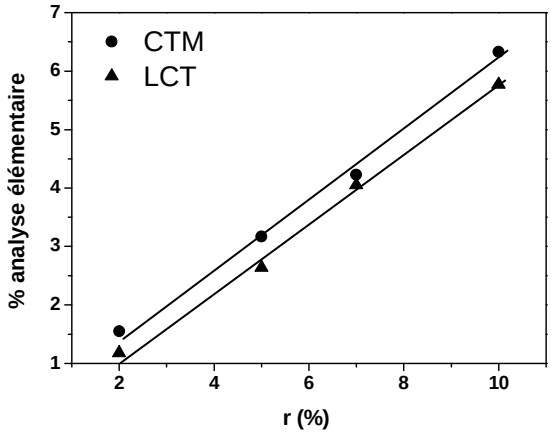


Figure 1 : *Evolution du pourcentage de titane mesuré par analyse élémentaire en fonction de r*

2. Caractérisation structurale

2.1. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

Afin de déterminer la structure des matériaux, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X aux petits angles et les résultats obtenus sont présentés **Figure 2**. Les diffractogrammes SAXS des matériaux purement silicatés (r=0) préparés selon le mécanisme CTM à pH=2 et 7 présentent trois raies, dont l'indexation correspond à une organisation hexagonale. A pH=2, l'ajout de titane jusqu'à r=5% n'engendre pas de perte de structure des mésopores. Néanmoins, l'intensité des raies secondaires diminue de manière significative, indiquant que l'organisation des canaux est moins bonne. Pour r=7%, un seul pic de faible intensité, caractéristique d'une structure vermiforme, est observé. Au-delà de r=7%, aucune réflexion n'est observée et les canaux poreux ne sont plus organisés. A pH=7, les diffractogrammes des titanosilicates présentent une seule raie, indiquant que la structure

hexagonale disparaît au profit d'un arrangement vermiforme des canaux aussitôt que du titane est ajouté dans la matrice silicatée. Les synthèses réalisées pour r>7% n'ont pas permis de récupérer suffisamment de matériau pour réaliser les différentes caractérisations.

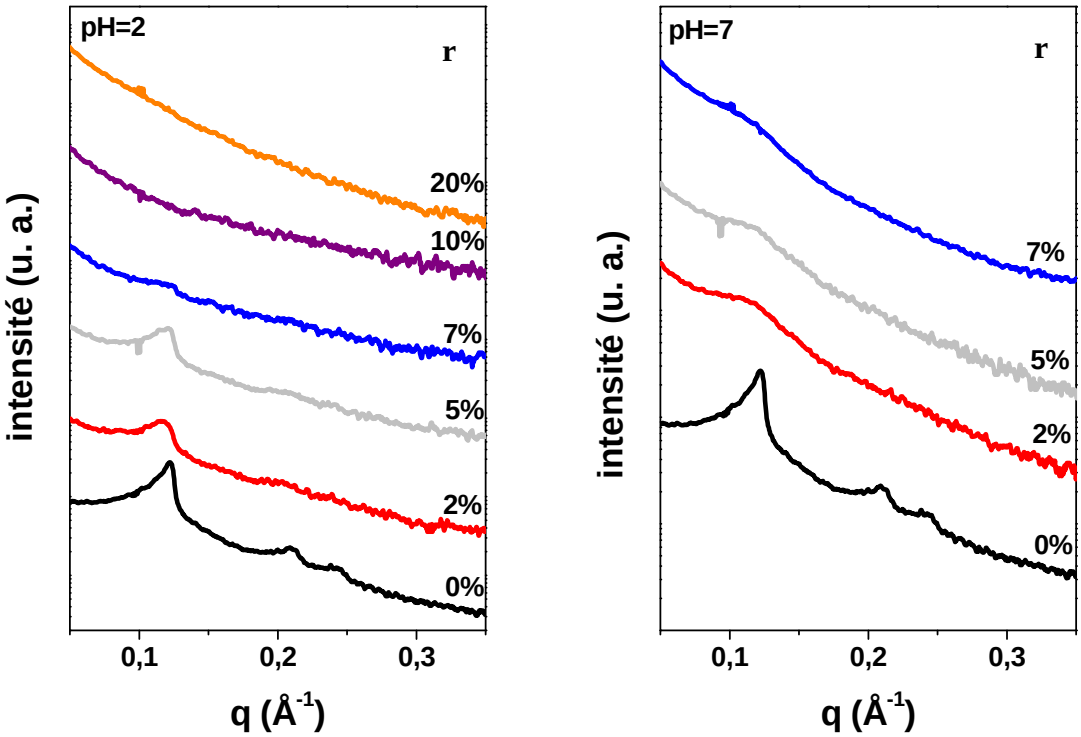


Figure 2 : *Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés selon le mécanisme CTM à pH=2 et 7 en fonction du taux de titane r*

Les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés selon le mécanisme LCT présentent des raies caractéristiques d'une structure hexagonale jusqu'à r=7% (**Figure 3**). Le matériau préparé pour r=10% présente une structure vermiforme et, au-delà, les matériaux ne sont plus structurés. Comme pour les échantillons préparés selon le mécanisme CTM, l'intensité des raies secondaires diminue fortement lorsque r varie entre 0 et 7% ce qui indique que la structure hexagonale est moins ordonnée.

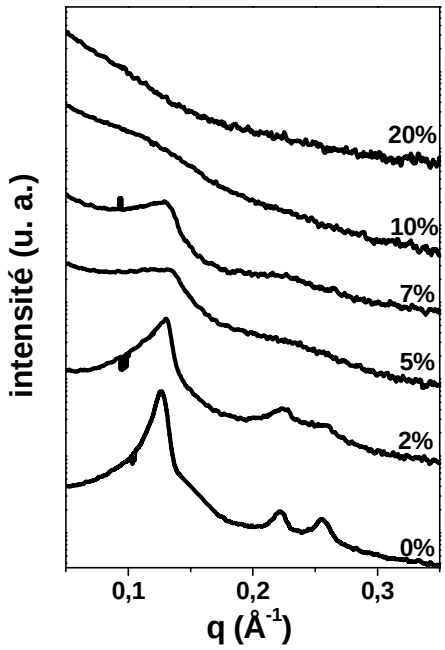


Figure 3 : *Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés selon le mécanisme LCT en fonction du taux de titane r*

2.2. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Les matériaux préparés selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM ont été analysés par diffraction des rayons X aux grands angles. Ces diffractogrammes sont présentés sur la **Figure 4** pour les titanosilicates préparés à pH=7. A pH=2, l'évolution est identique. Les spectres sont comparés avec un échantillon de TiO_2 pur préparé à partir d'un sol-gel standard en utilisant $Ti(Oipr)_4$ comme précurseur et placé dans un autoclave pendant 24 h à 80°C. Le diffractogramme de ce matériau présente une série de raies pour des valeurs de 2θ égales à 25,4 ; 37,8 ; 48,0 ; 54,7 ; 63,0 ; 69,0 ; 69,8 ; 75,3 ; 83,0 qui correspondent aux réflexions 101, 004, 200, 105, 204, 220, 116, 215, 224 caractéristiques de la forme anatase de TiO_2. Hormis la large bande caractéristique de la silice amorphe (2θ=23,2°), les matériaux mésoporeux purement silicatés ne présentent aucune raie aux grands angles. En revanche, les diffractogrammes des titanosilicates présentent certaines raies caractéristiques de l'anatase dont l'intensité croit au fur et à mesure que la quantité de titane incorporé augmente. Ainsi pour le matériau préparé pour r=2%, il est possible d'observer les raies 101, 004, 200 et 105 avec de très faibles intensités. Lorsque le rapport r atteint 5%, le diffractogramme de l'échantillon présente les mêmes raies que l'anatase et ensuite l'intensité de ces raies augmente avec r. On note que l'ensemble de ces échantillons ne présente aucune raie caractéristique d'autres formes cristallographiques de TiO_2. La formation de TiO_2 anatase est un point important car seule cette structure présente une activité photocatalytique élevée. En

effet, l'anatase est la phase la plus photoactive, la vitesse de recombinaison des paires électron-trou étant plus faible que dans la phase rutile.

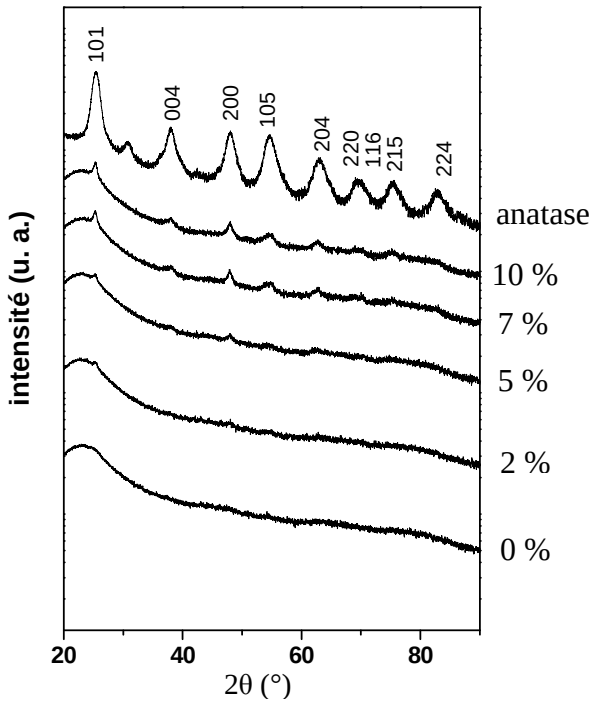


Figure 4 : *Diffractogrammes de rayons X aux grands angles pour les matériaux préparés selon le mécanisme CTM en fonction du taux de titane r*

2.3. Discussion

La préparation de matériaux organisés est possible dans le cas de silice pure mais l'incorporation de titane dans la matrice silicatée conduit de manière générale à une perte d'organisation des mésopores des matériaux. Ces phénomènes sont reliés d'une part aux mécanismes gouvernant le procédé sol-gel et d'autre part à la réactivité des précurseurs de silice et de titane. En effet, la réactivité des précurseurs inorganiques peut être reliée à la capacité du métal à augmenter son nombre de coordination, cette capacité peut être estimée par le facteur N-Z qui correspond au degré d'insaturation du métal (ou N est le nombre de coordination maximum et Z le degré d'oxydation du métal)[9]. Ce facteur est de 0 pour le TMOS et vaut 2 pour le $Ti(Oipr)_4$. Par conséquent, la réactivité de $Ti(Oipr)_4$ est plus importante que celle du TMOS et celui-ci précipite instantanément au contact de l'eau. Le mécanisme CTM implique que la formation de la mésophase hybride par polymérisation du précurseur hydrolysé est liée à l'existence d'interactions entre le précurseur et les têtes polaires du tensioactif par liaisons hydrogène. La formation de matériaux organisés selon le mécanisme LCT se fait également par l'intermédiaire d'une mésophase hybride à partir de la

matrice cristal liquide qui se reforme après évaporation des alcools libérés lors de l'hydrolyse des précurseurs inorganiques, leur teneur étant suffisante pour détruire la phase hexagonale. Ainsi, lorsque la réactivité du précurseur est trop importante, les interactions conduisant à la formation de la mésophase hybride organisée ne peuvent pas s'établir. Par conséquent, les matériaux préparés selon CTM ou LCT avec $Ti(Oipr)_4$ conduisent exclusivement à la formation de matériaux non structurés puisque la polymérisation de $Ti(Oipr)_4$ est instantanée et anarchique et ne peut donc pas se faire autour des micelles de tensioactif ou des cristaux liquides. Pour les mêmes raisons, la préparation de titanosilicates selon ces méthodes ne peut pas conduire à la polymérisation mutuelle des espèces minérales. La réactivité différenciée des précurseurs entraîne rapidement la formation de clusters de TiO_2 sous forme anatase. La formation de la mésophase hybride de silice, plus lente, est donc perturbée par la concentration croissante de clusters de TiO_2 dans le mélange. Ainsi, en utilisant le mécanisme CTM à pH=2, il est possible de conserver une matrice silicatée organisée jusqu'à r=5%. Cependant, la qualité de l'organisation décroît, comme le montre la diminution importante de l'intensité des raies secondaires des spectres obtenus par diffraction des rayons X aux petits angles. A partir de r=10%, les matériaux ne sont plus structurés. Ceci implique que les clusters de TiO_2 perturbent l'auto-assemblage et le phénomène est encore plus marqué lorsque les matériaux sont préparés à pH=7. Néanmoins, il est possible d'incorporer du titane en plus grande quantité en conservant un arrangement des canaux si le mécanisme LCT est utilisé. La structure hexagonale des matériaux est conservée jusqu'à r=7%. L'utilisation de systèmes pré-organisés, tels que les cristaux liquides, semble conduire à la formation d'une mésophase plus résistante vis-à-vis des clusters de TiO_2. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature. Par exemple, Wu *et al.* ont préparé des Ti-SBA-15 par synthèse hydrothermale. Leurs travaux montrent que la structure hexagonale est endommagée dès que le rapport Ti/Si atteint 0,1 (r=11%). La perte de l'organisation est attribuée à l'augmentation de la teneur en titane qui perturbe la formation de la mésophase hybride[112].

Les matériaux préparés à pH=2, qui correspond au point isoélectrique de la silice, présentent une meilleure structuration que les matériaux préparés à pH=7. A la différence de réactivité des précurseurs, s'ajoute l'effet direct du pH. Au point isoélectrique de la silice, la cinétique d'hydrolyse est rapide et le temps de gélification est long. Par conséquent, le TMOS est rapidement hydrolysé sous forme de $Si(OH)_4$ et la condensation peut s'effectuer progressivement autour des micelles de $R^F{}_8(EO)_9$[104, 109]. Ces conditions sont optimales pour engendrer la formation de mésostructures silicatées organisées. En revanche, à pH=7, le phénomène est inversé, la cinétique d'hydrolyse est lente et le temps de condensation plus

faible. La structure hexagonale est alors perdue dès que le titane est ajouté. La faible quantité de matériau récupéré après extraction pour r=10% semble indiquer que la polymérisation de la silice n'est pas complète.

3. Caractérisation texturale par analyse d'adsorption-désorption d'azote

Les titanosilicates ont été analysés par adsorption-désorption d'azote. Les isothermes des matériaux préparés pour r=0, 2, 5, 7 et 10% sont de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux, quel que soit le mécanisme utilisé **(Figure 5** et **Figure 6**). Cependant, le saut de condensation capillaire est moins marqué lorsque la teneur en titane augmente. Le diamètre des pores des matériaux est par conséquent moins homogène. Les distributions du diamètre des pores, obtenues selon la méthode BJH (**Figure 7** et **Figure 8**), s'élargissent avec r et confirment donc ces observations. Quelle que soit la valeur de r, les distributions sont centrées autour de 3,5 nm lorsque le CTM est utilisé et autour de 3,0 nm dans le cas du LCT.

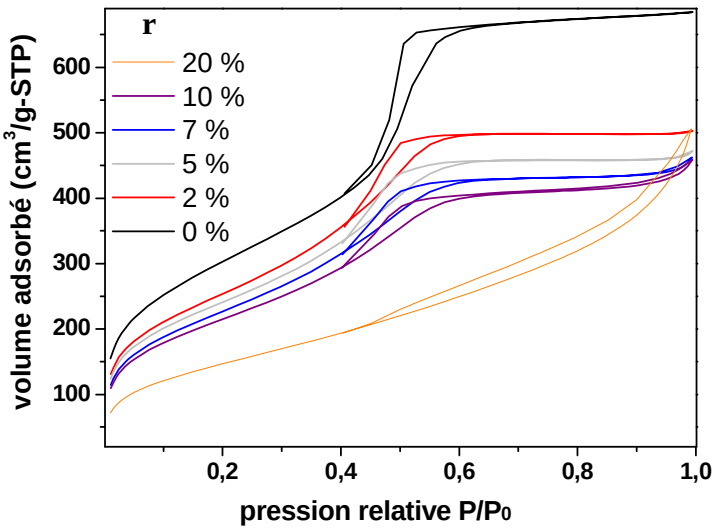


Figure 5 : *Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des titanosilicates préparés selon le mécanisme CTM en fonction du taux de titane r*

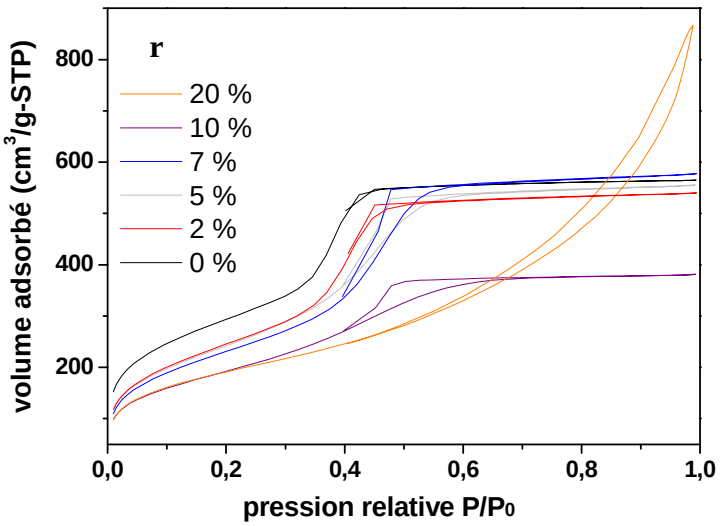


Figure 6 : *Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des titanosilicates préparés selon le mécanisme LCT en fonction du taux de titane r*

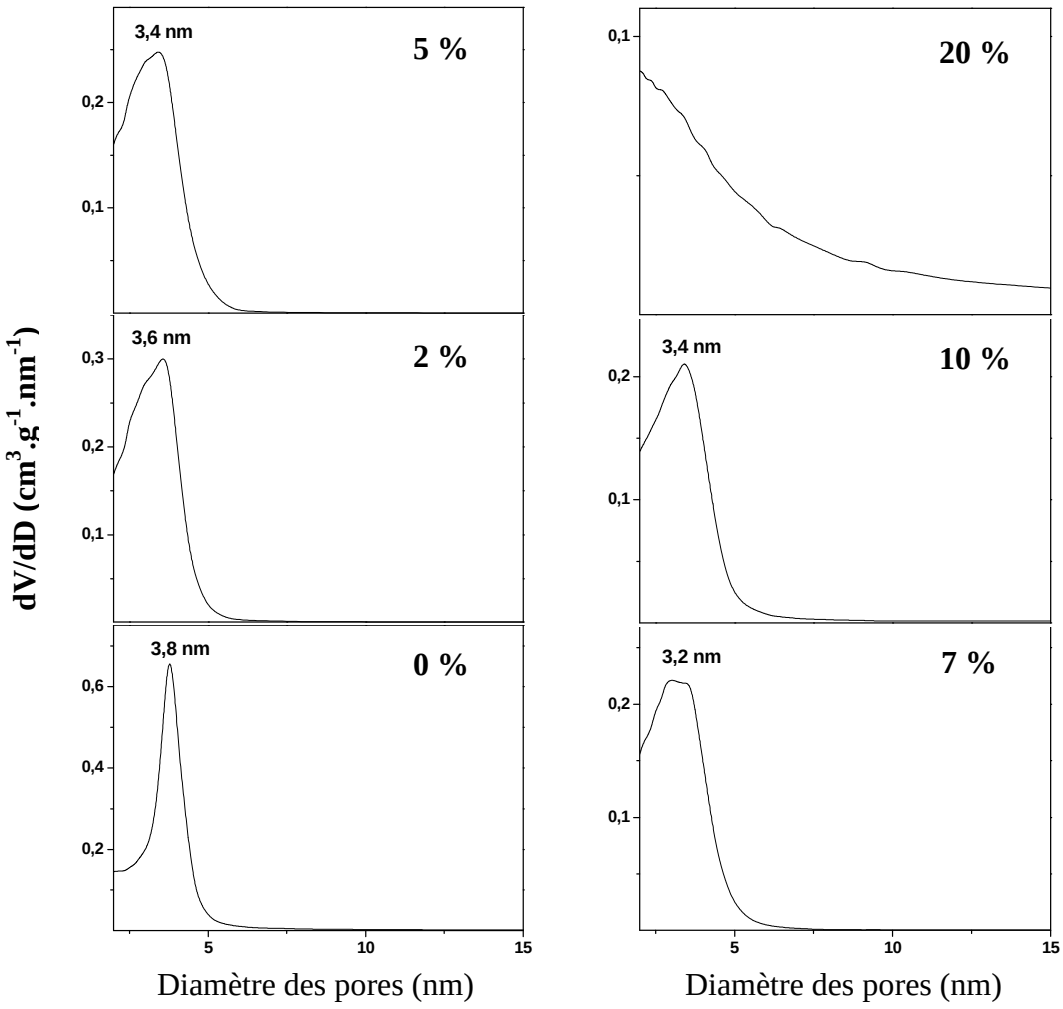


Figure 7 : *Evolution du diamètre des pores des titanosilicates préparés selon le mécanisme CTM en fonction du taux de titane r*

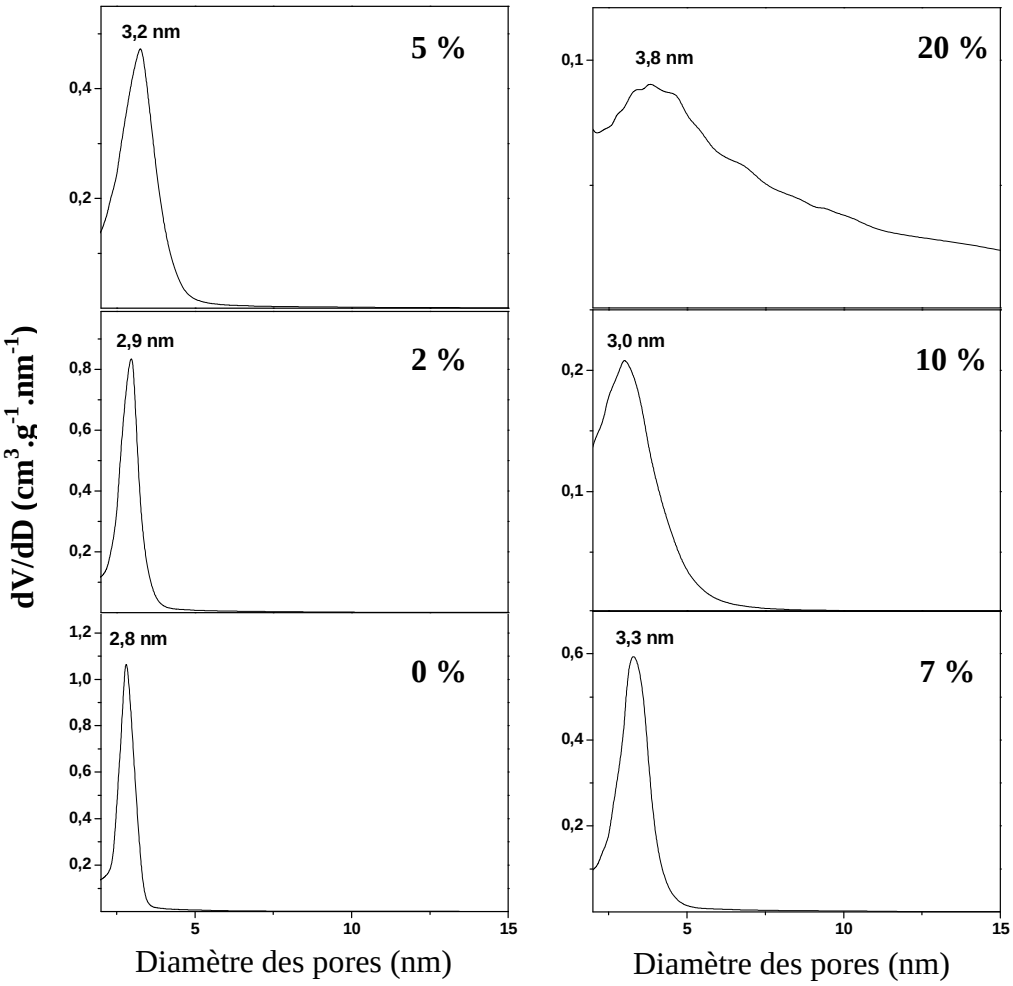


Figure 8 : *Evolution du diamètre des pores des titanosilicates préparés selon le mécanisme LCT en fonction du taux de titane r*

Quel que soit le mécanisme utilisé, l'isotherme du matériau préparé avec r=20% est de type II. En effet, le palier de saturation n'est jamais atteint, ce qui peut être attribué à la condensation d'azote entre les particules de TiO_2. Le matériau préparé selon le mécanisme LCT présente également un diamètre de pore autour de 3,8 nm, correspondant donc au domaine mésoporeux, mais la distribution du diamètre est très large.

L'évolution des surfaces spécifiques des titanosilicates synthétisés en utilisant le mécanisme CTM est présentée sur la **Figure 9**. La surface spécifique diminue linéairement avec r, de 1050 $m^2.g^{-1}$ pour le matériau à base de silice pure à 550 $m^2.g^{-1}$ pour le matériau obtenu avec r=20%. En revanche, l'évolution de la surface spécifique des matériaux préparés à partir de cristaux liquides est différente. Celle-ci diminue linéairement de 1100 $m^2.g^{-1}$ à 700 $m^2.g^{-1}$ lorsque que la teneur en titane incorporé varie de 0 à 10%, puis pour des concentrations en titane comprises entre 10 et 20%, un palier est observé (**Figure 10**).

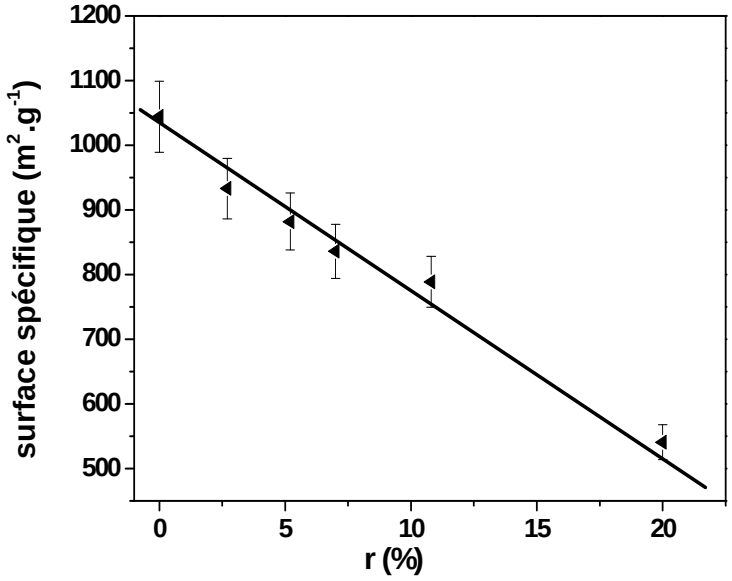


Figure 9 : *Evolution de la surface spécifique des matériaux préparés en utilisant le mécanisme CTM en fonction de r*

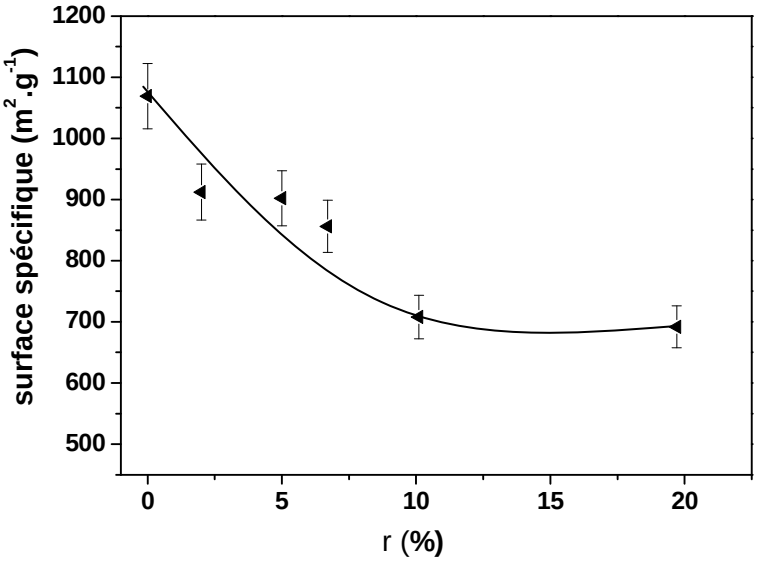


Figure 10 : *Evolution de la surface spécifique des matériaux préparés en utilisant le mécanisme LCT en fonction de r*

Cette diminution de surface spécifique peut être expliquée si on considère à la fois la perte d'organisation des matériaux et la densité du TiO_2. En effet, la densité de TiO_2 est environ deux fois plus importante que celle de la silice. Par conséquent, les matériaux préparés à partir de TiO_2 présentent toujours des surfaces spécifiques plus faibles que ceux à base de silice. L'augmentation de la teneur en titane dans les titanosilicates se traduit donc par une diminution de la surface spécifique. Cette diminution est toutefois atténuée lorsque les matériaux sont élaborés en utilisant le mécanisme LCT, probablement grâce à une meilleure structuration des matériaux.

4. Localisation du Titane

Afin de déterminer la localisation du titane, les titanosilicates, préparés selon les deux mécanismes, ont été analysés par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier et par spectrophotométrie de photons X (XPS).

4.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier

Les spectres des matériaux préparés avec r=2 et 10% ont été comparés aux spectres de SiO_2 et TiO_2 purs. Les spectres IR ont été enregistrés dans la région comprise entre 900 et 5000 cm^{-1} après élimination de l'eau adsorbée par dégazage. L'absorption de l'eau autour de 3400 cm^{-1} est intense et gêne la détection de bandes caractéristiques. La **Figure 11** et la **Figure 12** présentent l'évolution du spectre IR des titanosilicates préparés respectivement selon les mécanismes CTM et LCT.

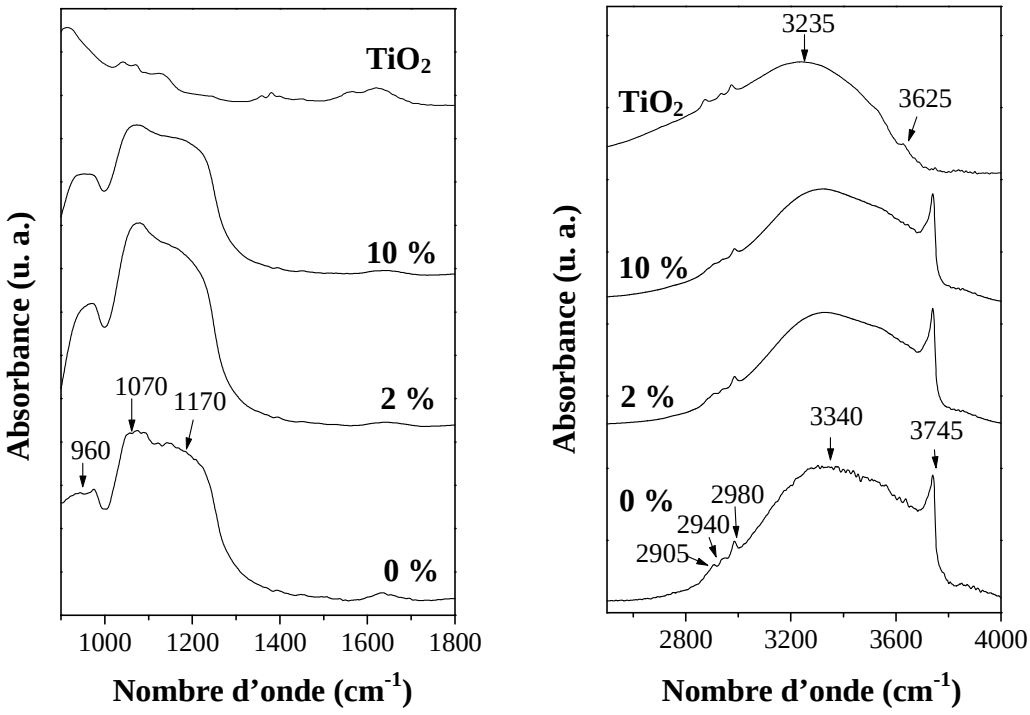


Figure 11 : *Spectres IR des titanosilicates préparés selon le mécanisme CTM en fonction du taux de titane r*

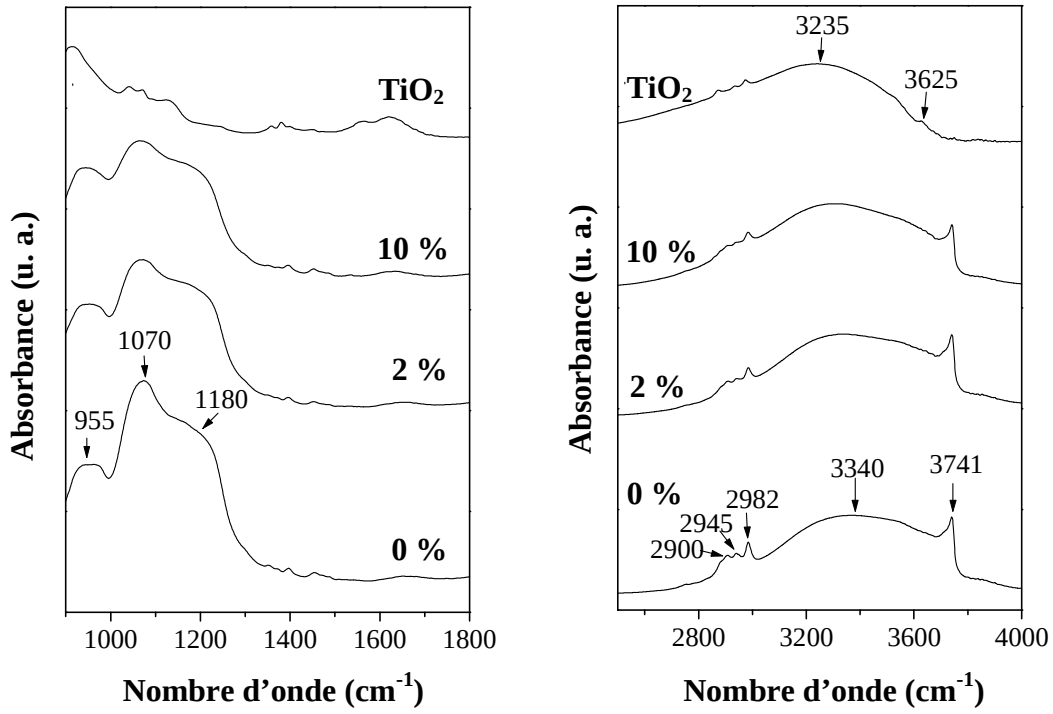


Figure 12 : *Spectres IR des titanosilicates préparés selon le mécanisme LCT en fonction du taux de titane r*

Le spectre IR de la silice pure, pour r=0%, présente une bande intense à 3745 cm^{-1} caractéristique des silanols libres et une bande large pour des nombres d'ondes inférieurs à 3700 cm^{-1} attribuée aux groupements OH liés. Les faibles bandes à 2980, 2940 et 2905 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation des liaisons C-H du tensioactif qui n'a pas été totalement éliminé par l'étape de lavage à l'éthanol. Cependant, aucune bande correspondant aux liaisons C-F n'est détectée. La quantité de tensioactif restante dans l'échantillon après extraction est donc très faible. Les bandes caractéristiques de la silice sont détectées pour des nombres d'ondes inférieurs à 1800 cm^{-1}. La bande intense à 1075 cm^{-1} et l'épaulement à 1175 cm^{-1} sont caractéristiques de l'élongation vibrationnelle antisymétrique des ponts siloxanes Si-O-Si. Le pic d'intensité plus faible à 960 cm^{-1} est attribué à l'élongation Si-O des silanols libres. Au contraire, le spectre de TiO_2 ne présente aucun pic caractéristique dans cette région, à l'exception de la bande à 3625 cm^{-1}, caractéristique des TiOH libres, et de la bande large à 3235 cm^{-1} attribuée aux groupements OH liés. Quel que soit le mécanisme utilisé, les spectres IR des titanosilicates sont analogues au spectre de la silice pure. Néanmoins, il semble que l'intensité relative de la bande à 960 cm^{-1} augmente avec l'ajout de titane. Cette bande est généralement attribuée à la formation de liaisons Si-O-Ti et suggère qu'une fraction de titane est incorporée dans la matrice silicatée[113, 114]. Cependant, comme elle est détectée aussi sur le

spectre de SiO_2, elle ne représente donc pas une preuve formelle de la substitution de Si^{4+} par Ti^{4+}. Par ailleurs, la diminution de l'intensité de la bande caractéristique des silanols libres à 3745 cm^{-1}, quand r varie de 0 à 10%, est plus marquée lorsque les matériaux sont élaborés selon le mécanisme LCT. Ceci plaide en faveur d'une substitution plus importante de Si^{4+} par Ti^{4+} lorsque le mécanisme LCT est utilisé. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures en XPS.

4.2. Analyse par spectrophotométrie de photons X

Des mesures XPS ont été réalisées afin de déterminer la localisation du titane et d'évaluer leur composition en surface. En effet, l'analyse en XPS permet de caractériser la surface des matériaux sur l'épaisseur de quelques nanomètres. Les spectres de photoélectrons X ont été enregistrés sur les titanosilicates préparés selon les deux mécanismes.

La **Figure 13** présente les spectres XPS des niveaux de cœur Ti_{2p} et O_{1s} des matériaux préparés selon le mécanisme CTM. Dû au couplage spin-orbite, le niveau Ti2p est composé de deux doublets $Ti_{(2p1/2)}$ et $Ti_{(2p3/2)}$ séparés de 5,75 eV. La position des doublets $Ti_{(2p1/2)}$ (458,5 eV) et $Ti_{(2p3/2)}$ (464,3 eV) des titanosilicates est similaire à celle de l'anatase prise comme référence et cela quel que soit r. Le spectre XPS du niveau O_{1s} met en évidence deux pics à 533,1 et 529,6 eV qui caractérisent respectivement la présence d'oxygène dans un environnement SiO_2[68] et TiO_2[115]. Les titanosilicates préparés sont majoritairement composés de SiO_2 et le pic à 533,1 eV est intense. L'intensité du pic à 529,6 eV augmente avec la teneur en titane incorporé. Ces résultats sont en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles. En effet, l'ajout de titane conduit à la formation d'anatase, dont la concentration en surface augmente avec r.

Les analyses XPS des titanosilicates préparés selon le mécanisme LCT montrent un comportement différent. La bande caractéristique du niveau Ti_{2p} se dédouble. En effet, deux pics à 459,6 et 458,5 eV sont clairement observés sur la **Figure 14**. Le premier pic caractérise la formation d'anatase. L'apparition d'un deuxième pic du niveau de cœur $Ti_{(2p3/2)}$, décalé d'1 eV, est associée à une différence de coordination du titane. Dans les matériaux mixtes TiO_2/SiO_2, le déplacement du pic $Ti_{(2p3/2)}$, vers les plus hautes énergies, est généralement attribué à la substitution d'un atome de silicium par un atome de titane[116-118]. De plus, l'analyse XPS met uniquement en évidence la présence d'oxygène dans un environnement SiO_2. Par comparaison avec les spectres XPS des titanosilicates élaborés selon le mécanisme

CTM, la formation de TiO_2 de structure anatase est réduite si le mécanisme LCT est utilisé. Ces résultats suggèrent que les ions Ti^{4+} sont dispersés dans la matrice silicatée dans un environnement tétraédrique. Par conséquent, la diminution du nombre de coordination du titane et la formation de liaisons Ti-O plus courtes entraînent à la fois une augmentation des potentiels interatomiques et de l'énergie de liaison. L'analyse XPS confirme donc la substitution de Si^{4+} par Ti^{4+} qui avait été suggérée par l'examen des spectres infrarouge. Il faut néanmoins noter le comportement particulier de l'échantillon préparé pour r=5%. Pour ce dernier, le pic à 458,5 eV (anatase) a quasiment disparu et il semble que la majorité du titane ajouté s'est substitué au silicium.

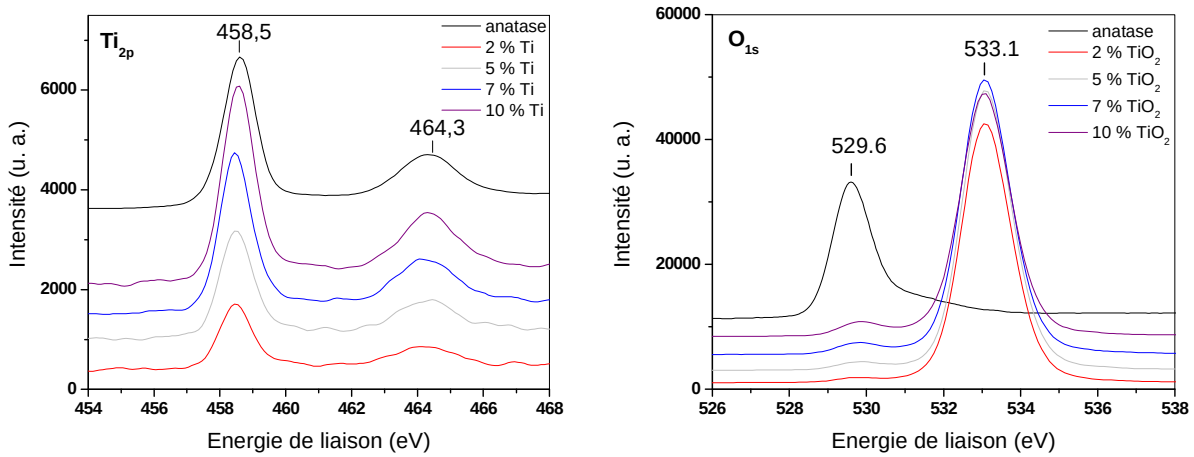


Figure 13 : *Evolution des niveaux de cœur Ti_{2p} et O_{1s} des titanosilicates préparés selon le mécanisme CTM en fonction du taux de titane r*

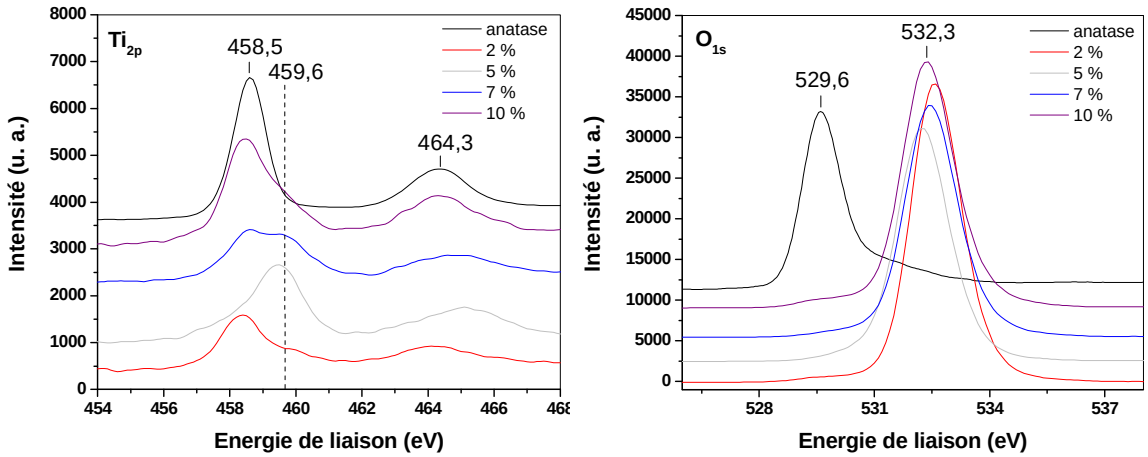


Figure 14 : *Evolution des niveaux de cœur Ti_{2p} et O_{1s} des titanosilicates préparés selon le mécanisme LCT en fonction du taux de titane r*

L'XPS a également été utilisé pour déterminer la concentration surfacique en titane des échantillons. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau II**. Quel que soit le mécanisme

utilisé pour préparer les titanosilicates, lorsque la valeur de r augmente, le rapport Ti/Si augmente également, à l'exception du matériau préparé avec r=5% selon le mécanisme LCT. De manière générale, la teneur de titane en surface est légèrement supérieure pour les titanosilicates préparés à partir du mécanisme CTM, comme le montre l'évolution du rapport Ti/Si.

Tableau II : Concentration surfacique en titane déterminée par XPS dans les titanosilicates

matériau	CTM		LCT	
r (%)	%Ti	Ti/Si	%Ti	Ti/Si
2	0,44	0,019	0,44	0,018
5	0,68	0,027	0,82	0,035
7	0,94	0,04	0,69	0,029
10	1,24	0,059	0,99	0,042

5. Caractérisation de la structure cristalline de TiO_2

5.1. Spectroscopie Raman

Les titanosilicates préparés selon les deux mécanismes ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Cette technique est particulièrement sensible à la détection des phases cristallines de TiO_2. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation d'anatase dont la maille est tétragonale et appartient au groupe d'espace $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). La maille primitive de l'anatase est composée de deux groupements TiO_2. Ainsi au total 15 modes optiques sont dénombrables (3N-3), puisque le nombre d'atomes dans la maille N vaut 6. La théorie des groupes donne, pour les modes de vibrations optiques de l'anatase, la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3_{Eg} + 2E_u$$

Les modes A_{1g}, B_{1g} et E_g sont actifs en Raman, tandis que les modes A_{2u} et E_u sont actifs en infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en Raman et en infrarouge. Par conséquent, 6 modes de vibrations sont permis en spectroscopie Raman, dont les déplacements sont indiqués dans le **Tableau III**.

Tableau III : Déplacement Raman des modes de vibration de TiO_2 anatase

Mode	Déplacement Raman (cm^{-1})
$E_{g(1)}$	143
$E_{g(2)}$	197
B_{1g}	399
A_{1g}	514
B_{1g}	514
$E_{g(3)}$	639

Les spectres Raman des matériaux préparés selon le mécanisme CTM sont présentés sur la **Figure 15**. Le spectre Raman de la silice pure présente une bande large à 490 cm^{-1}, caractéristique des liaisons Si-O-Si et une raie à 980 cm^{-1} correspondant aux silanols en surface du matériau. Les bandes caractéristiques de vibration de l'anatase $E_{g(1)}$ (150 cm^{-1}), B_{1g} (399 cm^{-1}) et $E_{g(3)}$ (639 cm^{-1}) sont présentes et leur intensité est de plus en plus importante lorsque r augmente. Aux côtés de la bande large à 480 cm^{-1}, caractéristique de la silice, les modes de vibration A_{1g} et le deuxième mode B_{1g} de l'anatase situés à 514 cm^{-1} apparaissent progressivement lorsque r augmente. Au contraire, l'intensité de la bande à 980 cm^{-1}, attribuée aux silanols, diminue lorsque r augmente.

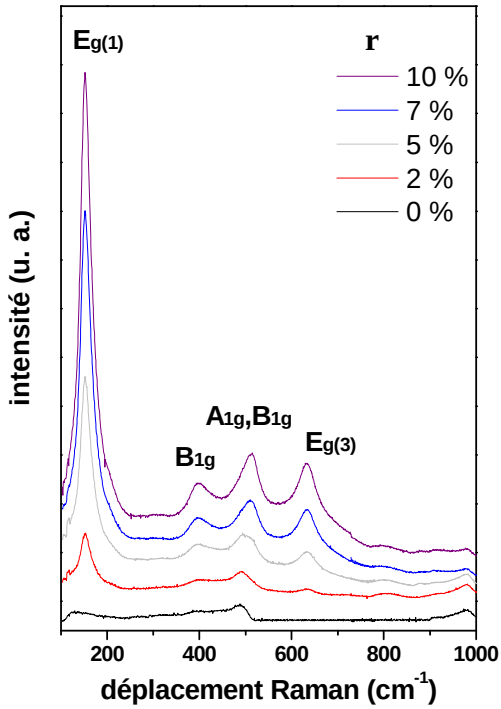


Figure 15 : *Spectres Raman des matériaux préparés selon le mécanisme CTM en fonction de r*

Les spectres Raman des titanosilicates préparés selon le mécanisme transcriptif LCT présentent quasiment la même évolution (**Figure 16**). On retrouve toutes les raies caractéristiques de l'anatase à partir de r=5%. Néanmoins, l'intensité des raies de l'anatase est plus faible que dans le cas des matériaux préparés selon le mécanisme CTM, à l'exception de la raie caractéristique des silanols à 980 cm^{-1}, qui diminue moins fortement quand r augmente. La diminution de l'intensité de cette bande (980 cm^{-1}) suggère que la concentration de TiO_2 en surface augmente aux dépends des silanols. Dans le cas des matériaux préparés selon le mécanisme LCT, l'intensité de cette bande varie peu, car la proportion de TiO_2 en surface du matériau est plus faible. De plus, les bandes caractéristiques de l'anatase sont plus intenses sur les spectres des matériaux préparés selon le mécanisme CTM. La formation d'anatase est donc favorisée dans ce dernier cas. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par XPS. L'analyse Raman montre en effet que dans les titanosilicates préparés avec r=2%, peu d'anatase est formée. En effet, le titane incorporé se substitue au silicium et adopte une conformation tétraédrique. Lorsque la teneur en titane augmente, des clusters de TiO_2 anatase, dans lesquels le titane adopte une conformation octaédrique, apparaissent. La proportion d'anatase formée est plus importante lorsque les matériaux sont préparés selon le mécanisme CTM et la concentration de TiO_2 en surface semble également plus importante. Ces résultats indiquent qu'un environnement tétraédrique du titane est favorisé avec le mécanisme LCT.

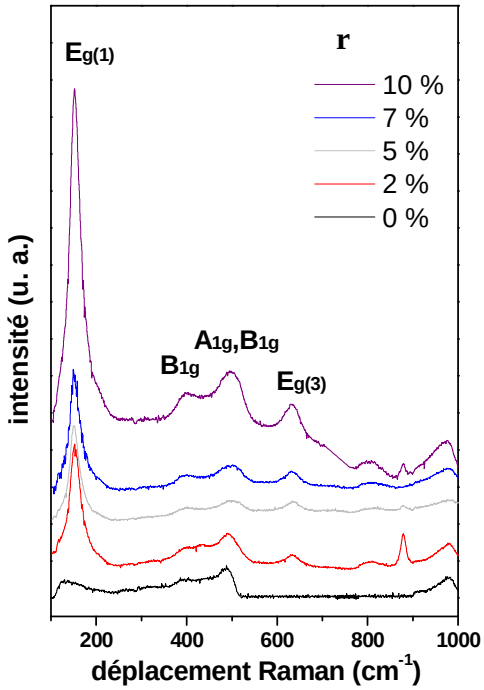


Figure 16 : *Spectres Raman des matériaux préparés selon le mécanisme LCT en fonction du taux de titane r*

5.2. Evaluation de la taille des particules d'anatase

A partir des spectres Raman, différentes méthodes peuvent être employées pour déterminer la taille des cristallites d'anatase. La largeur de la bande $E_{g(1)}$ située à 143 cm^{-1} pour l'anatase pure peut être corrélée à la taille des cristallites. La courbe représentée sur la **Figure 17**, tirée des travaux de Swamy *et al.*, montre que la taille des cristallites diminue lorsque la largeur à mi hauteur de cette bande augmente[119]. Pour nos échantillons, quel que soit le mécanisme utilisé, la largeur à mi hauteur de la bande $E_{g(1)}$ est quasi-constante autour de 35 cm^{-1}, indiquant d'après la **Figure 17B** que la taille des cristallites est d'environ 6-7 nm.

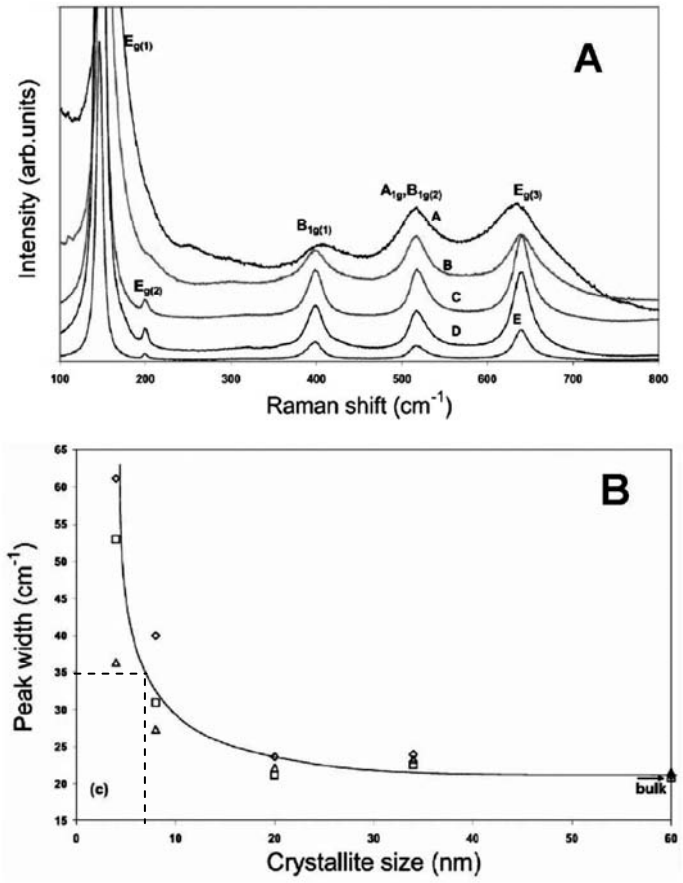


Figure 17 : *A : Spectres Raman d'anatase avec différentes tailles de cristallites 4 nm (A), 8 nm (B), 20 nm (C), 34 nm (D), (E) « bulk » et B : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la largeur à mi hauteur de la bande E_{g1} d'après* [119]

Le déplacement Raman de la bande $E_{g(1)}$ peut également être utilisé pour estimer la taille des cristallites. Les travaux réalisés par Kelly *et al.* ont montré que le déplacement de la bande Raman $E_{g(1)}$ vers les plus grands nombres d'ondes est corrélé avec une diminution de la taille des cristaux d'anatase[120]. Ce mode apparaît à 143 cm^{-1} pour l'anatase « bulk » et dans

le cas des titanosilicates préparés dans ce travail, celui-ci apparaît à 151 cm^{-1}. D'après la courbe de corrélation présentée sur la **Figure 18**, la taille des cristallites est de 6 nm. L'analyse Raman met donc en évidence la formation de TiO_2 anatase nanocristallin.

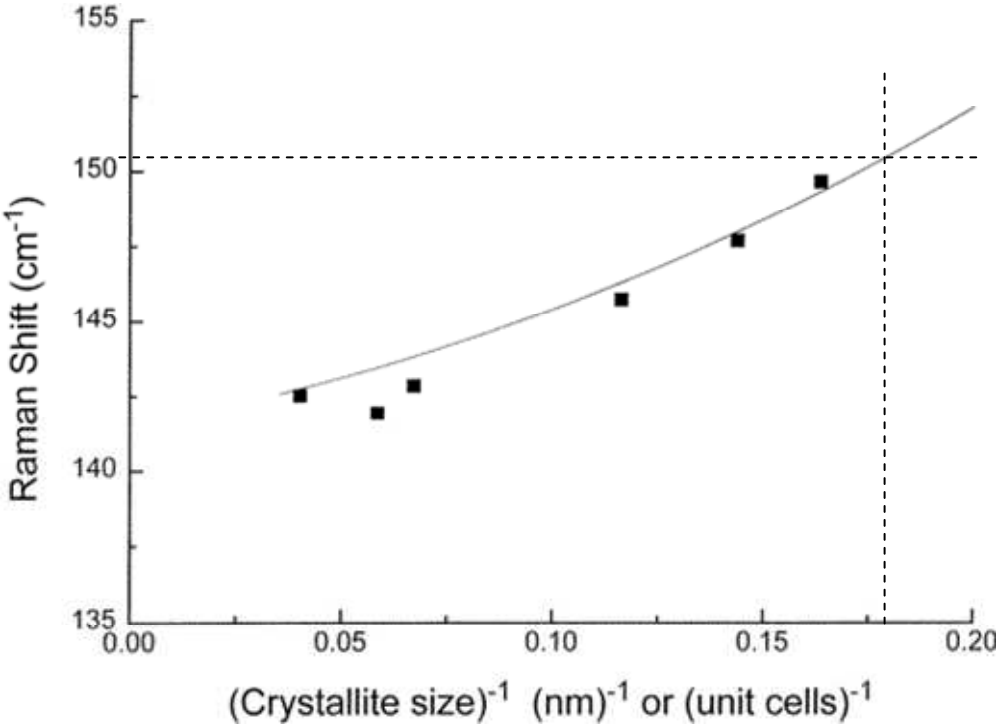


Figure 18 : *Corrélation entre la position de la bande E_{g1} et la taille des cristallites de TiO_2 d'après*[120]

5.3. Spectroscopie UV-Visible

Afin de calculer la valeur de la bande d'énergie interdite (gap) des titanosilicates préparés selon les deux mécanismes, des mesures de réflectance diffuse ont été réalisées par spectroscopie UV-visible. En effet, une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques consiste à utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement.

$$\alpha = \frac{1-R^2}{2R}$$

où R est la réflectance

Ces relations sont les suivantes :

Pour une transition directe : $\alpha \propto \frac{1}{h\upsilon} \cdot \left(h\upsilon - E_g\right)^2$ si $h\upsilon > E_g$

Pour une transition indirecte : $\alpha \propto \frac{1}{h\upsilon} \cdot \left(h\upsilon - E_g\right)^{1/2}$ si $h\upsilon > E_g$

où h est la constante de Planck ($6{,}62.10^{-34}$ J.s), E_g est l'énergie de la bande interdite (eV), et ν la fréquence du rayonnement lumineux (s^{-1})

TiO_2 est un semi conducteur à gap indirect et par conséquent, le tracé de la courbe $(\alpha.h\nu)^{1/2}$ en fonction de hν permet par extrapolation d'obtenir la valeur du gap. La détermination du coefficient d'absorption α est réalisée selon différentes méthodes, en fonction du type de matériau étudié. Dans le cas de poudres, les travaux de Kubelka et Munk démontrent que le coefficient d'absorption K peut être relié au coefficient de diffusion S[121, 122]. Cette technique permet de s'affranchir des phénomènes de diffusion liés à l'indice de réfraction élevé de TiO_2 (2,55 pour l'anatase à 590 nm).

$$\frac{K}{S} \propto \frac{1-R^2}{2R}$$

K est donc proportionnel à α et le tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de hν permet d'évaluer la valeur de l'énergie des transitions indirectes. Dans le cas de l'anatase pure, qui présente une absorption à 384 nm, le gap vaut 3,23 eV.

Les spectres de réflectance sont présentés **Figure 19** et **Figure 20**. Pour les matériaux préparés selon le mécanisme CTM, l'absorption A=-log(R) a lieu aux même longueurs d'onde, dans un domaine compris entre 230 et 310 nm. Au contraire, pour les matériaux préparés à partir du mécanisme LCT, la bande d'absorption s'élargit vers les longueurs d'ondes plus élevées au fur et à mesure que la teneur en titane augmente. Une absorption à 230 nm a déjà été observée dans le cas de zéolithes de type TS-1. Dans ces matériaux, les ions Ti^{4+} sont dispersés dans la matrice silicatée et occupent des sites tétraédriques. L'absorption à 230 nm est assignée au transfert de charge entre les ligands oxygène et l'ion Ti^{4+} central dans une conformation tétraédrique[123]. Une absorption, pour des longueurs d'onde proches de 300 nm, a déjà été observée pour des matériaux mixtes TiO_2/SiO_2 au sein desquels des nanoparticules d'anatase sont dispersés dans la silice[68, 124]. Ces résultats suggèrent que, quel que soit le mécanisme employé, une fraction de Ti^{4+} se substitue toujours au silicium et occupe des sites tétraédriques, tandis que l'autre fraction forme des nanoparticules d'anatase. Cependant, lorsque les titanosilicates sont préparés en utilisant le mécanisme LCT, la part de titane substitué semble plus importante. Ainsi, lorsque r augmente, la formation d'anatase engendre un déplacement de la bande d'absorption vers les longueurs d'ondes plus élevées.

Les courbes représentant la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de E sont données **Figure 19** et **Figure 20** pour les titanosilicates préparés respectivement selon le mécanisme CTM et LCT. Lorsque les matériaux sont préparés selon le mécanisme CTM, le gap varie peu avec l'incorporation de titane, tandis que selon le mécanisme LCT, le gap est déplacé vers les plus faibles énergies de 3,24 à 3,10 eV quand r varie de 2 à 10%.

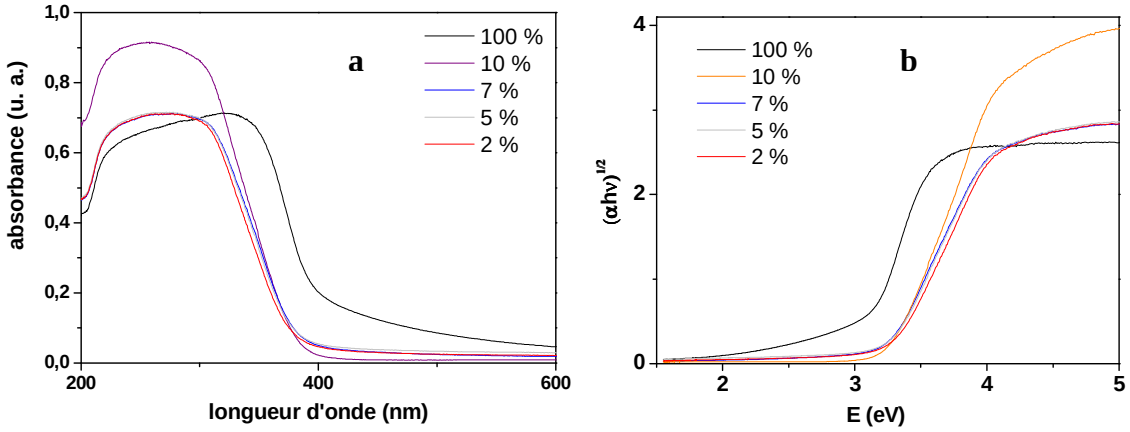


Figure 19 : *Evolution du spectre UV (a) et du gap (b) pour les titanosilicates préparés en utilisant le mécanisme CTM en fonction du taux de titane r*

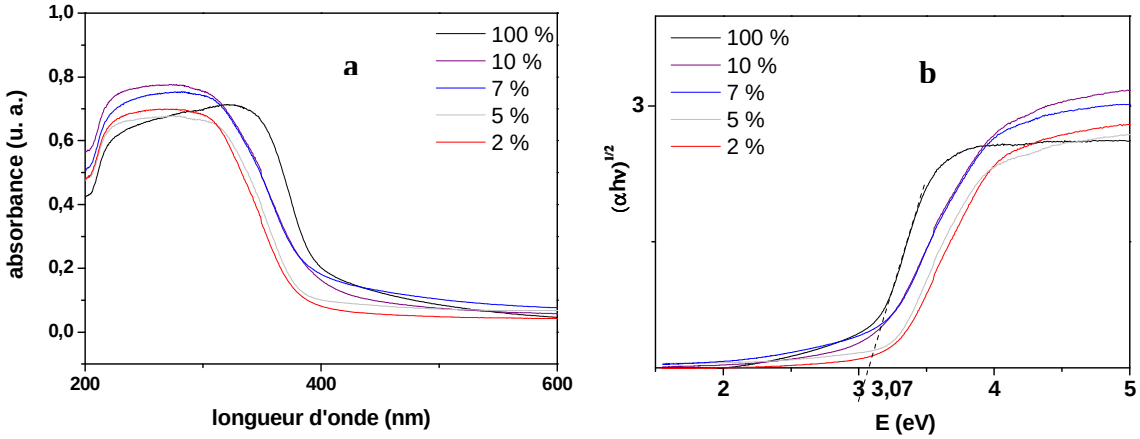


Figure 20 : *Evolution du spectre UV (a) et du gap (b) pour les titanosilicates préparés en utilisant le mécanisme LCT en fonction du taux de titane r*

6. Activité photocatalytique

L'activité photocatalytique des matériaux préparés selon les deux mécanismes a été testée en utilisant la réaction de photodégradation du méthylorange. Le méthylorange est une molécule composée de deux cycles aromatiques liés entre eux par une double liaison N=N. Ce système à liaisons π conjuguées, appelé chromophore, est responsable de la coloration de la molécule (**Figure 21**). Afin de réaliser ces tests, 50 mg de matériaux sont placés dans une cuve contenant 100 mL d'une solution aqueuse à 15 $mg.L^{-1}$ de méthylorange. La solution est mise sous agitation magnétique et irradiée à l'aide d'une lampe UV. Les échantillons sont

ensuite prélevés régulièrement, filtrés et analysés par spectroscopie UV-visible. Les échantillons préparés selon les mécanismes LCT et CTM avec une valeur de r de 5 et 10% ont été testés et comparés à un échantillon d'anatase préparé par sol-gel sans tensioactif puis traité dans un autoclave pendant 24 h à 80°C.

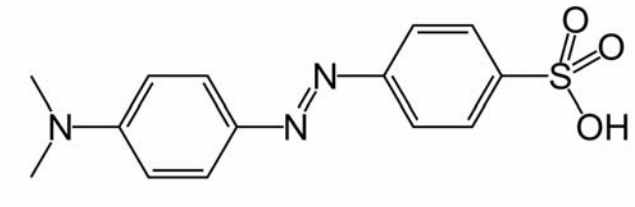


Figure 21 : *Structure du méthylorange*

Le spectre UV de la solution de méthylorange (t=0) présente deux bandes d'absorption à 270 nm et 465 nm. Celles-ci sont attribuées respectivement aux cycles aromatiques et à la double liaison N=N[125]. Afin d'estimer l'activité photocatalytique, nous avons déterminé la variation de l'intensité de la bande à 465 nm en fonction du temps. Les résultats obtenus par spectroscopie UV montrent que, quel que soit le titanosilicate considéré, la quantité de méthylorange dégradée augmente avec le temps d'irradiation (**Figure 22** et **Figure 23**).

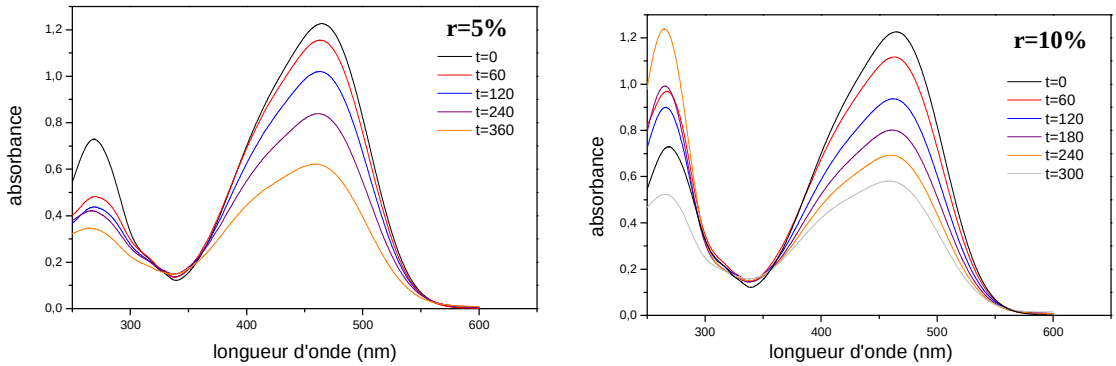


Figure 22 : *Evolution de l'absorbance de la bande à 465 nm en fonction du temps pour les matériaux préparés selon le CTM*

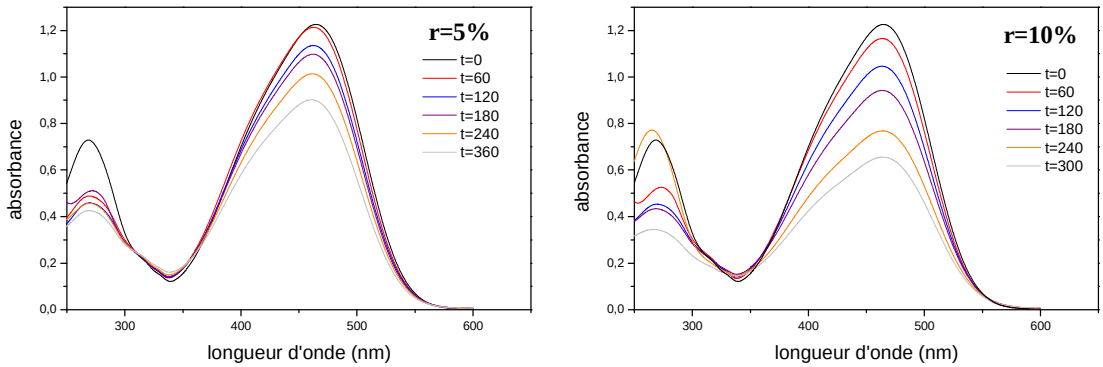


Figure 23 : *Evolution de l'absorbance de la bande à 465 nm en fonction du temps pour les matériaux préparés selon le LCT*

L'évolution du pourcentage de méthylorange dégradé (A/A_0) en fonction du temps, pour les titanosilicates et l'échantillon d'anatase, est présentée sur la **Figure 24**. Il apparaît que la quantité de méthylorange dégradée à un temps t est plus importante lorsque les matériaux sont préparés selon le mécanisme CTM. Par conséquent, les matériaux préparés selon ce mécanisme sont plus photoactifs que les matériaux préparés selon LCT. Cette différence peut être expliquée par la présence d'une concentration plus importante de TiO_2 en surface du matériau lorsque le mécanisme CTM est utilisé (cf. analyses XPS et Raman). La photocatalyse est un mécanisme surfacique et une plus grande densité de TiO_2 en surface favorise les interactions TiO_2/composés organiques. Au contraire, la teneur en titane au niveau du cœur du matériau est plus importante lorsque celui-ci est obtenu *via* le mécanisme LCT, lequel favorise la formation de Ti^{4+} dans un environnement tétraédrique. Les ions Ti^{4+} ne participent pas à la réaction photocatalytique.

Le matériau TiO_2 anatase pur préparé sans tensioactif avec traitement hydrothermal présente une activité supérieure à celle des titanosilicates. En effet, 87% du méthylorange présent dans la solution est dégradé en 240 min. Cependant, si la quantité de méthylorange dégradée est rapportée au pourcentage de titane présent dans l'échantillon, les titanosilicates présentent une meilleure activité. Par exemple, avec le titanosilicate préparé pour r=10% en utilisant le mécanisme CTM, 46% de la solution de méthylorange est dégradée en 240 min. L'activité photocatalytique du titanosilicate est donc environ deux fois inférieure à celle du matériau TiO_2 anatase mais la teneur en titane mise en jeu lors de la réaction est dix fois plus faible.

Deux explications peuvent être données pour comprendre cette différence d'activité. La première est liée à la formation de TiO_2 nanocristallin. En effet, les cristallites d'anatase peuvent jouer le rôle de nanogénérateurs de radicaux oxydants. La taille des cristallites dans les titanosilicates a été estimée proche de 6 nm. Plus la taille des cristallites est faible, plus le nombre de générateurs de radicaux est élevé. L'efficacité de la photocatalyse étant liée aux nombres de radicaux générés, elle est donc plus importante dans le cas des titanosilicates[126].

Une seconde explication concerne la surface spécifique de ces matériaux, puisque la photocatalyse est un mécanisme surfacique[127]. En effet, pour r=10%, les titanosilicates présentent une surface spécifique de l'ordre de 800 $m^2.g^{-1}$, tandis que l'anatase préparé sans tensioactif avec traitement hydrothermal présente une surface de l'ordre de 200 $m^2.g^{-1}$. Ainsi, les matériaux ayant une plus grande surface spécifique à concentration de titane égale sont plus intéressants pour le domaine de la photocatalyse. Nous avons donc ensuite préparé des

matériaux mésoporeux organisés, à base de TiO_2 de structure anatase, présentant une surface spécifique élevée et ce travail est reporté dans le chapitre suivant.

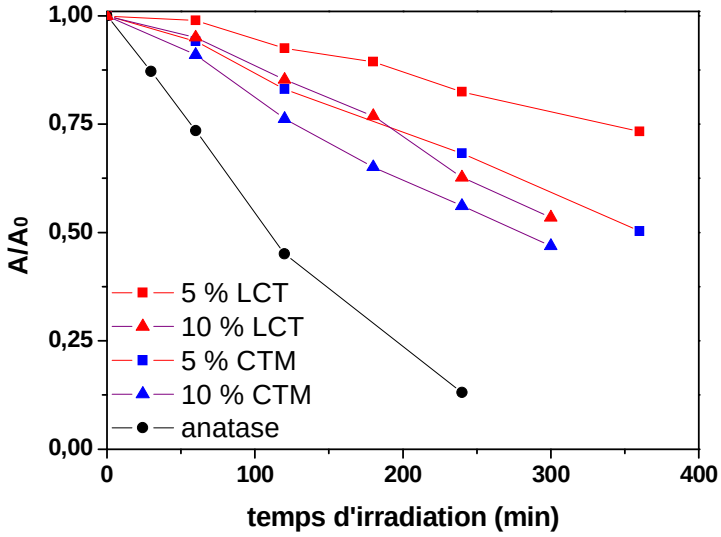


Figure 24 : *Vitesse de décomposition du méthylorange en fonction du temps d'irradiation*

7. Conclusion

Des titanosilicates ont été élaborés en utilisant les mécanismes coopératif d'auto-assemblage et transcriptif. Ils ont ensuite été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. La diffraction des rayons X aux petits angles a mis en évidence une perte de l'organisation des mésopores lorsque la teneur en titane incorporé augmente. Cependant, la structure hexagonale est conservée pour des concentrations en titane un peu plus élevées lorsque le mécanisme transcriptif est employé. Les isothermes des titanosilicates obtenues par adsorption-désorption d'azote sont de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux et les diamètres des pores sont centrés autour de 3 nm. La surface spécifique des matériaux diminue avec l'ajout de titane, mais cette diminution est moins importante pour les matériaux préparés selon le mécanisme transcriptif.

La formation de TiO_2 anatase a été mise en évidence par diffraction des rayons X aux grands angles et par spectroscopie Raman. Cependant, la localisation de l'anatase au sein des matériaux semble être dépendante du mécanisme employé. Le couplage des résultats obtenus par les analyses Raman, IR et XPS montre que, lorsque le mécanisme CTM est utilisé pour la synthèse, la formation d'anatase en surface du matériau est favorisée, tandis que l'utilisation du mécanisme LCT semble favorable à la dispersion monoatomique de Ti^{4+} dans des sites tétraédriques au sein de la matrice silicatée, les atomes de titane se substituant aux atomes de silicium. Les échantillons préparés selon le mécanisme CTM contiennent donc une plus grande fraction d'anatase. De plus, la concentration d'anatase déterminée par XPS en surface du matériau est supérieure avec les matériaux préparés selon le mécanisme CTM. Par conséquent, en référence aux travaux de la littérature, ces matériaux doivent être plus efficaces vis-à-vis de la photocatalyse, tandis que les matériaux synthétisés selon le mécanisme transcriptif semblent être de meilleurs candidats pour l'oxydation catalytique. Les expériences de photocatalyse sur la décomposition du méthylorange ont confirmé cette hypothèse puisque les matériaux préparés selon le mécanisme CTM présentent une activité photocatalytique plus élevée que les matériaux préparés selon le mécanisme LCT.

Chapitre V - Préparation de films minces et de matériaux mésoporeux organisés à base de TiO_2

Nous avons montré dans les Chapitres III et IV que les tensioactifs fluorés peuvent être utilisés pour préparer, selon le mécanisme transcriptif, des silices et des titanosilicates dont les structures sont analogues à celles de la famille des M41S. De plus, ces matériaux synthétisés à partir de tensioactifs fluorés possèdent une bonne stabilité hydrothermale, car les tensioactifs fluorés présentent une meilleure résistance thermique que leurs homologues hydrogénés [25]. Les tensioactifs hydrogénés de type alcool gras polyéthoxylés ont déjà été utilisés au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) du Mans pour préparer des films de TiO_2 selon la méthode EISA et $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{20}OH$ conduit à la formation de films mésostructurés[128]. Les films minces obtenus présentent des structures hexagonales et lamellaires. Les tensioactifs de type $R^F_m(EO)_n$, analogues fluorés de la famille des alcools gras polyéthoxylés, sont par conséquent de bons candidats pour la préparation de films mésoporeux organisés. Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à la préparation de films minces d'oxyde de titane mésostructurés en employant $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ noté $R^F_8(EO)_9$ comme agent structurant. Les films sont préparés à partir de teneurs en $R^F_8(EO)_9$ et de rapports molaires tensioactif/précurseur inorganique identiques à ceux utilisés pour la préparation des matériaux selon le mécanisme LCT. Notre but est de relier l'arrangement des mésopores des films avec le comportement de phase du tensioactif dans l'eau, comme nous l'avons fait dans le cas des silices mésoporeuses synthétisées en utilisant le mécanisme transcriptif.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée au développement d'une méthode de synthèse de matériaux mésoporeux à base de TiO_2 pur. Cette méthode combine les avantages du mécanisme EISA, travail en milieu alcoolique acide, et les conditions de synthèse du mécanisme LCT, concentration en tensioactif correspondant au domaine cristal liquide et rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique. La cristallisation de TiO_2 en phase anatase confère à ces matériaux des propriétés intéressantes vis-à-vis de la photocatalyse. De tels matériaux ont déjà été synthétisés par Yang *et al.* avec le copolymère tribloc P123 de formule ($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$) et de $TiCl_4$[82]. Cependant, cette synthèse ce déroule en milieu non

aqueux et la mésophase est formée après séchage du gel formé. L'importance du rôle de l'eau, sur la structuration de la mésophase hybride, a été démontrée par le groupe de Sanchez. En effet, l'eau apportée au système conditionne la formation de structure organisée ou vermiforme[86]. Cependant, l'extraction du tensioactif par calcination altère généralement l'organisation du réseau poreux.

1. Préparation de films minces de TiO_2 mésostructurés à partir de tensioactif fluoré

Préparation des films

Nous avons montré dans le Chapitre III que les matériaux silicatés préparés selon le mécanisme LCT sont organisés lorsque le rapport $R^F_8(EO)_9$/TMOS est compris entre 0,12 et 0,17 et quand la concentration en tensioactif dans l'eau correspond au domaine cristal liquide hexagonal du diagramme de phase. Les films ont été préparés à partir de la méthode EISA décrite par Brinker *et al*.[81]. Pour ce faire, 1 g de $R^F_8(EO)_9$ est dilué dans 37 g d'éthanol pur sous agitation, puis placé dans un bain de glace. On ajoute ensuite goutte à goutte à la seringue et à travers un septum 1,9 g de $TiCl_4$ préalablement placés sous atmosphère d'argon dans la solution alcoolique (rapport molaire $R^F_8(EO)_9/TiCl_4 \approx 0,12$). La solution devenue jaune clair est placée sous agitation pendant 15 minutes de manière à atteindre la température ambiante. 0,6 g d'eau est ensuite lentement ajouté et le mélange est agité pendant 10 minutes puis filtré à 0,2 µm. Ainsi, la concentration en tensioactif dans l'eau est de 62,5% et cette concentration est située au cœur du domaine de cristal liquide hexagonal. Ensuite, 8 g de cette solution mère sont prélevés et dilués avec 24 g d'éthanol pur. Lorsque $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl est utilisé comme précurseur, le mode opératoire est similaire à l'exception du fait que la solution doit être refroidie à 0°C, transférée à l'air ambiant et préparée sans eau additionnée. En effet, dans ce cas l'eau est libérée par le précurseur. Les solutions sont ensuite placées sous humidité contrôlée, puis utilisées pour déposer les films par dip-coating sur lame de verre ou de silicium à différentes vitesses. Afin de condenser les espèces inorganiques, les films sont ensuite placés à 80°C pendant 16 heures dans l'étuve. L'extraction du tensioactif se fait finalement, soit par lavage à l'éthanol à 80°C pendant 33 heures suivi d'un lavage au toluène à 80°C pendant 24 heures, soit par calcination directe à 350°C pendant une heure avec une rampe de $2°C.min^{-1}$ et un rinçage à l'éthanol à 80°C pendant 2 heures.

1.1. Analyse structurale des films préparés à partir de $TiCl_4$

Les propriétés structurales des couches minces obtenues sont étudiées par diffraction des rayons X aux petits angles. Ainsi, deux méthodes sont utilisées dans ce travail : la diffraction des rayons X aux petits angles à incidence rasante appelée GISAXS (Grazing

Incidence Small Angle X-ray Scattering) et la réflectivité des rayons X. La première méthode, donne une information bidimensionnelle de la structure et la réflectivité des rayons X, en exploitant la diffraction spéculaire aux petits angles, apporte des informations dans la direction perpendiculaire au substrat.

1.1.1. Diffraction des rayons X à incidence rasante (GISAXS)

Afin de déterminer la structure des films préparés par dip-coating, ces derniers ont été analysés par GISAXS. Toutes les mesures ont été réalisées sous vide avec un angle d'incidence θ=0,25° pendant 21600 secondes. Les films élaborés avec $TiCl_4$ ont été préparés avec la même solution mais avec des vitesses de dépôts différentes de 12,5 et 46 cm.min^{-1}. Cette vitesse est un paramètre qui agit sur la structure et l'épaisseur des films. En effet, plus la vitesse de dépôt est importante, plus l'épaisseur des films et par conséquent le nombre de couches est élevé. Les clichés GISAXS des films hybrides sont présentés **Figure 1a** et **Figure 1b**. L'indexation des clichés GISAXS est la suivante : $(\bar{1}1)$, (01) et (10). Cette indexation est caractéristique d'une structure hexagonale 2-D dans laquelle les cylindres de $R^F_8(EO)_9$ sont empilés selon un arrangement hexagonal et alignés parallèlement au substrat[129, 130]. Néanmoins, le cliché GISAXS du film déposé à 12,5 cm.min^{-1} présente un anneau caractéristique qui peut être attribué à la formation de structure vermiforme. L'intensité de cet anneau est très faible lorsque le film est déposé à 46 cm.min^{-1}, ce qui indique dans ce cas que la structuration est de meilleure qualité.

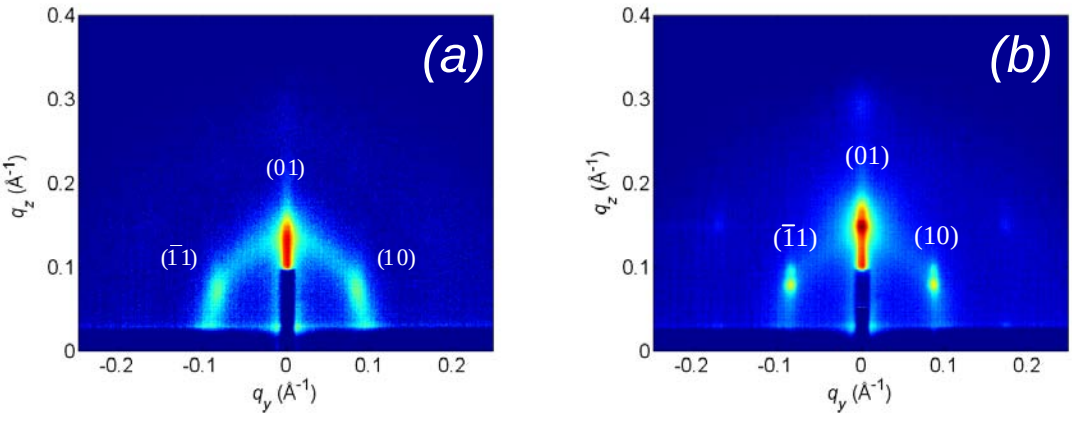


Figure 1 : *Clichés GISAXS de films préparés avec $TiCl_4$ à partir de la même solution dans différentes conditions (a) dépôt à 12,5 cm.min^{-1} sur plaque de silicium, (b) dépôt à 46 cm.min^{-1} sur plaque de verre*

1.1.2. Réflectivité

La réflectivité R a été enregistrée en fonction du vecteur de transfert q_z

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X (1,542 Å) et θ l'angle d'incidence spéculaire

Les courbes qui correspondent aux films préparés avec des vitesses de dépôt de 12,5 et 46 cm.min^{-1} sont représentées sur la **Figure 2**. On observe dans les deux cas des oscillations (appelées franges de Kiessig) dont la périodicité est directement reliée à l'épaisseur de la couche ainsi que des pics de Bragg qui correspondent aux raies (01) et (02) de la phase hexagonale. Les franges de Kiessig sont crées par les interférences des rayons X aux interfaces film-substrat et film-air. Le nombre de franges entre chaque réflexion de Bragg, correspond au nombre de bicouches (couches organiques et inorganiques) qui composent le film (**Figure 3**).

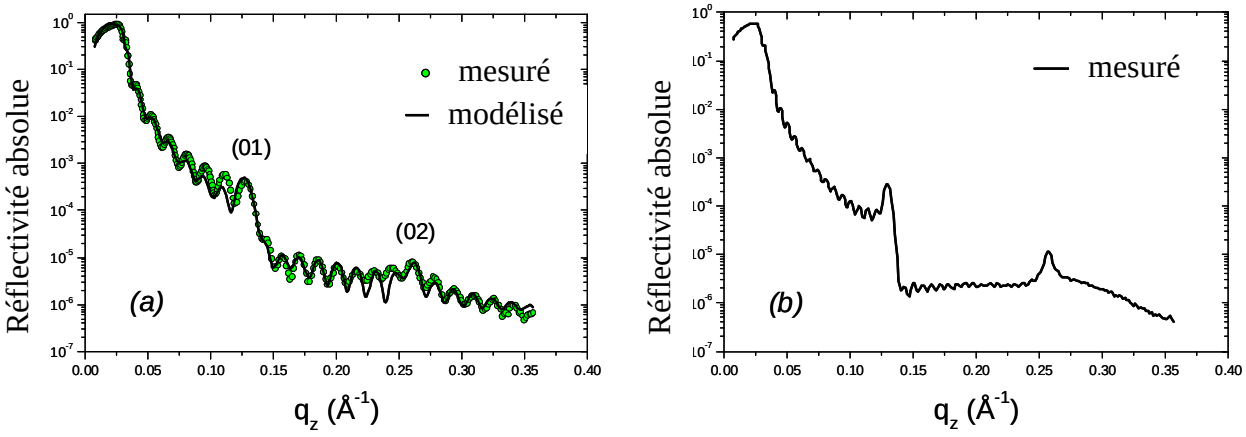


Figure 2 : *Courbes de réflectivité R représentées en fonction du vecteur de transfert q_z pour des films de TiO_2 préparés avec $TiCl_4$ (a) déposé sur plaque de silicium à 12,5 cm.min^{-1}, (b) déposé sur plaque de verre à 46 cm.min^{-1}*

Un programme de simulation des courbes de réflectivité, basé sur le formalisme matriciel a été mis en œuvre par Dourdain *et al.*[131]. Il permet de calculer la réflectivité d'un film, connaissant son nombre N de strates (bicouches) ainsi que l'épaisseur, la densité électronique et la rugosité. Dans ce programme, les couches mésoporeuses sont considérées comme un matériau constitué de N bicouches répétées périodiquement et de deux couches intermédiaires situées aux interfaces air-film et film substrat (**Figure 3**).

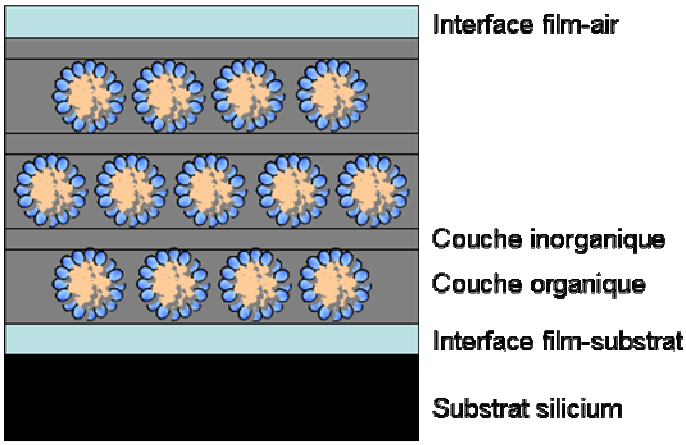


Figure 3 : *Représentation schématique d'un film hybride déposé sur silicium*

La modélisation permet d'extraire les valeurs de q caractéristiques de chaque couche composant le film appelées q critique (q_c). La modélisation des courbes de réflectivité a été réalisée au LPEC du Mans et les paramètres obtenus pour le film déposé à 12,5 cm.min^{-1} sont donnés dans le **Tableau I**. Ces résultats montrent que le film est constitué d'une couche de SiO_2 d'épaisseur égale à 1,4 nm à l'interface support-film, d'un empilement de 8 bicouches hybrides $TiO_2/R^F{}_8(EO)_9$ d'épaisseur (=d_{Bragg}) 4,9 nm chacune et enfin d'une couche de TiO_2 de 2 nm à l'interface film-air. Par conséquent, l'épaisseur totale du film déposé est d'environ 43 nm (couche de SiO_2 à l'interface film-substrat + 8 bicouches + couche de TiO_2 à l'interface film-air). Dans les bicouches, la couche de TiO_2 présente une épaisseur de 2 nm et une densité électronique (ρ_{el}) de 0,57 e$^-$/Å^3 (calculée en utilisant $\rho_{el} = 711 q_c{}^2$ à partir de q_c=0,0284 Å^{-1})[132]. Cette densité est significativement plus faible que dans TiO_2 sous forme anatase (1,10 e$^-$/Å^3) ou rutile (1,2 e$^-$/Å^3). Cependant, cette valeur est en accord avec les densités électroniques de la couche de TiO_2 mesurées dans des films préparés à partir de tensioactif hydrogéné, comme $C_{16}(EO)_{20}$[128]. Ces résultats suggèrent que les murs de TiO_2 dans la mésophase hybride sont poreux, amorphe ou forment un gel. La densité électronique de la couche fluorée (0,61 e$^-$/Å^3) est en accord avec celle mesurée pour la phase solide d'une monocouche de $F(CF_2)_8(CH_2)_2OH$ à l'interface liquide-liquide (1,85 fois la densité de l'eau en volume 0,334 e$^-$/Å^3)[133]. L'épaisseur de la couche fluorée est évaluée à 2,9 nm. Cette valeur correspond au diamètre hydrophobe du coeur des cylindres de tensioactif fluoré. En effet, la longueur hydrophobe des chaînes fluorées de $R^F{}_8(EO)_9$ en conformation étendue est d'environ 1,4 nm[24]. Nous pouvons donc conclure que les chaînes fluorées sont en conformation étendue dans la mésophase hybride du film. Ainsi, les chaînes hydrophiles sont intégrées dans la couche de TiO_2.

Tableau I : Paramètres obtenus par modélisation de la courbe de réflectivité du film de TiO_2 préparé avec $TiCl_4$ déposé sur plaque de silicium à 12,5 cm.min^{-1}

	q_c / Å $^{-1}$	rugosité/ Å	épaisseur/ Å
Interface film-air	0,0120	4,6	20,5
TiO_2	0,0285	5,5	20,5
$R^F_8(EO)_9$	0,0284	< 1	28,8
Interface support-film	0,0294	1,5	14,1
Substrat de silicium	0,032[a]	3 [a]	-

Etant donné que les densités électroniques de l'oxyde de titane et des chaînes fluorées sont du même ordre de grandeur, le contraste en rayons X est faible. Néanmoins, des films plus épais contenant 18 bicouches peuvent être obtenus si ils sont déposés à 46 cm.min^{-1} et les raies de diffraction de Bragg sont mieux définies que celles obtenues avec le film préparé à 12,5 cm.min^{-1} (**Figure 2**). Cette observation est en accord avec les résultats fournis par l'analyse GISAXS (**Figure 1**). Cependant, le faible contraste entre le film et le support, ici en verre, produit un film dans lequel les bordures critiques support-film et film-air sont difficiles à discerner, ce qui n'est pas le cas avec les films préparés à partir de tensioactif hydrogéné.

1.1.3. Topographie

La topographie de la surface du film a été mise en évidence par microscopie à force atomique. Cette étude a été réalisée au LPEC du Mans. Le cliché AFM du film déposé à 12,5 cm.min^{-1} montre que la surface est homogène et plate (**Figure 4a**). La surface du film observée par AFM est caractérisée par la présence de deux pics à environ 2 et 46 nm. Ils correspondent respectivement aux variations de hauteur en surface de la plaque de silicium et du film déposé sur cette plaque. La différence entre ces deux pics donne une valeur de 43,8 ± 2 nm, qui correspond à l'épaisseur du film (**Figure 4b**). Cette valeur est en adéquation avec celle obtenue par modélisation de la courbe de réflectivité. La racine carrée de la valeur quadratique moyenne de la rugosité (RMS : root mean square roughness) mesurée à partir des

images AFM est de 0,5 nm. Elle est également en accord avec les valeurs obtenues à partir de la courbe de réflectivité modélisée (**Tableau I**).

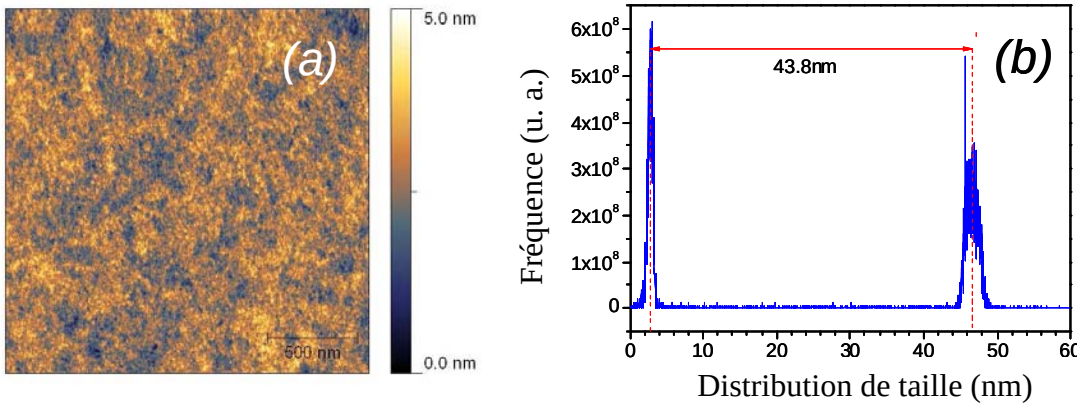


Figure 4 : *(a) Cliché AFM du film de TiO_2 déposé sur plaque de silicium à 12,5 $cm.min^{-1}$ (b) analyse de distribution de taille AFM pour l'épaisseur du film*

1.2. Analyse structurale des films préparés à partir de $TiOCl_2$

Des films ont également été préparés à partir d'oxychlorure de titane de formule $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl[134]. La quantité de $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl utilisée est de 3,18 g (10,2 mmol) pour 1 g de $R^F_8(EO)_9$. Par conséquent, le rapport molaire tensioactif/précurseur atteint 0,12 et la quantité d'eau libérée 1,28g. Ces films sont donc synthétisés à partir de 44% de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau, concentration qui est en limite du domaine de cristal liquide hexagonal du système $R^F_8(EO)_9$/eau (53 à 78% de tensioactif dans l'eau). Ce précurseur est également moins réactif vis-à-vis de l'humidité ambiante et semble être un bon candidat pour préparer des matériaux mésoporeux à base de TiO_2. La **Figure 5** présente le cliché GISAXS d'un film hybride préparé à partir de $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl et déposé sur lame de verre à 46 $cm.min^{-1}$. L'indexation des raies de diffraction est en accord avec une structure de type rectangulaire centrée (*a2mm*, N°. 9).

La distance de Bragg d_{kl} est obtenue à partir des formules :

$$d_{kl} = \frac{2\pi}{q}$$ où q est le vecteur de transfert

et $d_{kl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}}$ où k et l sont les indices de Miller et b et c les paramètres de maille

Le rapport entre les paramètres de maille c et b a été estimé à partir des raies de Bragg (02) et (20) respectivement selon q_z (vecteur *c*) et q_y (vecteur *b*) à 1,1. La valeur de 1,1 (*c*>*b*) indique une contraction de la structure dans la direction z qui est la direction normale à la surface du film.

La **Figure 6** présente la courbe de réflectivité obtenue pour le film préparé à partir d'oxychlorure de titane. On peut observer deux réflexions de Bragg bien définies et espacées de 44,8 Å. Elles correspondent à des plans qui sont parallèles à la surface du film et sont attribuées aux raies (02) et (04), en accord avec le cliché GISAXS présenté sur la **Figure 5**. La modélisation des courbes de réflectivité confirme une structure rectangulaire centrée si une valeur de 1,1 est prise pour le paramètre *c/b*.

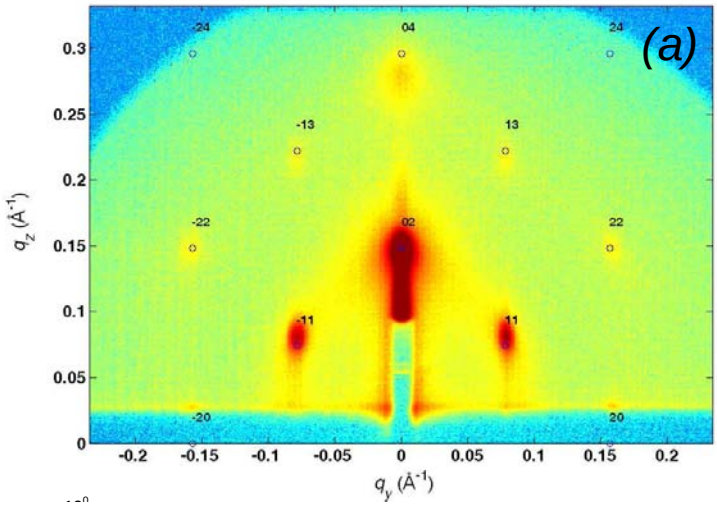


Figure 5 : *Cliché GISAXS du film préparé à partir de $TiOCl_2$;7H_2O ;1,4HCl déposé sur plaque de verre et tiré à 46 cm.min^{-1}*

Le rapport entre les paramètres de mailles c et b est largement inférieur (1,1) à celui attendu pour une symétrie hexagonale (c/b=$\sqrt{3}$). On peut donc conclure que les bicouches parallèles au substrat se contractent lorsque la mésophase se forme. L'utilisation de l'oxychlorure de titane en tant que précurseur ne permet pas de contrôler la quantité d'eau ajoutée. En effet, les films étant préparés selon des conditions de type LCT « dilué » (rapport molaire $R^F_8(EO)_9$/précurseur ≈ 0,12), la quantité d'eau libérée par $TiOCl_2$;7H_2O ;1,4HCl (1,28g pour 1 g de $R^F_8(EO)_9$) est supérieure à celle utilisée pour les films de $TiCl_4$. Les

travaux reportés dans la littérature ont montré que la quantité d'eau ajoutée joue un grand rôle sur la structuration des films et des matériaux. Dans le cas des matériaux silicatés (Chapitre III), nous avons montré que la structuration est moins importante lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau. Cette perte d'organisation du réseau poreux a été associée à la diminution de l'épaisseur des murs de la charpente inorganique qui résistent moins bien à l'extraction du tensioactif. Dans le cas des films, si le rapport volumique inorganique/organique est faible dû à une teneur en eau élevée, le temps d'évaporation est long et il est possible d'obtenir des films silicatés avec une structure rectangulaire centrée[135].

La réactivité de l'oxychlorure de titane est inférieure à celle de $TiCl_4$. Ainsi, nous suggérons donc que, par comparaison avec $TiCl_4$, la contraction du film préparé avec $TiOCl_2$ est générée par la présence d'eau qui est en quantité plus importante ainsi que par la cinétique d'hydrolyse qui est plus lente.

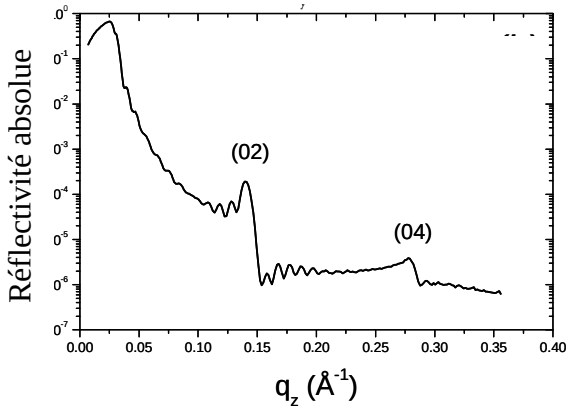


Figure 6 : *Courbe de réflectivité du film préparé à partir de $TiOCl_2$;7H_2O ;1,4HCl déposé sur plaque de verre à 46 cm.min^{-1}*

1.3. Effet de l'extraction

La mésostructure des films poreux, étudiée par GISAXS, dépend de la méthode d'extraction. Différentes méthodes d'extraction ont été utilisées pour éliminer le tensioactif.

Tout d'abord, considérons le film préparé à partir de $TiCl_4$, déposé à 46 cm.min^{-1} et lavé à l'éthanol. L'analyse GISAXS montre que l'arrangement hexagonal des pores est conservé après lavage (**Figure 7**). Toutefois, avec ce type d'extraction, un déplacement de la réflexion (01) vers les valeurs de q élevées est observé et indique une contraction dans la direction normale à la surface du film. Ainsi, la distance de Bragg correspondante diminue de 4,9 à 3,3 nm entre le film hybride et le film lavé à l'éthanol.

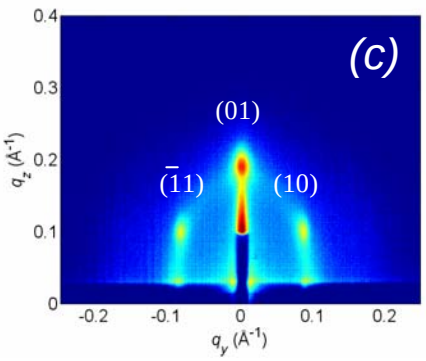


Figure 7 : *Cliché GISAXS d'un film préparé avec $TiCl_4$ déposé à 46 cm.min^{-1} sur plaque de verre avec lavage à l'éthanol à 80°C pendant 33 heures*

Lorsque l'extraction du tensioactif est réalisée en lavant à l'éthanol puis au toluène, les courbes de réflectivité ont le même aspect (**Figure 8**). On note par ailleurs que la distance de Bragg diminue et que la réflexion (02) présente dans le film hybride n'est plus observable ; ce qui caractérise une organisation des pores moins importante. Les courbes de réflectivité mettent en évidence une diminution de la valeur de l'angle critique θc à l'interface air/film, de 0,20° (q_z =0,029 Å) après lavage à l'éthanol à 0,19° (q_z=0,027 Å) après un second lavage au toluène, ainsi qu'une augmentation d'intensité des franges de Kiessig. On note que les valeurs des distances de Bragg sont relativement faibles par comparaison avec celles obtenues avec des poudres de silice mésoporeuses préparées avec à partir de $R^F_8(EO)_9$. En effet, dans le cas des poudres, la distance de Bragg est comprise entre 5,3 et 6,0 nm (en fonction de la concentration en tensioactif initialement utilisée) après extraction du tensioactif tandis qu'elle est de 3,3 nm dans les films lavés. Ces résultats montrent ainsi qu'il y a une perte de densité des films lorsque le tensioactif fluoré est progressivement éliminé des pores.

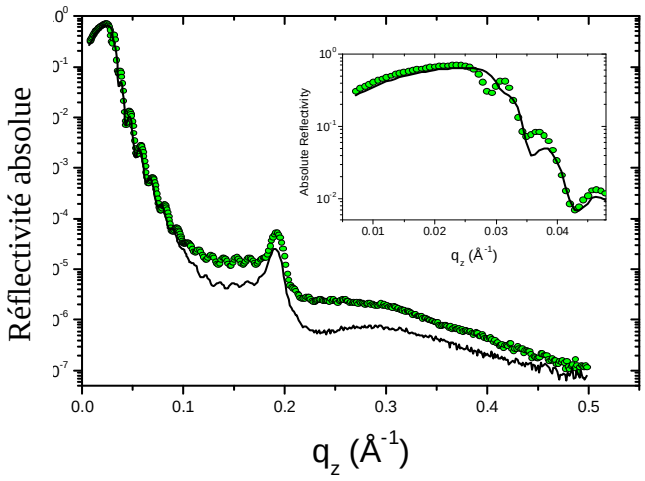


Figure 8 : *Courbe de réflectivité correspondant au film déposé sur plaque de verre à 46 cm.min^{-1} lavé à l'éthanol à 80°C pendant 33 heures (cercles verts) puis au toluène à 80°C pendant 24 heures*

Enfin, le film préparé avec $TiCl_4$ déposé à 46 cm.min^{-1} sur plaque de verre et qui a été à la fois calciné à 350°C pendant une heure puis lavé à l'éthanol à 80°C pendant deux heures pour éliminer le tensioactif a été examiné. L'analyse GISAXS montre que l'intensité de la réflexion (01) diminue fortement ; ce qui indique une perte de structuration du film (**Figure 9**). Comme dans le cas du film lavé à l'éthanol, le film se contracte dans la direction normale à sa surface. Cette diminution est cependant plus importante avec le film calciné puisque la distance de Bragg passe de 4,9 à 2,8 nm. Ce type de contraction a déjà été observée avec des films de TiO_2[83] et ZrO_2[136] préparés à partir de tensioactifs hydrogénés et pour lesquels la structure finale est rectangulaire centrée 2D (**Figure 10**).

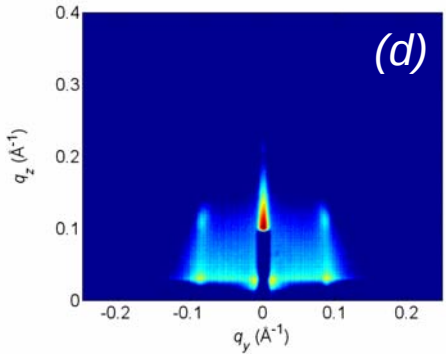


Figure 9 : *Cliché GISAXS d'un film préparé avec $TiCl_4$ déposé à 46 cm.min^{-1} sur plaque de verre calciné pendant 1 heure à 350°C puis rincé 2 heures avec de l'éthanol à 80°C*

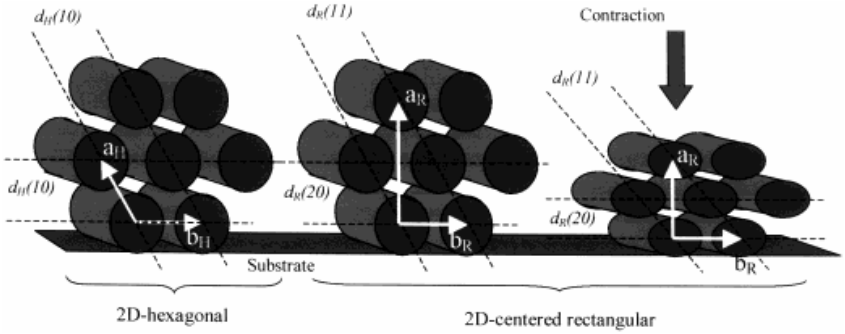


Figure 10 : *Transition d'une structure hexagonale 2D à une structure rectangulaire centrée d'après*[83]

Afin d'étudier l'influence des différentes techniques d'extraction, les films ont également été analysés par spectroscopie Raman (**Figure 11**). L'intégration de l'intensité des modes d'élongation CH_2 du tensioactif fluoré a permis d'évaluer la quantité de tensioactif présente dans chaque film, qui est considérée égale à 100% dans le film hybride. Les résultats montrent que l'extraction avec du toluène est largement plus efficace que l'extraction à l'éthanol, puisqu'il reste 17% de tensioactif dans le premier cas, contre 74% dans le second.

Le tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$ est plus difficile à éliminer que les tensioactifs hydrogénés. En effet, après immersion dans l'éthanol à 80°C pendant 33 heures, 74% du tensioactif fluoré est encore présent, tandis que 91% du tensioactif est éliminé après lavage de 6 heures dans l'éthanol lorsque le film est préparé à partir de tensioactif hydrogéné de type copolymère tribloc PEO-PPO-PEO. Contrairement aux modes CH_2, les modes de vibration CF_2 de $R^F_8(EO)_9$ ne sont pas visibles à cause de la diffusion du substrat de verre. Une tentative de localisation de ces modes par décrochage du film a échoué. Cependant, comme dans le cas des films préparés à partir de tensioactifs hydrogénés, l'analyse Raman a permis de mettre en évidence, entre 100 et 1000 cm^{-1}, la coexistence de TiO_2 rutile et amorphe dans les couches de TiO_2 (**Figure 11**). Les bandes à 447, 612 et 826 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibration E_g, A_{1g} et B_{2g} de la structure rutile. La bande intense à 1100 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des ponts siloxanes dans le substrat de verre.

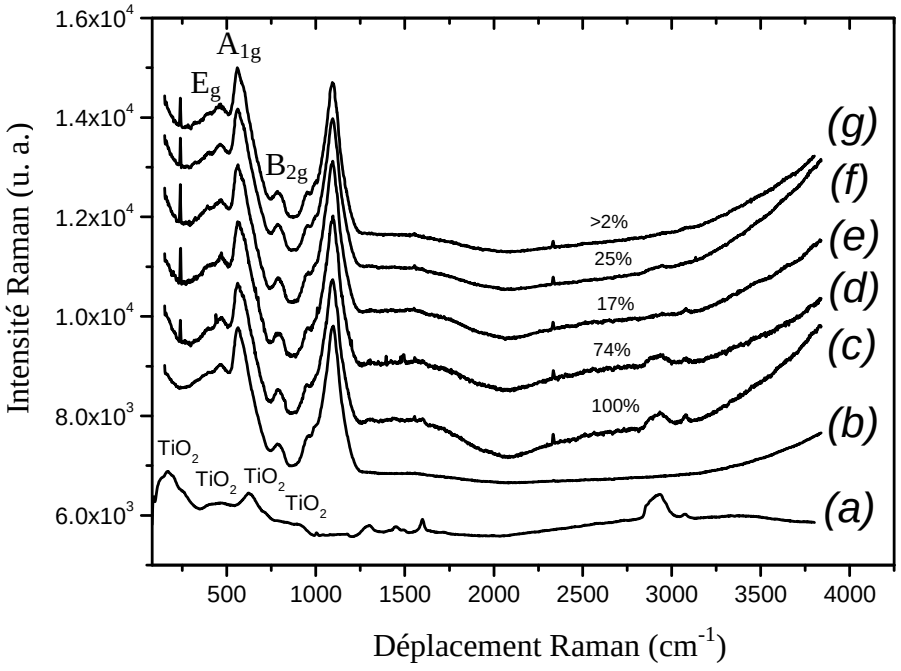


Figure 11 : *Spectres Raman des films de TiO_2 (a) film hybride décroché du substrat (b) plaque de verre (c) film hybride déposé sur plaque de verre (d) puis lavé à l'éthanol (e) puis rincé au toluène (f) calciné pendant 1 heure à 350°C (g) calciné pendant 1 heure à 350°C puis rincé à l'éthanol pendant deux heures*

La calcination des films hybrides à 350°C à l'air pendant une heure permet d'éliminer 75% du tensioactif. Il a été montré que pour des températures supérieures, les tensioactifs fluorés sont entièrement décomposés et la matrice de TiO_2 est dopée par des ions fluorures[137]. Afin d'éviter l'effondrement total ou partiel de la mésostructure, causé par une exposition trop longue à haute température, le film calciné pendant une heure est ensuite rincé

pendant deux heures dans l'éthanol à 80°C. Cette méthode permet d'éliminer alors jusqu'à 98% du tensioactif.

Des analyses AFM ont été réalisées dans le but d'étudier l'effet de la calcination sur la morphologie de surface des films. La **Figure 12a** et la **Figure 12b** montrent les images AFM du film hybride et du film calciné pendant une heure à 350°C puis lavé pendant deux heures dans l'éthanol à 80°C. La racine carrée de la valeur quadratique moyenne de la rugosité (RMS) atteint 0,6 nm pour le film hybride et 0,7 nm pour le film calciné. Si la variation de rugosité entre les deux films n'est pas significative, la structure en surface est différente. En effet, une structure tubulaire orientée est observée pour le film calciné et rincé à l'éthanol (**Figure 12b**).

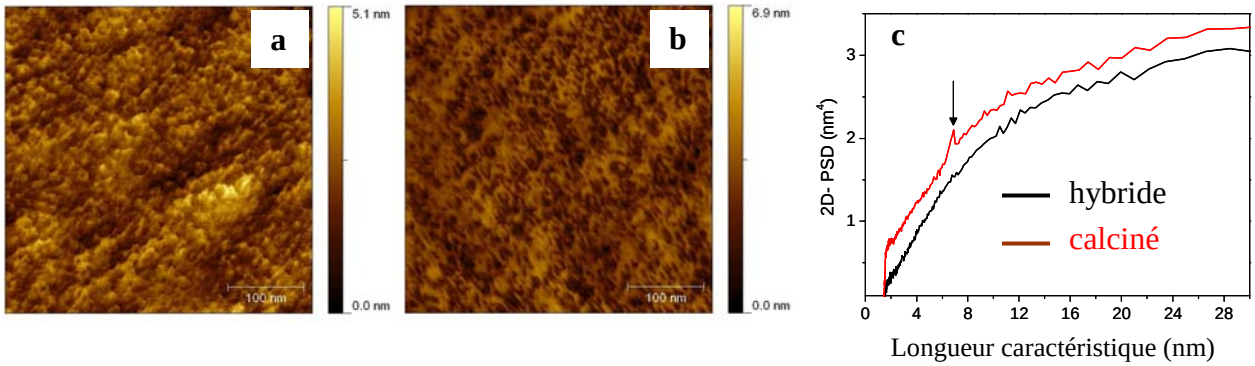


Figure 12 : *Analyse AFM du film de TiO_2 déposé sur plaque de verre à 46 cm.min^{-1} (a) film hybride (b) calciné pendant une heure à 350°C puis lavé à l'éthanol à 80°C pendant deux heures (c) courbes de densité spectrale obtenues pour le film calciné et lavé*

Les mesures de rugosité RMS donnent une information moyenne sur les irrégularités en surface du film, mais ne permettent pas d'évaluer la taille des grains ou les caractéristiques de surface. Ces informations peuvent être obtenues par mesure de la densité spectrale de puissance (DSP) qui transforme les caractéristiques spatiales de la surface en histogramme de fréquences spatiales. Cette technique permet de donner les tendances concernant les caractéristiques de surface des films. Les courbes de DSP 2D présentées sur la **Figure 12c** correspondent à la moyenne de trois spectres obtenus à partir de différentes images AFM. Les courbes DSP des films hybrides et calcinés sont similaires, à l'exception d'un pic situé à 6,8 nm qui apparaît pour le film calciné et lavé. Cette distance est légèrement inférieure à celle mesurée sur des films silicatés préparés à partir de tensioactifs hydrogénés (8 nm)[138]. D'après les clichés AFM, cette distance peut être attribuée au diamètre des tubes en surface

du film. Néanmoins, cette technique ne permet pas d'avoir des valeurs très précises et par conséquent, nous pouvons conclure que la taille des tubes est d'environ 6,8 nm.

1.4. Conclusion

Des films à base de TiO_2 ont été préparés selon la méthode EISA pour des concentrations en tensioactif dans l'eau correspondant à la phase cristal liquide hexagonale du système $R^F_8(EO)_9$/eau et pour un rapport $R^F_8(EO)_9$/précurseur inorganique de 0,12. Les films ont été analysés par diffraction des rayons X à incidence rasante et par mesure de réflectivité. Les résultats montrent que les films hybrides préparés avec $TiCl_4$ présentent une structure hexagonale 2D dans laquelle les cylindres de tensioactifs sont orientés parallèlement au substrat. La modélisation des courbes de réflectivité a permis de déterminer les paramètres de ces films. Ces films déposés à 12,5 $cm.min^{-1}$ sont constitués de 8 bicouches dont l'épaisseur totale est estimée à 43 nm, valeur qui est en adéquation avec celle mesurée par AFM. L'épaisseur d'une couche fluorée est estimée égale à 2,9 nm ; ce qui indique que les chaînes hydrophobes sont en conformation étendue. L'augmentation de la vitesse de dépôt à 46 $cm.min^{-1}$ permet de former des films plus épais constitués de 18 bicouches. En revanche, les films préparés avec $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl présentent une structure rectangulaire centrée. La quantité d'eau apportée par ce précurseur étant difficilement contrôlable, le faible rapport volumique inorganique/organique généré par une teneur en eau importante entraîne une contraction du film dès la formation de la mésophase. La spectroscopie Raman a été employée pour comparer différentes techniques d'extraction du tensioactif. Les résultats montrent que le lavage au toluène est plus performant que le lavage à l'éthanol pour éliminer le tensioactif. Ces analyses révèlent également que le film est constitué de TiO_2 rutile et amorphe. La calcination pendant une heure à 350°C du film hybride suivie d'un lavage de deux heures dans l'éthanol à 80°C a permis d'éliminer 98% du tensioactif. Cependant la calcination entraîne une contraction dans la direction normale à la surface du film et conduit à la formation de structure rectangulaire centrée.

2. Préparation de matériaux mésoporeux organisés à base de TiO_2 pur

Préparation des matériaux :

Le tensioactif fluoré de formule $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ noté $R^F_8(EO)_9$, les copolymères triblocs P123 ($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$) et F127 ($PEO_{100}PPO_{65}PEO_{100}$) ainsi que l'alcool gras polyéthoxylé $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{20}OH$ noté $C_{16}(EO)_{20}$ ont été utilisés comme agent structurant pour la synthèse de TiO_2 mésoporeux. La préparation consiste tout d'abord à dissoudre 1 g de tensioactif dans un mélange de 20 g d'éthanol et d'une solution d'HCl 12M (0,5 à 2,5 g) sous agitation. Le précurseur de titane, l'isopropoxyde de titane $Ti(OiPr)_4$, est ensuite additionné goutte à goutte sous agitation (1 à 4 g). Une quantité d'eau est enfin ajoutée dans le mélange de manière à former une solution d'HCl de concentration 6M. L'utilisation d'éthanol évite la formation d'un gel, tandis que l'importante quantité d'HCl utilisée limite le processus d'hydrolyse-condensation et empêche la précipitation de TiO_2. L'éthanol, l'isopropanol issu de l'hydrolyse de $Ti(OiPr)_4$ et une fraction d'eau sont ensuite éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif, afin d'obtenir la formation d'une mésophase hybride dans laquelle le TiO_2 n'est pas condensée. Cette mésophase hybride est séchée pendant 12 heures à 40°C puis placée sous atmosphère d'ammoniac pendant 12 heures pour provoquer la précipitation de TiO_2. Le matériau final est obtenu après lavage à l'éthanol afin d'éliminer le tensioactif. Une calcination est ensuite réalisée pour cristalliser le TiO_2 en phase anatase. Dans la suite de ce travail, la composition des échantillons sera exprimée à partir de la concentration massique de tensioactif dans l'acide chlorhydrique (12M) et du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique (R'). Nous considérons que l'eau additionnée dans le système est quasiment éliminée après les étapes d'évaporation et de séchage. Le schéma de formation des matériaux mésoporeux organisés à base de TiO_2 selon cette procédure est représenté **Figure13**.

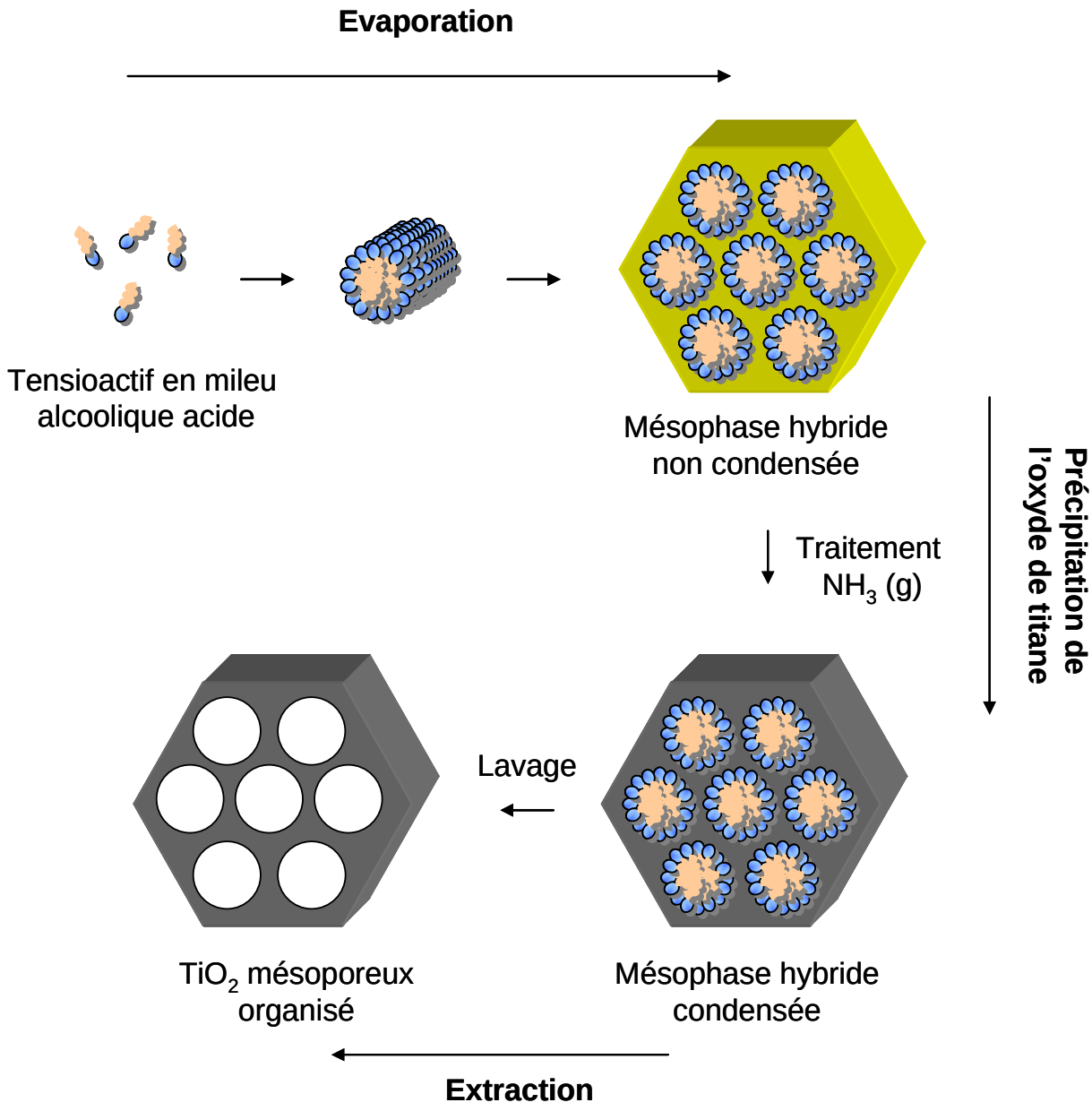


Figure 13 : *Schéma de formation des matériaux mésoporeux organisés à base de TiO_2*

2.1. Analyse par diffraction des rayons X aux petits angles

2.1.1. Effet du traitement par NH_3 (g)

Les alcoxydes de titane sont des précurseurs très réactifs vis à vis de l'eau. Afin de contrôler cette réactivité, la méthode de synthèse développée dans cette étude nécessite de travailler en milieu très acide. Cependant, une fois la mésophase hybride formée, le lavage à l'éthanol conduit directement à la dissolution des espèces organiques et inorganiques. Un

traitement de la mésophase hybride sous atmosphère de NH_3 est donc nécessaire afin de faire précipiter l'oxyde de titane.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'effet du traitement NH_3 sur la structure de la mésophase hybride et du matériau poreux. Pour cela, un échantillon a été analysé par SAXS après chaque étape du protocole : séchage, condensation sous atmosphère de NH_3 et lavage à l'éthanol. Le matériau a été préparé avec une teneur massique en P123 de 33% dans l'acide et un rapport P123/ $Ti(OiPr)_4$ de 0,019, puisque sous ces conditions, nous avons obtenu des matériaux ordonnés. Les diffractogrammes SAXS des mésophases hybrides et du matériau final présentent respectivement 2 et 3 raies dont l'indexation permet de mettre en évidence un arrangement hexagonal (**Figure 14**). Les résultats montrent ainsi que l'arrangement des mésopores n'est pas affecté par le traitement NH_3, la symétrie hexagonale étant conservée après chaque étape. La structure du matériau final est d'ailleurs mieux résolue que celle de la mésophase hybride. Ceci s'explique par la présence conjointe du titane et du tensioactif dans la mésophase hybride qui possèdent des densités électroniques proches. Par conséquent, le contraste est faible. La comparaison des diffractogrammes SAXS montre à la fois que le traitement sous atmosphère de NH_3 et que l'élimination du tensioactif conduisent à une diminution de la distance de Bragg. Ainsi, une diminution du diamètre des pores ou/et de l'épaisseur des murs de TiO_2 doit avoir lieu.

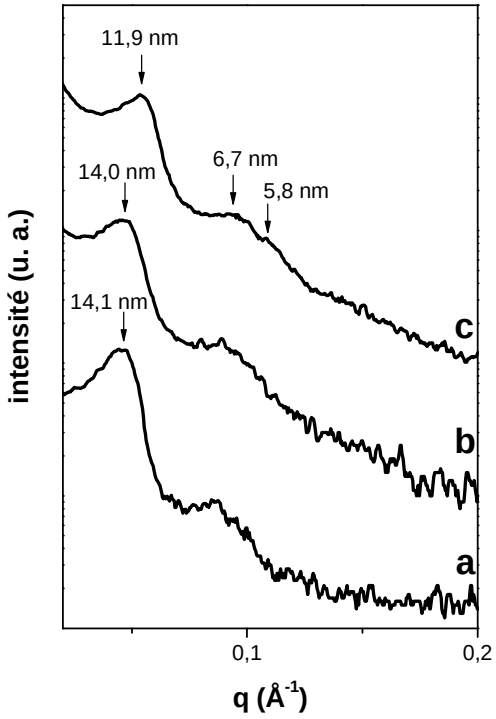


Figure 14 : *Diffractogrammes SAXS d'un matériau à base de TiO_2 (a) après séchage, (b) après traitement sous atmosphère de NH_3, (c) après lavage à l'éthanol*

2.1.2. Influence de la concentration en tensioactif dans l'acide et du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'effet de la concentration de tensioactif dans l'acide chlorhydrique et du rapport tensioactif/isopropoxyde de titane (R') sur l'organisation des mésopores. Dans ce cadre, les matériaux ont été préparés à partir du copolymère tribloc P123. Le diagramme de phase du système P123/eau/éthanol est présenté sur la **Figure 15**. Pour de faibles concentrations en P123 dans l'eau (<27%), un domaine micellaire direct s'étend au fur et à mesure de l'ajout d'éthanol. Pour des concentrations en P123 dans l'eau supérieures à 27%, des phases cristal liquide cubique, hexagonale et lamellaire apparaissent progressivement. Ces domaines se réduisent avec l'ajout d'éthanol.

Les résultats obtenus avec les matériaux silicatés ont montré qu'avec le mécanisme LCT, la concentration en tensioactif dans l'eau est un facteur déterminant pour l'obtention de matériaux mésoporeux organisés. En effet, les mésostructures silicatées sont obtenues uniquement lorsque cette concentration correspond au domaine de cristaux liquides (cf. Chapitre III). Dans le cas des matériaux à base de TiO_2, la grande réactivité de l'alcoxyde de titane ne permet pas d'utiliser les cristaux liquides formés avec l'eau et le tensioactif. Les cristaux liquides doivent être formés avec une solution d'HCl concentrée, car une forte teneur en acide permet de bloquer le processus de polymérisation. Nous avons vérifié que le domaine de cristal liquide n'est pas modifié en milieu acide. Les matériaux ont donc été élaborés pour des concentrations en tensioactif dans une solution d'HCl (12M) comprises entre 28,5 et 66,6% afin de couvrir entièrement les domaines cristal liquide cubique et hexagonal du système P123/eau (**Figure 15**).

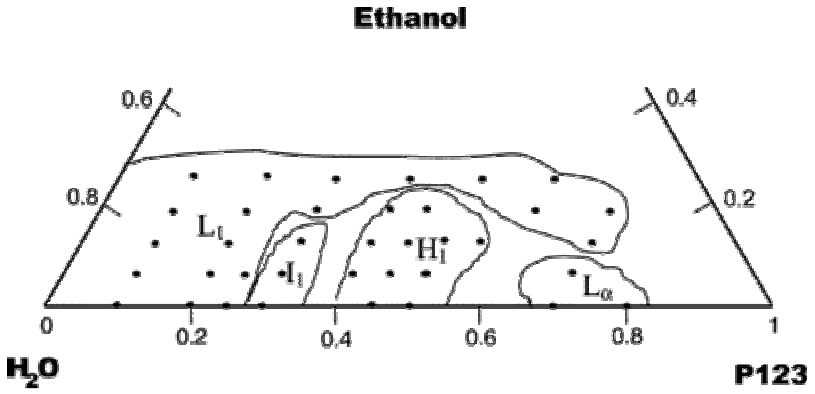


Figure 15 : *Diagramme de phase partiel du système P123/eau/éthanol à 23°C d'après Gibaud et al.*[139]

Nous avons également montré lors de la préparation des matériaux silicatés que dans le cas du mécanisme LCT, la quantité de précurseur inorganique ajoutée est un facteur

déterminant pour l'obtention de mésostructures organisées. Celle-ci doit être suffisante pour recouvrir les cristaux liquides sans toutefois conduire à la polymérisation anarchique des espèces inorganiques. Dans le cadre de ce travail, le rapport molaire P123/$Ti(Oipr)_4$ (R') est pris entre 0,049 et 0,012.

Les oxydes de titane ont été synthétisés, puis caractérisés par SAXS. L'analyse des résultats a été réalisée en fonction de la qualité de l'arrangement des mésopores selon le classement suivant : non structuré, vermiforme, HMS et organisation hexagonale. L'ensemble des résultats a ensuite été compilé afin de déterminer le profil d'évolution de la mésostructure en fonction des quantités d'acide et de titane ajoutées et d'en déduire si possible des tendances (**Figure 16**).

Les matériaux préparés pour R'>0,0245 sont peu ou pas ordonnés, quelle que soit la quantité d'acide ajoutée. Lorsque la quantité de $Ti(Oipr)_4$ augmente, les matériaux adoptent progressivement des structures vermiformes, puis organisées. La meilleure structuration est atteinte pour un rapport R'=0,015 à l'exception du matériau préparé avec 28,5% en masse de tensioactif dans l'acide. Si le rapport R' est inférieur à 0,015, les matériaux présentent une structure de type HMS. Les matériaux présentant la meilleure organisation sont obtenus lorsque la concentration en tensioactif dans la solution acide est faible. On note également que les synthèses conduisent uniquement à la formation de matériaux ayant une organisation hexagonale des mésopores, aucune structure cubique n'a été détectée.

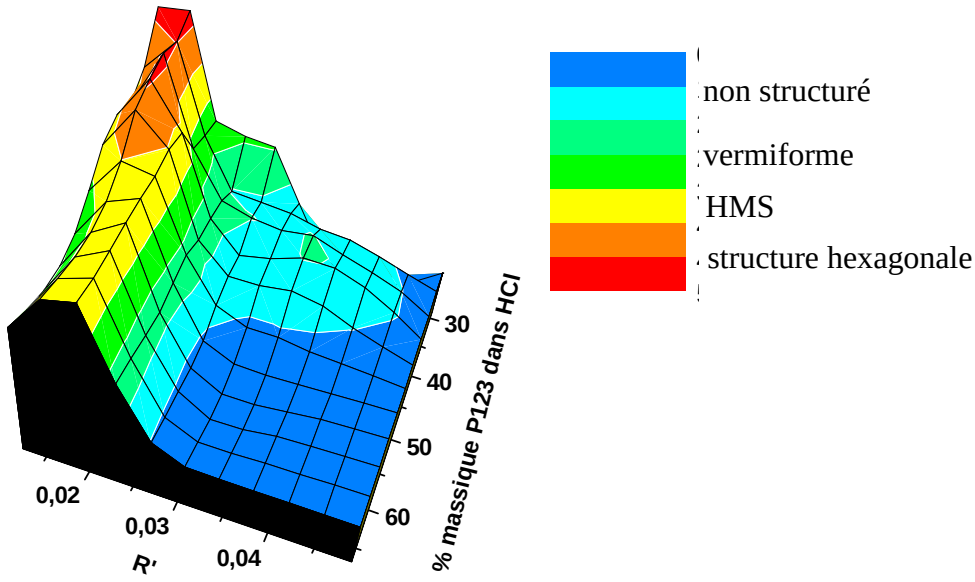


Figure 16 : *Evolution de la structure des matériaux en fonction du pourcentage de P123 dans HCl (12M) et de R'*

Les diffractogrammes SAXS, des matériaux préparés avec différentes concentrations massiques en tensioactif et R'=0,016, sont présentés sur la **Figure 17**. Le spectre du matériau préparé à partir de 66% de P123 dans l'acide présente un pic caractéristique d'une structure vermiforme. Lorsque la concentration de P123 diminue, les diffractogrammes présentent des raies secondaires, caractéristiques d'un arrangement hexagonal des canaux, dont l'intensité augmente légèrement. Ces résultats suggèrent que la qualité de la structure est améliorée lorsque la concentration en tensioactif dans la solution acide diminue. La distance de Bragg, déterminée à partir de la raie 100, augmente de 8,7 nm à 13,7 nm au fur et à mesure que la teneur en P123 diminue ; ce qui correspond à un gonflement des cristaux liquides par la solution d'acide. En effet, lorsque la teneur en eau augmente dans les cristaux liquides, l'épaisseur du film d'eau qui sépare les cylindres de tensioactif augmente également.

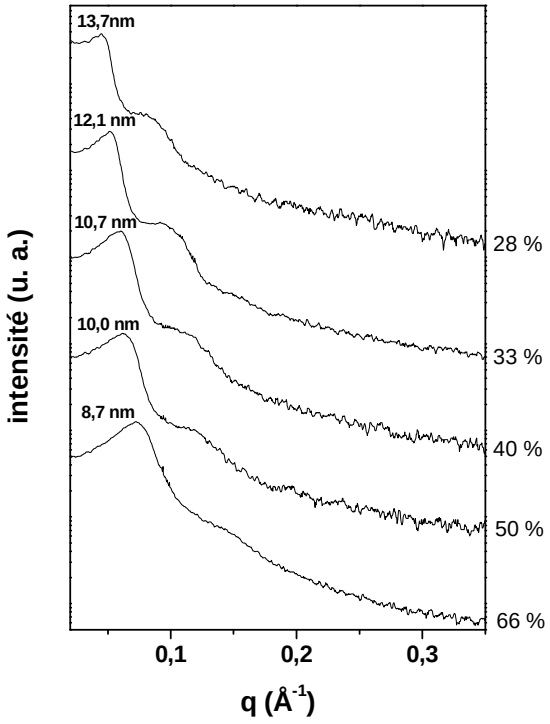


Figure 17 : *Evolution des diffractogrammes SAXS des matériaux en fonction du pourcentage de P123 dans HCl (12M) pour R'=0,016*

Les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés avec 40% de P123 en masse dans l'acide pour différents rapports molaires P123/$Ti(OiPr)_4$ sont présentés sur la **Figure 18**. Le diffractogramme du matériau préparé pour R'=0,05 ne présente aucune raie et par conséquent aucune organisation. Lorsque R' diminue, les canaux adoptent progressivement un arrangement vermiforme, puis une organisation hexagonale lorsque R' vaut 0,016. Au-delà, l'arrangement est de type HMS ou MSU. La distance de Bragg diminue lorsque que la

quantité de titane ajoutée augmente, de 11,9 à 10,1 nm avec R' variant de 0,024 à 0,012. Les résultats sont en accord avec les travaux de la littérature. Par exemple, Hung *et al.* ont préparé des matériaux mésoporeux vermiformes à base de TiO_2 en utilisant P123 comme agent structurant et le tétrabutoxyde de titane (TBOT) comme source de titane. Les auteurs reportent que les matériaux présentent des structures vermiformes uniquement pour une gamme de R' comprises entre 0,013 et 0,025[140].

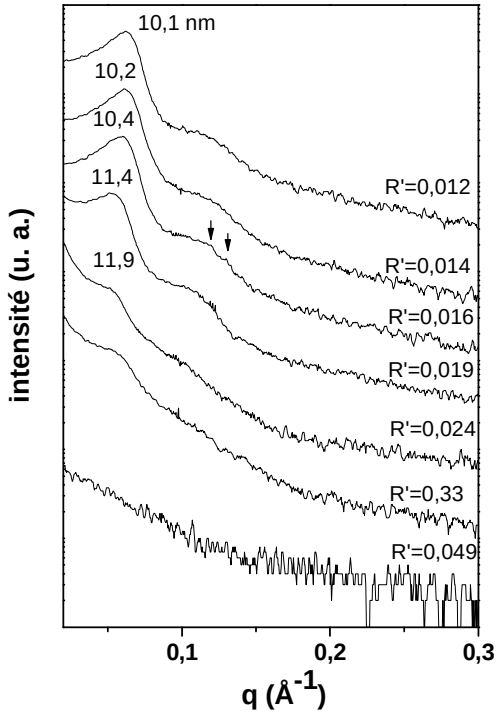


Figure 18 : *Evolution des diffractogrammes SAXS des matériaux en fonction de R' pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 40%*

Dans notre cas, l'arrangement hexagonal a été confirmé par microscopie électronique à transmission. La **Figure 19a** présente un cliché MET qui correspond à la coupe transversale d'un échantillon préparé pour une concentration en tensioactif dans la solution acide de 33% et pour R'=0,02 qui montre le réseau poreux hexagonal. La **Figure 19b** montre un cliché correspondant à la coupe longitudinale du même échantillon qui met en évidence l'enchaînement régulier des canaux.

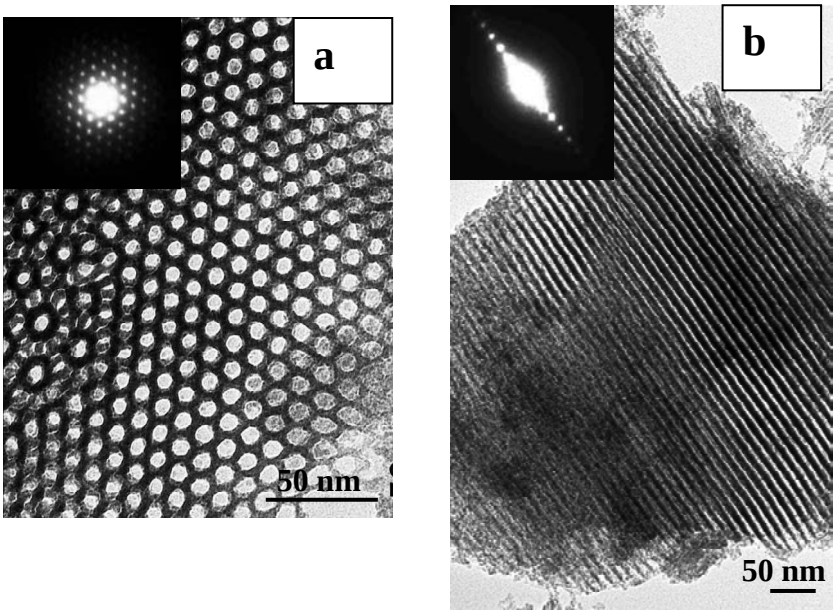


Figure 19 : *Micrographies MET d'un échantillon de TiO_2 après lavage à l'éthanol (a) coupe transversale (b) coupe longitudinale*

La microscopie électronique à balayage a également permis de mettre en évidence le réseau poreux hexagonal. La coupe transversale visualisée sur la **Figure 20a** montre le réseau de pores en « nid d'abeilles » du matériau préparé à partir d'une concentration de P123 de 33% dans la solution acide pour un rapport R'=0,02, tandis que la coupe longitudinale **Figure 20b** montre l'alignement des canaux.

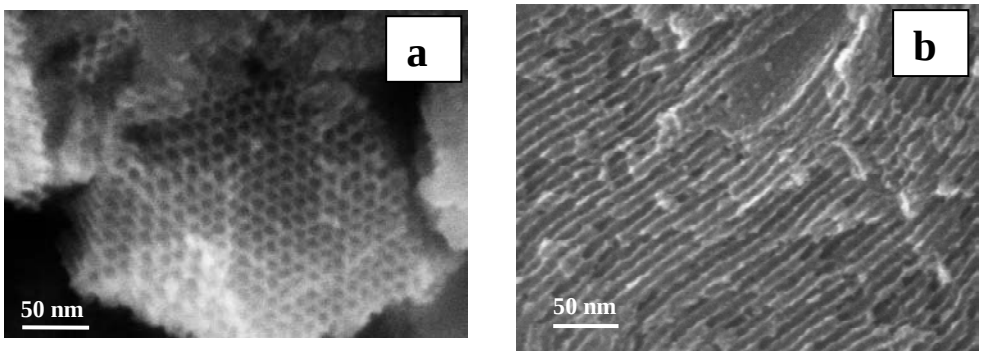


Figure 20 : *Micrographies MEB d'un échantillon de TiO_2 après lavage à l'éthanol (a) coupe transversale (b) coupe longitudinale*

2.2. Analyse par adsorption-désorption d'azote

Les matériaux ont ensuite été caractérisés par analyse d'adsorption-désorption d'azote. Le profil d'évolution du diamètre des pores en fonction du pourcentage de P123 dans la solution d'acide chlorhydrique et du rapport molaire P123/$Ti(OiPr)_4$ est présenté sur la **Figure**

21. De manière générale, les diamètres des pores augmentent avec R' et la concentration en tensioactif dans la solution acide.

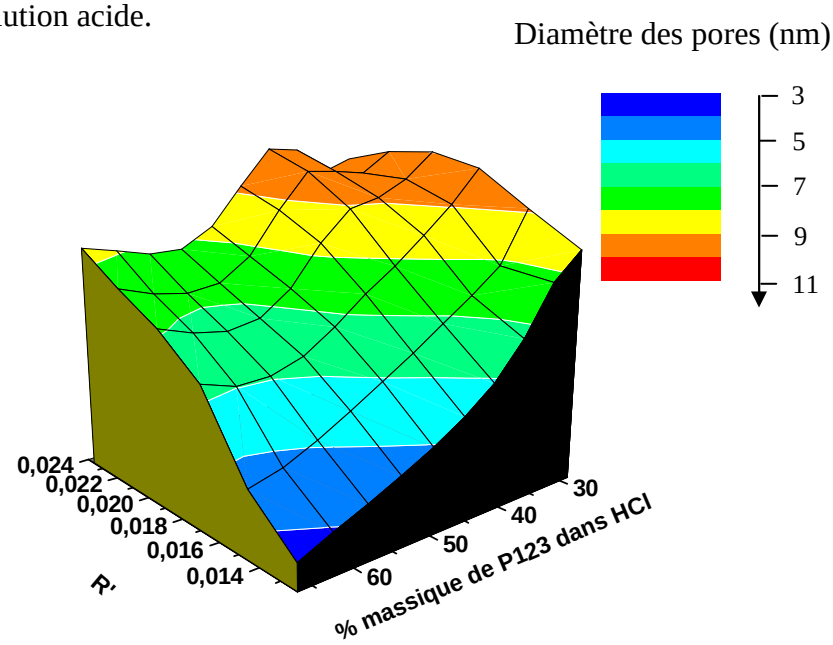


Figure 21 : *Profil d'évolution des diamètres des pores mesurés par adsorption-désorption d'azote en fonction des quantités d'HCl et de $Ti(OiPr)_4$ ajoutées*

Les isothermes et les distributions du diamètre des pores des matériaux préparés pour R'=0,016 sont présentées **Figure 22**. Ces derniers sont de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux. Le saut de condensation capillaire se déplace vers des pressions relatives élevées lorsque la concentration en tensioactif dans l'acide diminue, traduisant une augmentation de la taille des pores. Effectivement, les diamètres des pores augmentent de 6 à 9,7 nm lorsque la concentration en tensioactif dans la solution acide varie de 66 à 28%. Nous avons déjà observé ce phénomène pour les matériaux silicatés préparés par LCT. En effet, lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau, l'épaisseur du film d'eau entre les cylindres de tensioactif augmente. La condensation entre les espèces inorganiques hydrolysées au voisinage des têtes polaires du tensioactif conduit à l'élargissement des cylindres et par conséquent entraîne une augmentation de la taille des pores.

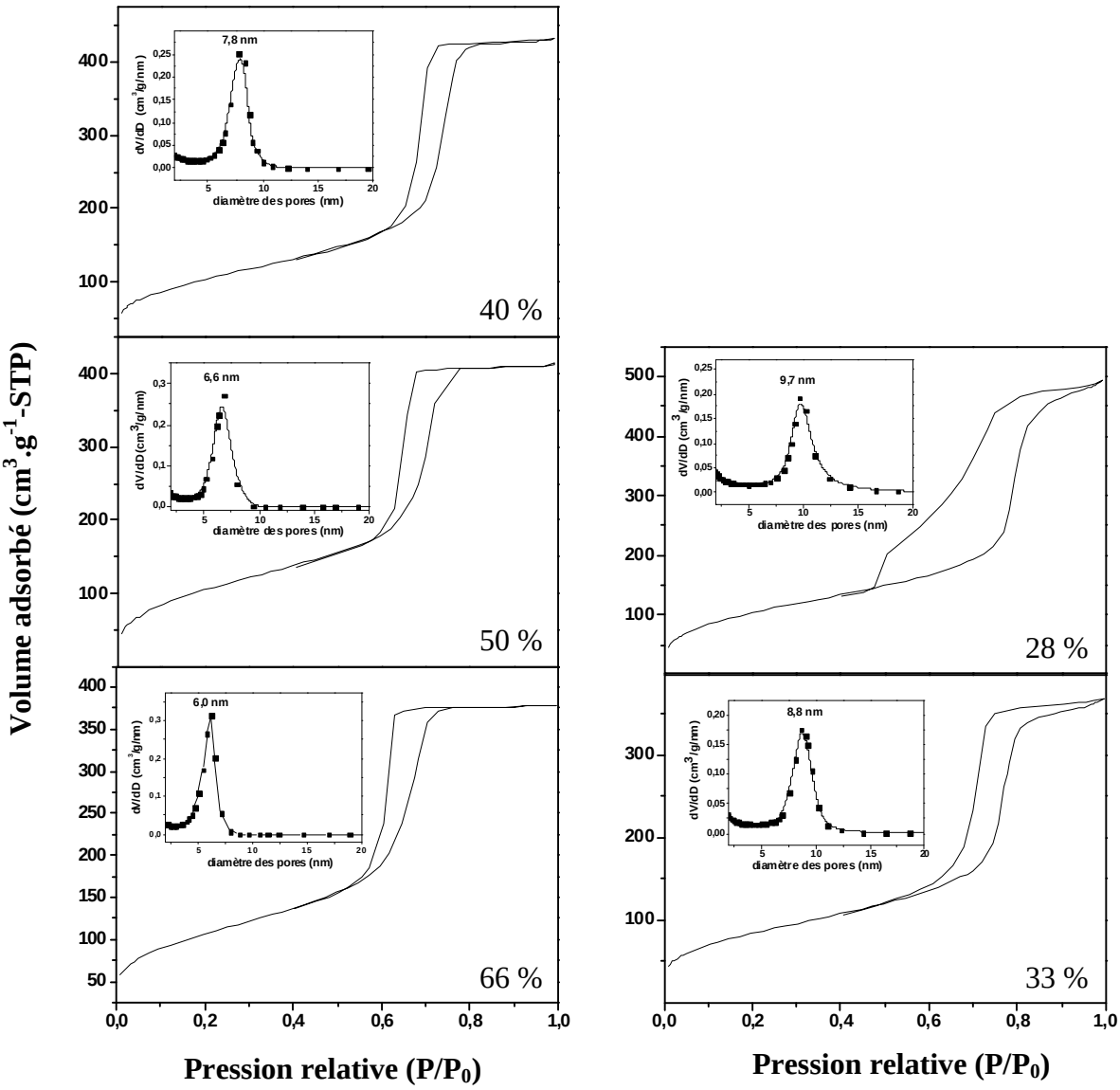


Figure 22 : *Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et de la distribution du diamètre des pores des matériaux en fonction du pourcentage massique de tensioactif dans la solution d'HCl pour R'=0,016*

L'évolution des isothermes et de la distribution du diamètre des pores des matériaux préparés avec une concentration de P123 de 40% dans l'acide est présentée **Figure 23** en fonction de R'. Les isothermes sont toutes de type IV, sauf dans le cas du matériau préparé pour R'=0,05 où l'isotherme est de type I. Les sauts de condensation capillaire sont plus accentués lorsque R' diminue, indiquant ainsi la formation d'un réseau poreux plus homogène. Par exemple, pour R'=0,032 le saut de condensation capillaire s'étend de P/P_0=0,5 à P/P_0=0,8, tandis que pour R'=0,016 il se produit entre P/P_0=0,7 et 0,8.

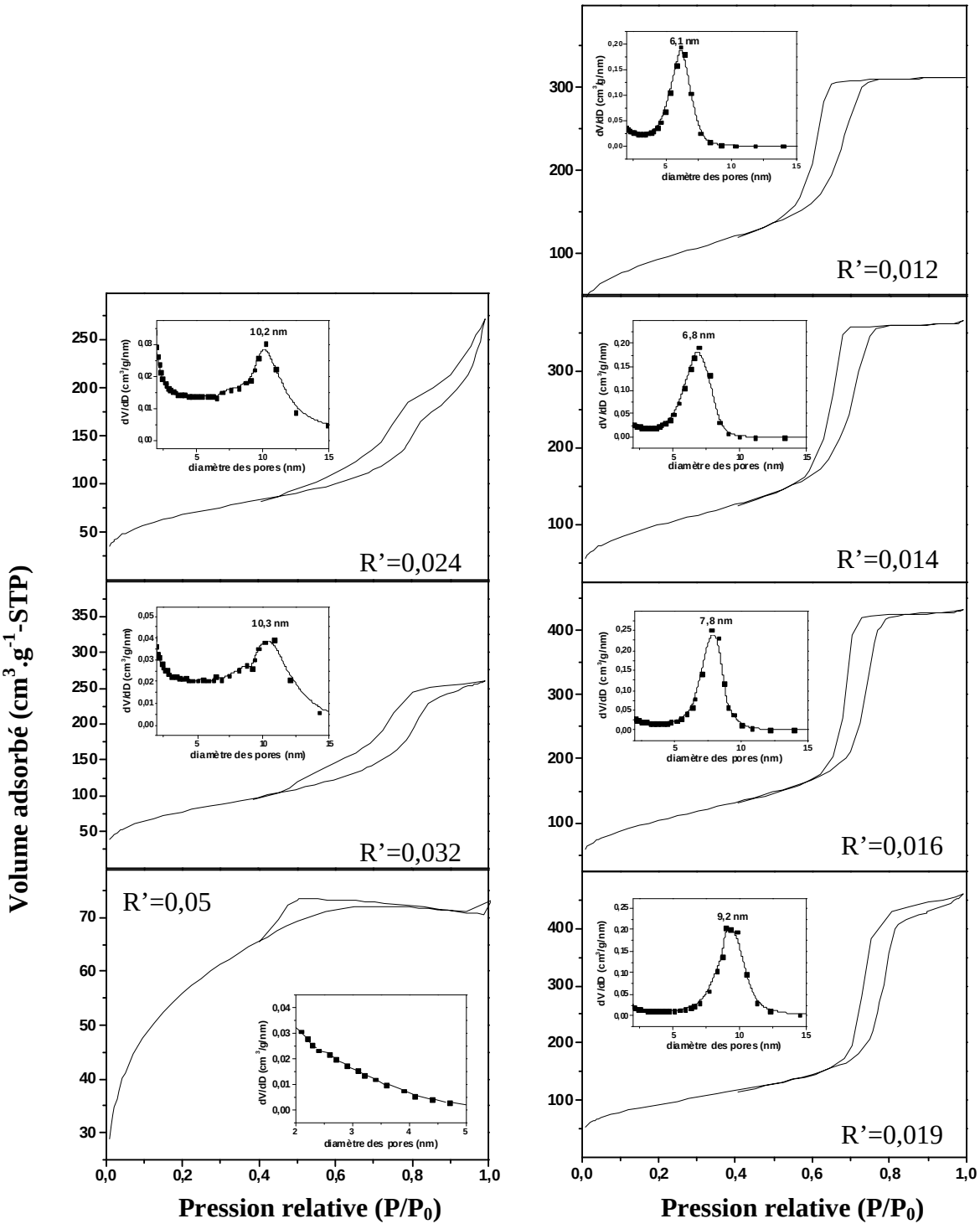


Figure 23 : *Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et de la distribution du diamètre des pores en fonction de R' pour une concentration de P123 dans HCl de 40%*

Ceci est confirmé par les distributions de taille des pores qui s'affinent au fur et à mesure que la quantité de titane ajoutée augmente. Ces résultats sont en accord avec les analyses SAXS qui montrent que la structuration des matériaux est meilleure lorsque R' diminue. Les

diamètres de pores diminuent de 10,2 à 6,1 nm lorsque R' passe de 0,024 à 0,012. Le **Tableau II** et le **Tableau III** donnent respectivement les valeurs de la d_{Bragg}, du paramètre de maille a_o ($a_o = \frac{2d}{\sqrt{3}}$ dans le cas d'une symétrie hexagonale), du diamètre des pores et de l'épaisseur des murs de titane (a_o - diamètre des pores) pour les matériaux préparés avec différentes teneurs de P123 dans la solution acide et différents R'. Lorsque la concentration en tensioactif dans la solution acide varie de 66 à 28%, l'épaisseur des murs de la charpente inorganique augmente de 4 à 6,1 nm. De la même manière, l'épaisseur des murs de titane augmente de 3,5 à 5,6 nm quand R' passe de 0,024 à 0,012. L'épaisseur des murs de titane est généralement supérieure à celle des murs de silice (de l'ordre de 2 à 3 nm). Ce résultat est en accord avec celui reporté dans la littérature. Hongo *et al.* ont préparé des matériaux à base de TiO_2 avec le copolymère P123 et du tétraéthoxyde de titane (TEOT) comme précurseur. Les matériaux obtenus présentent un arrangement des pores vermiforme et l'épaisseur des murs varie entre 4 et 6 nm en fonction des conditions opératoires[141]. On peut donc en conclure que lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau, le titane occupe l'espace entre les cylindres de tensioactif. De la même manière, les cylindres de tensioactif sont compressés par l'ajout progressif de titane entraînant une augmentation de l'épaisseur des murs et une diminution de la taille des pores.

Tableau II : Paramètres structuraux des matériaux préparés pour différentes concentrations de P123 dans la solution d'HCl

% de P123 dans la solution d'HCl	d_{Bragg} (nm)	a_0 (nm)	Diamètre des pores (nm)	épaisseur des murs (nm)
28	13,7	15,8	9,7	6,1
33	12,1	14,0	8,8	5,2
40	10,7	12,4	7,8	4,6
50	10	11,5	6,6	4,9
66	8,7	10,0	6	4,0

Tableau III : Paramètres structuraux des matériaux préparés pour différentes valeurs de R'

R'	d_{Bragg} (nm)	a_0 (nm)	Diamètre des pores (nm)	épaisseur des murs (nm)
0,012	10,1	11,7	6,1	5,6
0,014	10,2	11,8	6,8	5,0
0,016	10,4	12,0	7,8	4,2
0,019	11,4	13,2	9,2	4,0
0,024	11,9	13,7	10,2	3,5

Le profil d'évolution de la surface spécifique en fonction de R' et de la teneur en P123 dans la solution acide est présenté sur la **Figure 24**. De manière générale, la surface spécifique est plus élevée pour les matériaux qui présentent des canaux ordonnés. Pour une concentration donnée de P123 dans l'acide, la surface spécifique augmente lorsque la quantité de titane ajoutée augmente, tandis que pour un rapport R' fixe, la surface spécifique est relativement constante. Ainsi, lorsque les matériaux sont préparés à partir de 50% de P123 dans l'acide, la surface spécifique augmente de 220 $m^2.g^{-1}$ à 431 $m^2.g^{-1}$ quand R' varie entre 0,05 (pas d'organisation) et 0,014 (réseau hexagonal), puis elle diminue à 290 $m^2.g^{-1}$ quand R' atteint 0,012 (arrangement HMS). Pour R'=0,014, la surface spécifique est d'environ 400 $m^2.g^{-1}$ quelle que soit la concentration en tensioactif dans l'acide.

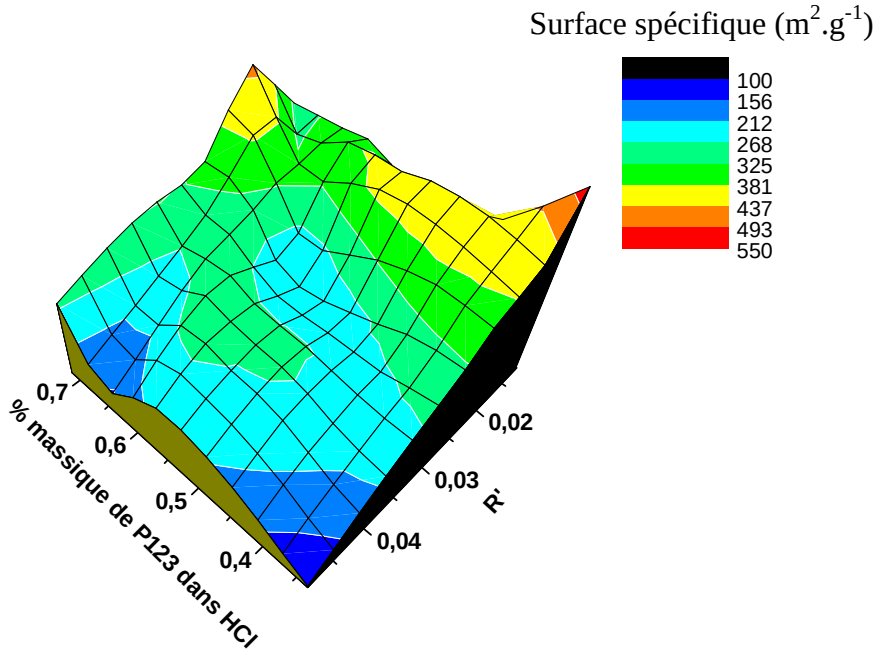


Figure 24 : *Evolution de la surface spécifique en fonction de la concentration massique en P123 et du rapport molaire P123/Ti(OiPr)$_4$*

Nous avons montré que la préparation de matériaux mésoporeux organisés à base de TiO_2 est possible en utilisant une méthode qui combine le mécanisme LCT et la stratégie EISA employée pour la conception des films. L'évolution des caractéristiques de ces matériaux présentent certaines analogies avec celles des matériaux silicatés préparés selon le mécanisme LCT. Les matériaux structurés sont obtenus uniquement pour une gamme de R' restreinte. En effet, lorsque la quantité de précurseur inorganique est insuffisante les matériaux sont non structurés. Lorsque la quantité d'espèces inorganiques introduite

augmente, les matériaux adoptent progressivement des structures vermiformes puis organisées. Comme dans le cas des matériaux silicatés élaborés en utilisant le mécanisme LCT avec des valeurs R' élevées, les matériaux présentent des structures hexagonales imparfaites de type HMS, dû à la polymérisation anarchique des espèces inorganiques en excès. Nous avons montré que la structuration des matériaux silicatés devient moins importante lorsque les cristaux liquides se gonflent en eau. L'épaisseur de la charpente inorganique diminue et le réseau poreux résiste moins bien à l'extraction du tensioactif par lavage à l'éthanol. Dans le même sens, la formation de films minces de structure rectangulaire centrée à partir du précurseur $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl a été attribuée à la quantité trop importante d'eau libérée par ce précurseur, qui induit un rapport volumique inorganique/organique faible. En revanche, dans le cas de la préparation de matériaux mésoporeux à base de TiO_2, l'épaisseur des murs de titane augmente quand les cristaux liquides se gonflent en eau. Le titane prend progressivement la place occupée par le film d'eau entre les cylindres de tensioactif. On peut donc suggérer que le réseau poreux est moins endommagé par l'extraction du tensioactif lorsque l'épaisseur de la charpente inorganique est élevée. Une autre explication de ce phénomène peut être trouvée dans les travaux du groupe de Sanchez sur les mésophases hybrides. Une importante quantité d'eau engendre la formation d'espèces hydrophiles, qui peuvent interagir par liaison hydrogène avec les groupes polyoxyéthylèniques du copolymère. De telles interactions conduisent alors à la formation de mésophase hybride organisées[86].

La quantité d'acide et de titane ajoutée permet de moduler la taille des pores. Le diamètre des pores augmente quand la concentration en tensioactif dans la solution d'HCl diminue, par gonflement des cristaux liquides dans l'eau. Au contraire, le diamètre des pores diminue lorsque la quantité de titane utilisée augmente, car les murs de titane s'élargissent progressivement.

2.3. Cristallisation de TiO_2

Les caractérisations structurales et texturales des matériaux TiO_2 détaillées dans le paragraphe précédent montrent que la méthode de synthèse mise au point dans ce travail conduit à l'obtention de d'oxydes de titane mésoporeux et structurés. Cependant, les analyses par spectroscopie Raman et diffraction électronique ont montré que TiO_2 est amorphe. Nous avons ensuite cherché à obtenir TiO_2 sous forme anatase, laquelle est intéressante pour des

applications en photocatalyse. Ainsi, la cristallisation de TiO_2 a été recherchée en calcinant les matériaux.

2.3.1. Calcination

Les matériaux ont été calcinés à l'aide d'un four tubulaire. La montée en température s'effectue sous atmosphère d'azote avec une rampe de 1°C.min^{-1} et un palier d'une heure à 150°C, afin d'éliminer les traces d'eau présentent dans l'échantillon. Lorsque la température de calcination désirée est atteinte, les échantillons sont ensuite calcinés 2 heures sous flux d'oxygène. Nous avons étudié l'influence de la température de calcination sur les caractéristiques structurales, texturales et cristallographiques des matériaux.

L'influence de la température de calcination sur l'organisation des canaux des matériaux a été effectuée avec un échantillon préparé avec R'=0,016 et une concentration massique de P123 de 33% dans la solution acide. Les diffractogrammes SAXS obtenus après calcination du matériau sont présentés sur la **Figure 25**.

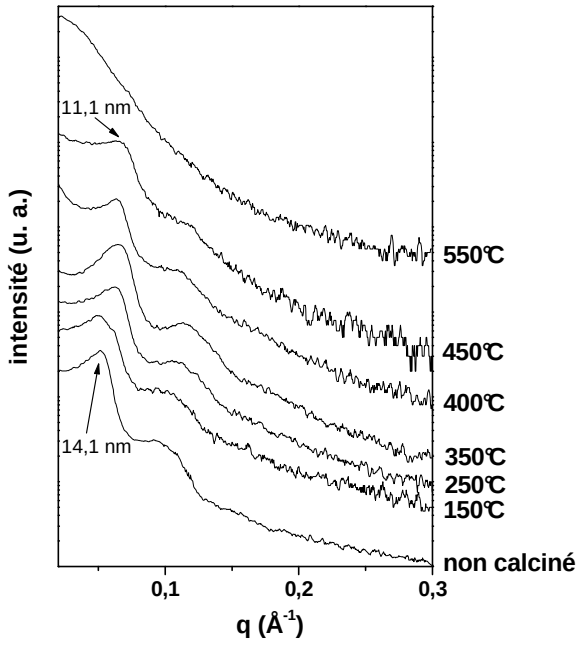


Figure 25 : *Evolution des diffractogrammes SAXS du matériau préparé avec R'=0,016 et une concentration massique de P123 de 33% dans la solution acide en fonction de la température de calcination*

Tant que la température de calcination est inférieure ou égale à 450°C, les spectres présentent deux pics attribués aux réflexions 100 et 110 caractéristiques d'une symétrie hexagonale. Lorsque la température de calcination atteint 550°C, aucune réflexion n'est détectée sur le diffractogramme SAXS, indiquant un effondrement de la mésostructure. Entre

le matériau lavé et le matériau calciné à 450°C, on constate que la distance de Bragg diminue de 14,1 à 11,1 nm. Cette contraction est probablement liée à la diminution de la taille des pores des matériaux pendant l'étape de calcination (phénomène de shrinkage). Ce phénomène a été mis en évidence ensuite en effectuant une analyse par adsorption-désorption d'azote.

L'enchaînement régulier des canaux est également observé par microscopie électronique à transmission, comme le montre le cliché correspondant à une coupe longitudinale du matériau calciné à 400°C (**Figure 26a**). Une coupe transversale de ce même échantillon montre l'arrangement hexagonal du réseau poreux (**Figure 26b**).

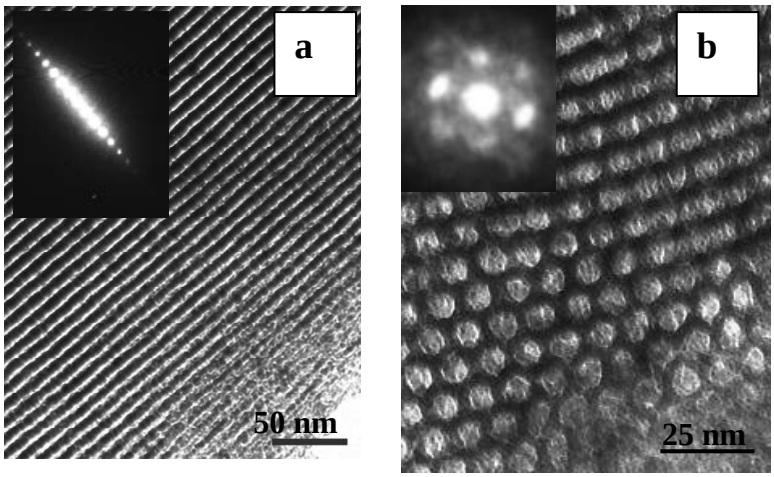


Figure 26 : *Micrographe MET du matériau calciné à 400°C (a) coupe longitudinale (b) coupe transversale*

L'analyse par adsorption-désorption d'azote des matériaux calcinés montre que les isothermes sont toutes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux (**Figure 27**). Néanmoins, le saut de condensation capillaire est déplacé vers les pressions relatives plus faibles lorsque la température de calcination augmente. L'équation de Kelvin reliant le point d'inflexion du saut de condensation capillaire au diamètre des pores nous permet de déduire que la taille des pores diminue lorsque la température de calcination augmente. Ces résultats sont confirmés par l'examen de la distribution du diamètre des pores (**Figure 28**). Par comparaison avec le matériau lavé à l'éthanol, le diamètre du matériau calciné à 550°C diminue de 8,8 à 6,4 nm. On constate également que la distribution s'élargit lorsque la température de calcination augmente, indiquant que la calcination engendre une perte d'homogénéité du réseau poreux.

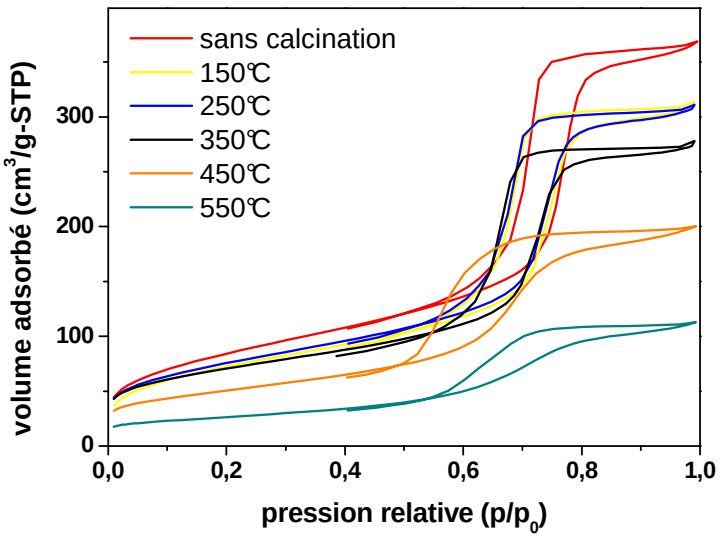


Figure 27 : *Evolution des isothermes obtenues par adsorption-désorption d'azote en fonction de la température de calcination des matériaux*

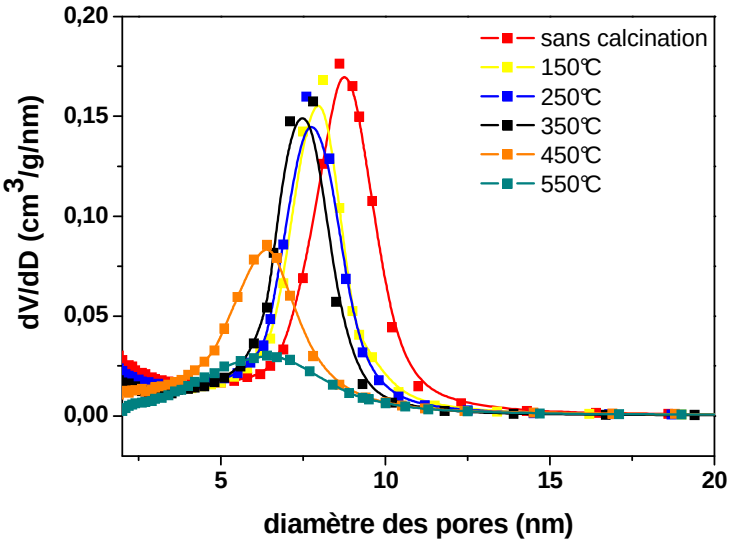


Figure 28 : *Evolution du diamètre des pores en fonction de la température de calcination*

La surface spécifique diminue également lorsque la température de calcination augmente. Tout d'abord elle diminue lentement de 300 à 250 $m^2.g^{-1}$ lorsque la température de calcination varie entre 0 et 350°C puis de façon plus importante jusqu'à 92 $m^2.g^{-1}$ à 550°C (**Figure 29**). Cette diminution de la surface spécifique se produit lors de la perte de structure observée par SAXS.

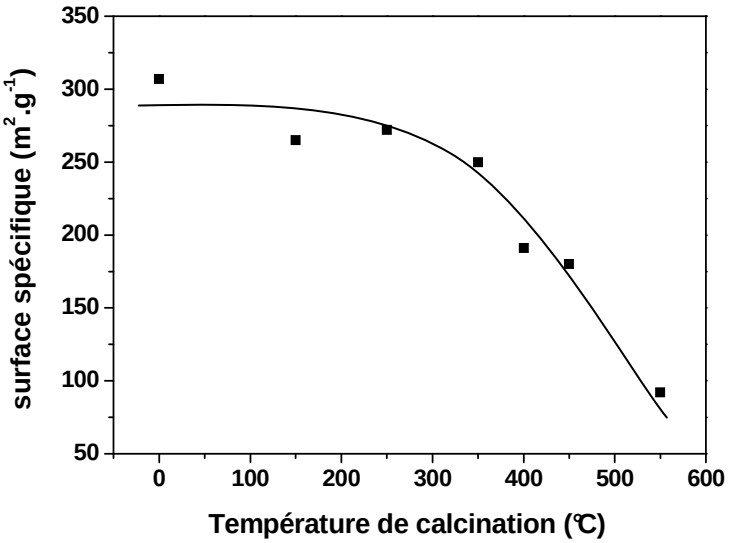


Figure 29 : *Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination*

L'analyse SAXS des matériaux calcinés a mis en évidence une diminution de la distance de Bragg lorsque la température de calcination augmente. L'analyse par adsorption-désorption d'azote montre clairement que cette contraction diminution est associée à la taille des pores. La distribution du diamètre des pores du matériau calciné à 550°C met en évidence une forte diminution du volume poreux. L'analyse SAXS de cet échantillon n'ayant révélé aucun arrangement des pores, on peut en conclure que l'augmentation de la température de calcination entraîne progressivement le collapse de la mésostructure et la perte de structure apparaît entre 450 et 550°C.

2.3.2. Structure cristalline de TiO_2

Le dioxyde de titane peut cristalliser sous différentes phases cristallographiques, dont les plus connues sont l'anatase, le rutile et la brookite. Afin de déterminer la cristallinité des matériaux à base TiO_2, des analyses de diffraction électronique ont été réalisées. Le cliché de diffraction électronique du matériau calciné à 350°C, présenté **Figure 30**, permet d'observer les réflexions 101, 103, 200, 105, 213 et 116 caractéristiques de l'anatase. Cette analyse met donc en évidence la formation d'anatase dès que la température de calcination atteint 350 °C.

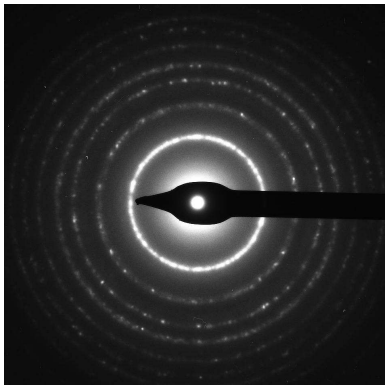


Figure 30 : *Cliché de diffraction électronique du matériau calciné à 350°C*

Afin de confirmer la formation de TiO_2 de structure anatase et de déterminer la température de calcination à laquelle cette structure est formée, des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur le matériau lavé à l'éthanol, puis calciné à différentes températures. Un échantillon d'anatase commerciale a été utilisé comme référence (taille des particules ≈20 nm). L'ensemble des spectres est présenté sur la **Figure 31**.

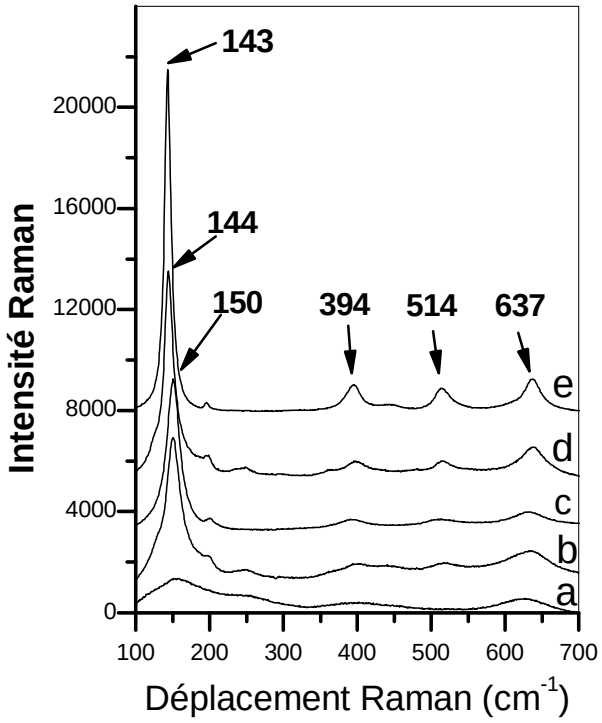


Figure 31 : *Spectre Raman des matériaux préparés avec R'=0,016 et une concentration massique de P123 de 33 % dans la solution acide (a) lavé à l'éthanol (b) calciné à 350°C (c) calciné à 400°C (d) calciné à 450°C (e) anatase commerciale*

Le spectre du matériau lavé à l'éthanol ne présente aucun pic ; ce qui confirme que l'oxyde de titane est amorphe. Lorsque le matériau est calciné à 350°C, les bandes

caractéristiques de l'anatase, correspondant aux modes de vibrations A_{1g}, B_{1g} et E_g, apparaissent. L'intensité de ces bandes est renforcée avec l'augmentation de la température de calcination. On peut en conclure que TiO_2 cristallise sous forme anatase dès 350°C et que la proportion d'anatase dans l'échantillon est d'autant plus importante que la température de calcination est élevée.

2.3.3. Taille des cristallites

La taille des cristallites d'anatase a été évaluée. Pour cela, deux méthodes ont été utilisées : la mesure du déplacement Raman de la bande $E_{g(1)}$, comme montré dans le Chapitre IV avec les titanosilicates, et la microscopie électronique à transmission en champ sombre.

Il a été montré que le mode de vibration $E_{g(1)}$ de l'anatase « bulk » apparaît dans le cas de l'anatase commerciale, utilisée ici comme référence, sous forme d'une bande à 143 cm^{-1}. En revanche, les matériaux calcinés à 350 et 450°C présentent une bande $E_{g(1)}$ qui apparaît respectivement à 150 et 144 cm^{-1}. Ce déplacement de la bande vers les nombres d'ondes plus élevés est caractéristique de la formation d'anatase nanocristallin. La transition TiO_2 amorphe-anatase a généralement lieu à 350°C [142, 143]. La microscopie électronique à transmission en champ sombre confirme ces observations. La **Figure 32** présente une micrographie MET en champ sombre de l'échantillon calciné à 350°C et les particules d'anatase nanocristallines peuvent être observées. Ce cliché montre que les nanoparticules d'anatase ont une taille d'environ 10 nm.

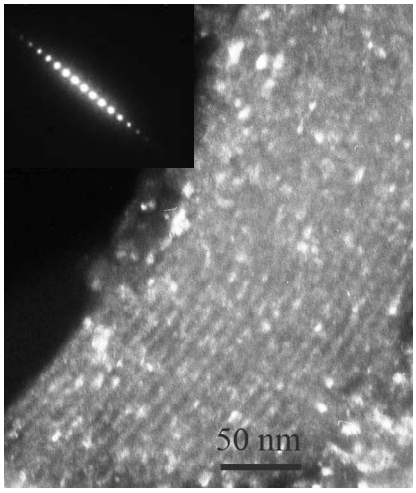


Figure 32 : *Micrographie MET en champ sombre du matériau calciné à 350°C*

2.4. Préparation de TiO_2 à partir de divers tensioactifs

La méthode de synthèse mise au point pour préparer des oxydes de titane mésoporeux à partir du copolymère tribloc P123 a été employée en utilisant d'autres tensioactifs non ioniques. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à un tensioactif de la même famille, le tensioactif F127 de formule ($PEO_{100}PPO_{65}PEO_{100}$). La **Figure 33A** présente les diffractogrammes SAXS obtenus pour un matériau préparé avec une concentration massique de 62,5% de F127 dans la solution d'HCl (12M) et un rapport R'=0,011, traité sous atmosphère de NH_3 (a) et lavé à l'éthanol (b). Les diffractogrammes présentent deux raies, dont l'indexation est en accord avec une symétrie hexagonale. La structure hexagonale a été confirmée par microscopie électronique à transmission. La **Figure 34** présente une coupe longitudinale et une coupe transversale de l'échantillon préparé à partir de F127. Ces micrographes confirment la formation d'un réseau poreux hexagonal et mettent en évidence l'alignement régulier des canaux. Le matériau lavé a été analysé par adsorption-désorption d'azote. L'isotherme obtenue est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux et le diamètre des pores est centré sur 11,5 nm (**Figure 33B**), tandis que la surface spécifique de ce matériau s'élève à 457 $m^2.g^{-1}$.

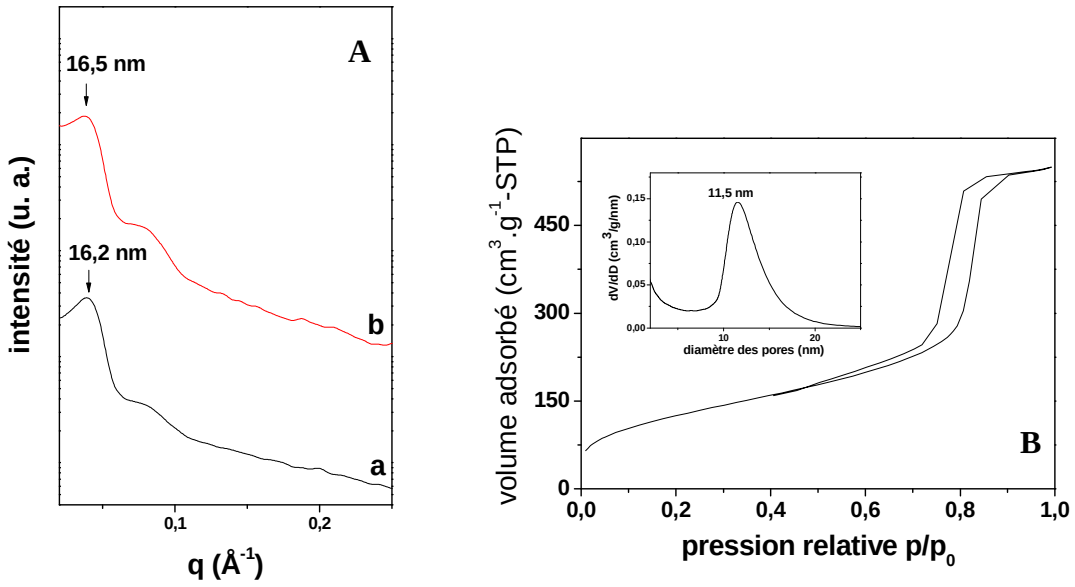


Figure 33 : *(A) Diffractogrammes SAXS du matériau préparé à partir de F127 (a) après traitement par NH_3(g) (b) après lavage à l'éthanol ; (B) isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution du diamètre des pores du matériau lavé à l'éthanol*

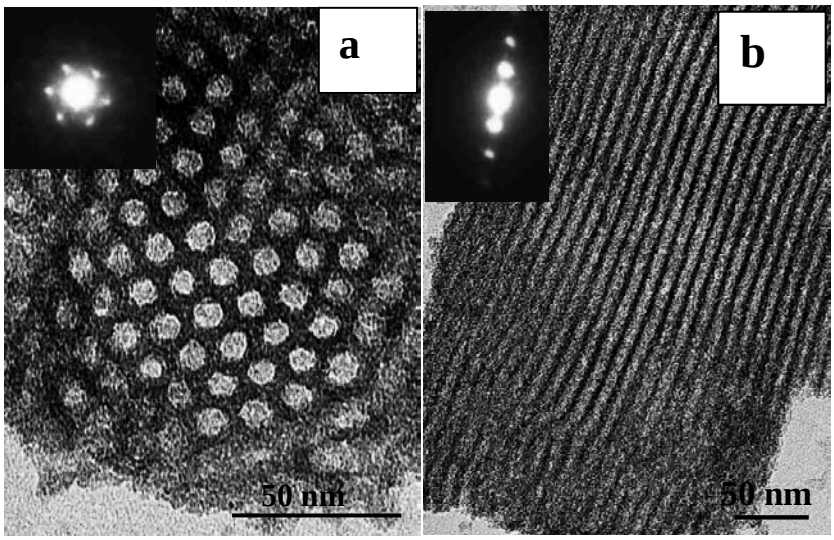


Figure 34 : *Micrographes MET du matériau préparé avec F127 (a) coupe transversale (b) coupe longitudinale*

Ensuite, des oxydes de titane mésoporeux ont également été préparé avec des tensioactifs fluorés et hydrogénés non ioniques de type alcools polyéthoxylés. Ces tensioactifs possèdent des chaînes hydrophobes et hydrophiles courtes ; ce qui permet de diminuer la taille des pores. La préparation d'oxydes de titane mésoporeux organisés à partir de ce type de tensioactif n'a, à notre connaissance, jamais été réalisé. Il est probable que l'étape d'élimination du tensioactif par calcination ait été limitante et n'ait pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. En étudiant les matériaux préparés à partir du P123, nous avons montré que la calcination à 350°C, température nécessaire à l'élimination totale du tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$, entraîne la contraction et la perte d'homogénéité du réseau poreux, alors que le tensioactif a déjà été partiellement éliminé par lavage. On peut penser également que si la calcination est directement réalisée sur la mésophase hybride, la dégradation du tensioactif altérera l'organisation des canaux. De plus, le diamètre des pores des matériaux silicatés préparés avec les tensioactifs éthoxylés est généralement compris entre 3 et 5 nm. Ainsi, dans le cas de la préparation de matériaux à base de TiO_2, la calcination entraînerait un rétrécissement de la taille des pores et le passage au domaine microporeux (<2 nm) voire un collapse des pores. Nous avons donc recherché une méthode qui permet de s'affranchir des problèmes liés à cette calcination.

Nous avons utilisé le tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$ pour élaborer des matériaux mésoporeux organisés à base de silice à partir du mécanisme LCT, ainsi que des films

mésoporeux organisés à base de TiO_2 selon la stratégie EISA (Chapitre III et IV). Pour préparer des matériaux à base de TiO_2 avec ce même tensioactif, un traitement sous atmosphère de NH_3 a été effectué. La **Figure 35A** donne les diffractogrammes SAXS obtenus après traitement sous atmosphère de NH_3 et après lavage à l'éthanol d'un échantillon préparé à partir de 33% de $R^F_8(EO)_9$ dans une solution d'HCl (12 M) et un rapport R'=0,13. Le spectre du matériau après traitement sous atmosphère de NH_3 présente trois pics qui peuvent être attribués aux réflexions 100, 110 et 200 correspondant à un arrangement hexagonal. Le spectre du matériau lavé à l'éthanol présente deux pics qui correspondent aux raies 100 et 110 d'une symétrie hexagonale indiquant que la structure est conservée. Cette structure a aussi été mise en évidence par microscopie électronique à transmission et il est possible d'observer l'enchaînement régulier des canaux sur les micrographes de coupes longitudinales (**Figure 36**). Le matériau a été analysé par adsorption-désorption d'azote. L'isotherme obtenue est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux et le diamètre des pores mesuré est de 2,4 nm (**Figure 35B**).

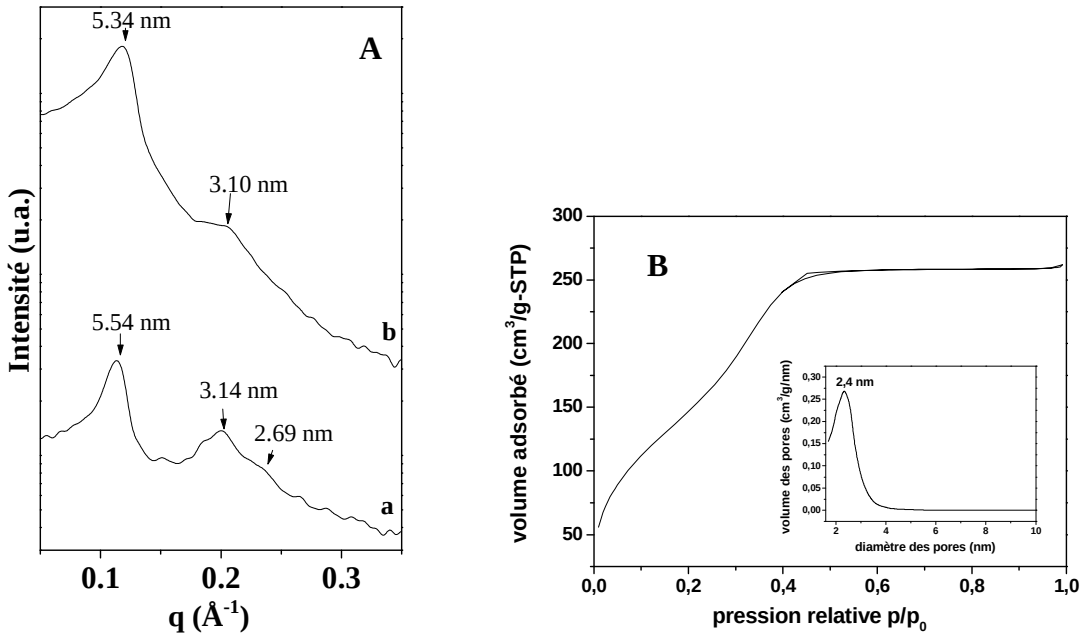


Figure 35 : *(A) Diffractogrammes SAXS du matériau avec $R^F_8(EO)_9$ (a) après traitement NH_3 (b) après lavage à l'éthanol ; (B) isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution du diamètre des pores du matériau lavé*

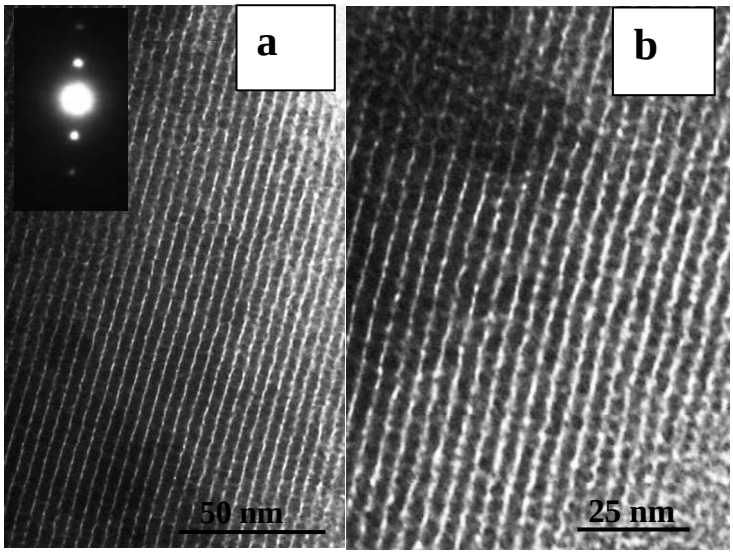


Figure 36 : *Micrographes MET du matériau préparé avec $R^F{}_8(EO)_9$ en coupe longitudinale*

La distance de Bragg mesurée pour ce matériau est de 5,3 nm et le paramètre de maille vaut par conséquent 6,1 nm. L'épaisseur des murs de titane, déduite à partir du diamètre des pores et du paramètre de maille, est de 3,7 nm. Cette valeur est supérieure aux épaisseurs des murs de silice mesurées dans les matériaux silicatés préparés selon LCT (≈2 nm). La surface spécifique de ce matériau atteint 589 $m^2.g^{-1}$, ce qui est relativement élevé pour un oxyde de titane.

Cette méthode de préparation de matériaux à base de TiO_2 a été à nouveau employée en utilisant un tensioactif hydrogéné de formule $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{20}OH$ et noté $C_{16}(EO)_{20}$. Le matériau a été préparé avec R'=0,1 et une concentration de $C_{16}(EO)_{20}$ de 66% dans une solution d'HCl (12 M). Le diffractogramme SAXS du matériau lavé à l'éthanol présente deux raies dont l'indexation met en évidence une symétrie hexagonale (**Figure 37a**). Néanmoins, l'isotherme obtenue par adsorption-désorption d'azote est de type I, caractéristique des matériaux microporeux (**Figure 37b**). La formation d'un réseau microporeux organisé est liée à l'augmentation de l'épaisseur des murs de TiO_2. En effet, l'épaisseur des murs dans ce matériau est au moins de 4,6 nm. La surface spécifique de ce matériau s'élève à 591 $m^2.g^{-1}$.

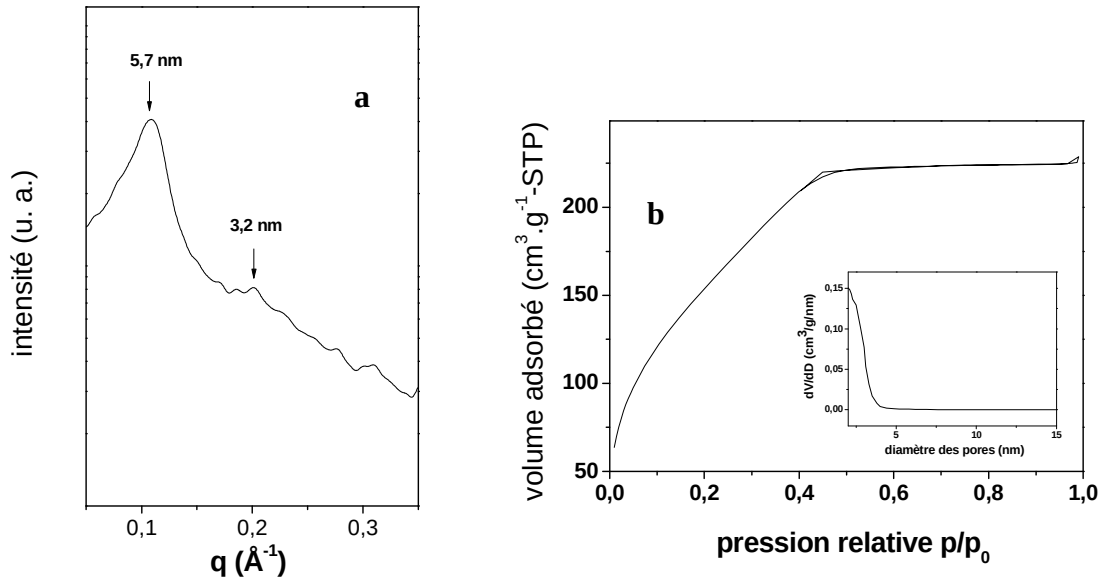


Figure 37 : *(a) Diffractogramme SAXS du matériau préparé avec $C_{16}(EO)_{20}$ lavé à l'éthanol ; (b) isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution du diamètre des pores du matériau lavé*

2.5. Activité photocatalytique

L'activité photocatalytique des matériaux préparés à base de TiO_2 a été estimée en utilisant la réaction de photodégradation du méthylorange. Tout comme dans le cas de l'étude portant sur les titanosilicates, l'absorbance de la bande à 465 nm a été utilisée pour estimer l'activité photocatalytique de plusieurs matériaux : TiO_2 amorphe obtenu après lavage à l'éthanol et TiO_2 calciné à 450°C composé de nanocristaux d'anatase. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en employant TiO_2 anatase préparé par sol-gel « standard » après traitement hydrothermal (cf. Chapitre IV). Le protocole employé pour ces analyses est similaire à celui utilisé pour les mesures d'activité photocatalytique des titanosilicates. L'expérience est réalisée en plaçant 30 mg de TiO_2 sous agitation dans 100 mL d'une solution de méthylorange à 15 $mg.L^{-1}$. Le mélange est ensuite irradié à l'aide d'une lampe UV et les prélèvements effectués à intervalles de temps réguliers sont filtrés. Les échantillons sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 200 et 600 nm. Les résultats obtenus sont présentés **Figure 38**. Lorsque le méthylorange est dégradé par l'oxyde de titane mésoporeux organisé nanocristallin, la bande à 465 nm, caractéristique du méthylorange, diminue progressivement lorsque le temps d'irradiation UV augmente. Le matériau TiO_2 amorphe présente également une activité photocatalytique, mais la vitesse de dégradation du méthylorange est bien inférieure.

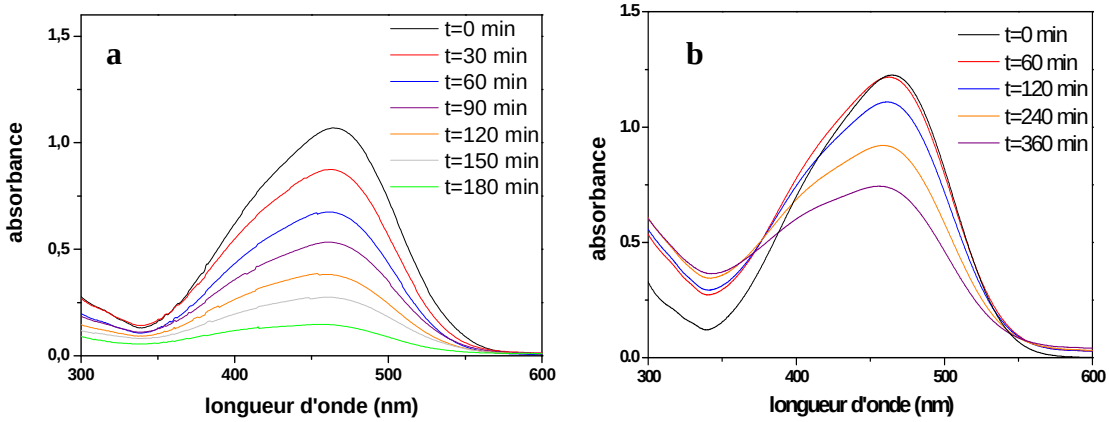


Figure 38 : *Evolution de la bande d'absorbance à λ max=465 nm du méthylorange en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO_2 (a) calciné à 450°C (b) lavé à l'éthanol*

Le taux de décomposition (A/A_0) du méthylorange en fonction du temps est présenté sur la **Figure 39**. Les résultats montrent que l'échantillon de TiO_2 calciné à 450°C est plus photoactif qu'un échantillon d'anatase obtenu par sol-gel standard. En effet, pour dégrader 83 % du méthylorange de la solution, 3 heures sont nécessaires avec l'échantillon calciné, contre 4 heures pour l'échantillon d'anatase préparée par sol-gel. Le matériau amorphe présente une activité photocatalytique faible, 6 heures sont nécessaires pour dégrader 40% du méthylorange de la solution. La faible activité de TiO_2 amorphe peut être attribuée à la présence de défauts en surface et au cœur du matériau qui favorisent la recombinaison des paires électron-trou et contribuent à l'affaiblissement de l'activité photocatalytique[127, 144].

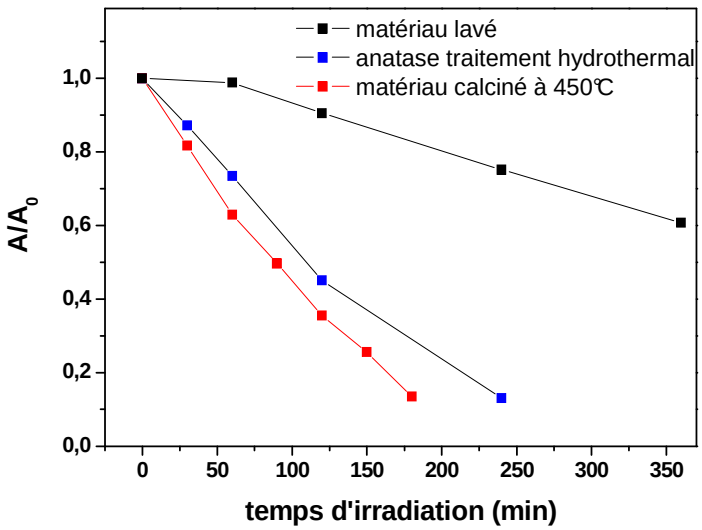


Figure 39 : *Décomposition du méthylorange en fonction du temps d'irradiation*

L'oxyde de titane mésoporeux nanocristallin présente une activité photocatalytique supérieure à celle de l'échantillon anatase utilisé comme référence. Dans la partie consacrée aux titanosilicates, deux phénomènes ont été considérés pour expliquer la différence d'activité avec l'anatase : la surface spécifique des matériaux et la taille des cristallites d'anatase.

A cette température de calcination (450°C), la surface spécifique du matériau est proche de celle de la référence anatase (<200 $m^2.g^{-1}$). Par conséquent, la différence d'activité ne doit pas être liée à la surface spécifique, mais à la taille des cristallites[126]. En effet, l'échantillon calciné à 450°C est composé de cristallites d'anatase dont la taille est inférieure à 10 nm. Une faible taille de cristallites donne naissance à un grand nombre de particules, lesquelles agissent comme des générateurs de radicaux. Ces radicaux sont des oxydants puissants qui réagissent avec le polluant adsorbé en surface du matériau. Comparés à l'anatase référence, le nombre de radicaux produits est donc plus important avec le matériau nanocristallin et l'activité photocatalytique mesurée est supérieure. Cependant, si l'on tient compte de la quantité de titane présente dans chaque échantillon, les titanosilicates présentent une activité supérieure au matériau à base de TiO_2 pur. Ces matériaux étant nanocristallins avec des tailles de cristallites proches, on peut suggérer que la surface spécifique plus élevée des titanosilicates permet d'adsorber une quantité de méthylorange plus importante en surface. L'interaction polluant/photocatalyseur est ainsi favorisée tout comme la réaction de photodégradation.

2.6. Conclusion

Au final, nous avons réussi à synthétiser des oxydes de titane mésoporeux organisés en utilisant un procédé inspiré des mécanismes LCT et EISA. Afin de limiter la réactivité du précurseur de titane ainsi que la formation de gels, les matériaux ont été synthétisés en milieu alcoolique acide. Ces conditions permettent de bloquer la précipitation de TiO_2, celle-ci étant provoquée grâce à un traitement de la mésophase hybride sous atmosphère d'ammoniac. Contrairement aux méthodes habituellement employées, cette méthode permet de réaliser la cristallisation du TiO_2 en phase anatase indépendamment de l'élimination du tensioactif. Les matériaux préparés selon cette méthode présentent une structure hexagonale mise en évidence par SAXS et TEM. Le diamètre des pores peut être facilement modulé en faisant varier le rapport R' (rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique) ou la quantité de tensioactif

dans l'acide. Néanmoins, les analyses Raman et DRX montrent que le titane est amorphe dans ces matériaux. Pour cristalliser l'oxyde de titane, un traitement thermique a été réalisé et la formation d'anatase a lieu à partir de 350°C sans perte de la mésostructure. La taille des cristallites, évaluée par Raman et par microscopie électronique en champ sombre, est estimée à environ 10 nm. Cette méthode a été utilisée avec succès avec des tensioactifs non ioniques hydrogénés et fluorés ayant des longueurs de chaînes différentes. L'utilisation de différents « template » permet de moduler la taille des pores des matériaux. L'activité photocatalytique a été évaluée sur la photodégradation du méthylorange. Les résultats montrent que ces matériaux sont plus photoactifs que l'anatase pure synthétisée au laboratoire.

Conclusion générale et perspectives

La première étape de ce travail a consisté à préparer des matériaux mésoporeux silicatés à partir de cristaux liquides (LCT) et de faire une étude comparative avec l'utilisation du mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM. Ces deux voies, basées sur le procédé sol-gel, impliquent la présence de précurseurs qui en s'hydrolysant libèrent de l'alcool. Nous avons utilisé le tétraméthoxysilane (TMOS) comme source de silice qui produit du méthanol, et deux tensioactifs fluorés non ioniques de formule $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$ noté $R^F_7(EO)_8$ et $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ noté $R^F_8(EO)_9$. Les diagrammes de phase de ces tensioactifs dans l'eau ont été réalisés en présence de méthanol afin de déterminer les limites des phases micellaires et cristal liquide et d'observer l'effet de la solubilisation du méthanol dans ces systèmes. Dans les deux cas, les phases micellaires s'étendent au fur et à mesure que la concentration en alcool augmente tandis que les phases cristal liquide sont détruites avec l'ajout de méthanol. Le mécanisme CTM a été exploité en utilisant des solutions micellaires et nous avons montré que selon le tensioactif utilisé, l'effet du méthanol pouvait entraîner, soit la perte de la mésostructure, soit au contraire favoriser la structuration. Cette différence de comportement est associée à la présence ou non d'une courbe de points de trouble. En effet, des travaux réalisés au laboratoire ont montré que lorsque la température à laquelle la source de silice est ajoutée à la solution micellaire est éloignée de la température de point de trouble, alors la formation de matériaux organisés est possible. Le système $R^F_7(EO)_8$/eau présente un point de trouble à 24°C et seul l'ajout d'un additif, ici le méthanol, qui entraîne une élévation de la température du point de trouble par effet « salting in » en favorisant l'hydratation des molécules de tensioactifs, permet la formation de matériaux mésoporeux structurés. Les matériaux préparés à partir des micelles de $R^F_8(EO)_9$ dans l'eau sont organisés et l'ajout de méthanol dans ce système conduit à la perte progressive de l'arrangement hexagonal. La formation des liaisons hydrogènes entre les têtes polaires du tensioactif et la silice est perturbée par le méthanol qui interfère avec l'eau et le mécanisme CTM est alors contrarié.

La détermination du diagramme de phase $R^F_8(EO)_9$/eau a mis en évidence la présence d'une phase hexagonale qui a été mise à profit pour préparer des matériaux selon le mécanisme LCT. Nous avons montré que la présence de 15% de méthanol conduit à la disparition de la phase hexagonale, par conséquent, le méthanol doit être éliminé en cours de

synthèse. Le protocole de synthèse a été optimisé en examinant différents paramètres. Les résultats montrent que l'organisation des matériaux dépend du choix de l'acide et du pH, puisque lorsque HCl est utilisé à la place de H_2SO_4, les matériaux sont mieux structurés. Cette différence est probablement liée à la nature du contre-ion. Les matériaux organisés sont obtenus uniquement pour des valeurs de pH<2, avec une structuration optimale à pH=1,3. Ce résultat est associé au processus de dissolution-reprécipitation de la silice. L'influence du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique a mis en évidence que la structuration des matériaux est obtenue pour une gamme de rapport bien définies. En effet, lorsque la quantité de silice ajoutée est trop faible, celle-ci n'est pas suffisante pour recouvrir les cristaux liquides. Au contraire, des concentrations de silice trop importantes conduisent à une polymérisation anarchique d'une fraction de la silice. Finalement, nous avons examiné les caractéristiques des matériaux au regard des paramètres structuraux de la phase cristal liquide hexagonale. Nous avons montré que pour des concentrations en tensioactif dans l'eau supérieures à 55%, le diamètre des pores des matériaux est proche du diamètre hydrophobe des cylindres de la phase hexagonale. En revanche, pour des concentrations en tensioactif dans l'eau inférieures à 55%, les diamètres des pores augmentent et l'épaisseur des murs de silice diminue, au fur et à mesure que la teneur en eau augmente, en provoquant une atténuation progressive de la structuration.

Le second volet de la thèse a été consacré à la préparation de titanosilicates en utilisant les mécanismes CTM et LCT à partir respectivement de la phase micellaire et de la phase hexagonale du système $R^F_8(EO)_9$/eau. Les matériaux ont été élaborés pour des teneurs en titane dans la silice comprises entre 0 et 20%. L'augmentation de la teneur en titane dans les échantillons a été mise en évidence par analyse élémentaire. Nous avons montré que l'incorporation de titane dans la matrice silicatée conduit à la perte de structure des matériaux car l'isopropoxyde de titane est plus réactif que le tétraméthoxysilane. Néanmoins, avec le mécanisme LCT, il est possible d'incorporer plus de titane tout en conservant un matériau organisé. La présence d'anatase dans les matériaux a été mise en évidence par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. L'analyse XPS montre que la localisation et l'environnement de TiO_2 dans les matériaux semblent être différents en fonction du mécanisme employé. Ainsi, avec le mécanisme CTM, TiO_2 anatase se forme plutôt en surface, tandis qu'avec le mécanisme LCT une dispersion monoatomique de Ti^{4+} dans des sites tétraédriques par substitution d'atomes de silicium par le titane et une concentration en anatase plus faible sont constatées. Par conséquent, les titanosilicates préparés selon le mécanisme CTM semblent être de bons candidats pour la photocatalyse, tandis que les

titanosilicates préparés selon le mécanisme LCT semblent être plus intéressants pour l'oxydation catalytique. L'activité photocatalytique de ces composés a été testée sur la réaction de photodégradation du méthylorange. Les résultats montrent que l'activité photocatalytique des composés préparés selon le mécanisme CTM est systématiquement supérieure à celle des composés préparés selon le mécanisme LCT.

Le dernier chapitre de cette thèse a été consacré à la préparation d'oxyde de titane mésoporeux sous forme de films et de poudres. Les films, préparés selon le mécanisme EISA avec le tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$, sont déposés par dip-coating sur plaque de silicium ou de verre selon le mécanisme EISA. Les concentrations en tensioactif dans l'eau correspondent à la phase hexagonale et les rapports tensioactif/précurseur inorganique correspondent aux conditions qui permettent d'obtenir des mésostructures selon le mécanisme LCT. Les analyses GISAXS ont montré que les films préparés avec $TiCl_4$ présentent une structure de type hexagonale 2D, dans laquelle les tubes sont alignés parallèlement au substrat. Ces films sont constitués de 8 bicouches et l'épaisseur a été évaluée à environ 43 nm à l'aide des courbes de réflectivité et par AFM. Au contraire, les films préparés avec $TiOCl_2$;$7H_2O$;1,4HCl présentent une structure rectangulaire centrée. Cette différence est attribuée à la présence d'eau apportée par le précurseur qui entraîne une diminution du rapport volumique des espèces inorganiques/organiques et a pour conséquence une contraction de la mésophase. Différentes méthodes d'extraction ont été utilisées pour éliminer le tensioactif. La spectroscopie Raman a permis d'évaluer l'efficacité de l'extraction en montrant que le lavage au toluène est plus performant que le lavage à l'éthanol. De plus, la spectroscopie Raman met en évidence que le film est constitué de TiO_2 rutile et amorphe. La calcination du film hybride pendant deux heures à une température de 350°C suivie d'un lavage de deux heures dans l'éthanol à une température de 80°C a permis d'éliminer 98% du tensioactif. Cependant la calcination entraîne une contraction dans la direction normale à la surface du film.

En développant une méthode qui combine le mécanisme transcriptif et la stratégie EISA, des matériaux mésoporeux à base de TiO_2 ont été préparés avec différents types de tensioactifs non ioniques hydrogénés et fluorés. La synthèse est effectuée en milieu alcoolique, pour éviter la formation de gels, en présence d'acide pour stopper la polymérisation du précurseur de titane. La polymérisation du titane est déclenchée après formation de la mésophase hybride par traitement à l'ammoniac. Un lavage à l'éthanol peut ensuite être effectué afin d'éliminer le tensioactif. Les profils d'évolution de la structure, du diamètre des pores et de la surface spécifique des matériaux préparés à partir du copolymère tribloc P123 ont été réalisés en fonction de la concentration en tensioactif dans la solution

d'HCl et du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique R'. Ces profils mettent en évidence que la formation de TiO_2 mésoporeux organisés selon un arrangement hexagonal des pores est obtenue pour des concentrations en P123 dans l'acide qui correspondent au domaine des cristaux liquides. Comme avec la silice, les matériaux structurés ont été obtenus que pour une gamme de R' limitée. Pour des concentrations en titane trop faible, la quantité de titane n'est pas suffisante pour recouvrir les cristaux liquides et lorsque la concentration en titane est trop importante, une polymérisation anarchique du titane est observée. Cependant, les matériaux préparés selon cette méthode sont composés de TiO_2 amorphe. Pour cristalliser TiO_2 en phase anatase, les matériaux ont dû être calcinés. Les analyses DRX et Raman ont mis en évidence que la formation d'anatase est obtenue à partir de 350°C et que la structure des matériaux est conservée jusqu'à 450°C. La taille des cristallites d'anatase a été estimée inférieure à 10 nm. Cette technique a donc permis de préparer des matériaux mésoporeux à base de TiO_2 anatase nanocristallin. L'activité photocatalytique de ces matériaux a été évaluée en utilisant la réaction de photodégradation du méthylorange et les résultats montrent que l'activité photocatalytique des oxydes de titane mésoporeux organisés est plus importante que celle d'un échantillon de TiO_2 anatase préparé par traitement hydrothermal.

L'emploi du tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$ a permis également de synthétiser des oxydes de titane mésoporeux organisés mais les composés sont amorphes.

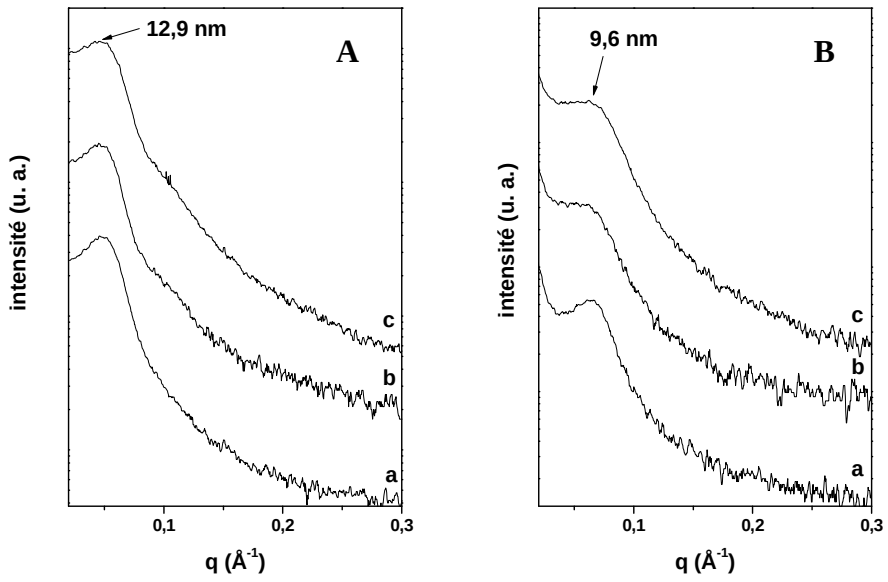
Dans ce travail, nous avons montré qu'en utilisant le mécanisme LCT pour la préparation de titanosilicates, la substitution du silicium par Ti^{4+} semble être favorisée. Il a été démontré par ailleurs que Ti^{4+} isolé dans un environnement tétraédrique peut être utilisé en tant que catalyseur pour les réactions d'oxydations sélectives en présence d'oxydant tel que H_2O_2[78]. Néanmoins, la formation d'anatase, hors du réseau tétraédrique, est un facteur limitant pour les réactions d'oxydation. Il est également connu que, quelle que soit la méthode utilisée, des espèces extra-charpentes apparaissent pour des rapports molaires $r=\frac{Ti}{Ti+Si}>0,02$[145]. Il serait par conséquent intéressant d'effectuer des réactions d'oxydation avec les titanosilicates et principalement avec le matériau préparé selon le mécanisme LCT pour r=5%, puisque l'analyse XPS a mis en évidence une importante fraction de titane en conformation tétraédrique Ti^{4+}.

La méthode, mise au point dans ce travail, qui a permis de synthétiser des oxydes de titane mésoporeux doit maintenant être généralisée pour d'autres oxydes tels que ZrO_2 et

MgO ou encore à des oxydes mixtes. Les précurseurs de ces oxydes présentent une réactivité généralement supérieure à celle du titane. En effet, la réactivité des oxydes dépend du facteur N-Z dont la valeur est de 0 pour la silice et de 2 pour TiO_2. Selon le **Tableau I** donné dans le Chapitre I, N-Z passe à 3 pour les précurseurs de zirconium et à 4 pour les précurseurs de magnésium.

Dans le but de préparer des oxydes mixtes SiO_2-TiO_2, SiO_2-ZrO_2 et TiO_2-ZrO_2, des expériences préliminaires ont été réalisées à partir de P123 et de mélange équimolaire de TMOS, $Ti(Oipr)_4$ et $Zr(Opr)_4$. Le protocole utilisé est similaire à celui de la préparation des matériaux mésoporeux à base de TiO_2. Les matériaux sont préparés à partir de 33% de P123 dans une solution d'HCl et pour R'=0,015. Les diffractogrammes SAXS de ces matériaux sont présentés **Figure 1**. Pour ces trois matériaux mixtes, les diffractogrammes SAXS réalisés à différentes étapes de la synthèse sont tous caractéristiques d'une structure vermiforme. Cependant, les diffractogrammes des matériaux hybrides présentent une raie plus fine que ceux des matériaux traités par NH_3 (g) et lavés à l'éthanol. Les paramètres de synthèse doivent donc être optimisés de manière à obtenir des matériaux mixtes structurés.

Le traitement sous atmosphère d'ammoniac s'est révélé efficace pour déclencher la polymérisation de TiO_2 et cette méthode a été appliquée pour la préparation de matériaux. Il serait également intéressant d'appliquer ce traitement à la préparation des films. Il serait ainsi possible d'immobiliser la structure du film directement après le dépôt et d'éliminer l'étape de traitement thermique nécessaire pour condenser TiO_2.



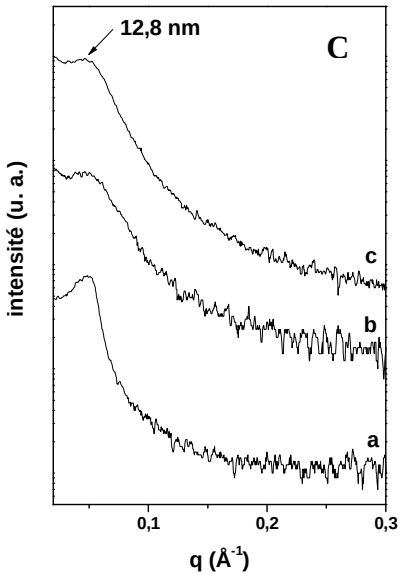


Figure 1 : *Diffractogrammes SAXS des matériaux mixtes (A) SiO_2-TiO_2 (B) SiO_2-ZrO_2 (C) TiO_2-ZrO_2 avec (a) hybride (b) après traitement ammoniac (c) matériau lavé*

Références bibliographiques

[1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.

[2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.

[3] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, *US Patent 3 556 725* **1971**

[4] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 283.

[5] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.

[6] J. C. Ravey, M. J. Stébé, *Colloid Surface A* **1994**, *84*, 11.

[7] D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P. Mc Donald, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 975.

[8] J. J. Ebelmen, *Ann. Chem. Phys.* **1846**, *57*.

[9] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007.

[10] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* **1995**, *378*, 366.

[11] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.

[12] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014.

[13] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.

[14] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.

[15] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 317.

[16] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865.

[17] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242.

[18] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.

[19] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.

[20] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2070.

[21] C. Chen, H. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.

[22] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317.

[23] N. R. B. Coleman, G. S. Attard, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44*, 73.

[24] J. L. Blin, P. Lesieur, M. J. Stébé, *Langmuir* **2003**, *20*, 491.

[25] F. Michaux, C. Carteret, M. J. Stébé, J. L. Blin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 308.

[26] J. L. Blin, M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11399.

[27] C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 431.

[28] C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, M. Antionetti, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 613.

[29] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 994.

[30] S. A. El-Safty, J. Evans, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 117.

[31] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2892.

[32] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 384.
[33] S. A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5476.
[34] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1893.
[35] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 47.
[36] S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9255.
[37] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073.
[38] A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *Spa. Pat.* **1993**, 930 132 7.
[39] A. Corma, M. T. Navarro, J. P. J. Pariente, *Chem. Commun.* **1994**, 147.
[40] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Catal.* **1995**, *156*, 65.
[41] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.
[42] M. D. Alba, Z. Luan, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2178.
[43] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.
[44] J. E. Haskouri, M. Gutierrez, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, P. Amoros, S. Cabrera, M. D. Marcos, *Chem. Commun.* **2001**, 309.
[45] M. A. Markowitz, S. Jayasundera, J. B. Miller, J. Klaehn, M. C. Burleigh, M. S. Spector, S. L. Golledge, D. G. Castner, B. P. Gaber, *Dalton Transactions* **2003**, 3398.
[46] J. Yu, Z. Feng, L. Xu, M. Li, Q. Xin, Z. Liu, C. Li, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 994.
[47] Y. Luo, G. Z. Lu, Y. L. Guo, Y. S. Wang, *Catalysis Communications* **2002**, *3*, 129.
[48] Y. Chen, Y. Huang, J. Xiu, X. Han, X. Bao, *Appl. Cata. A-Gen.* **2004**, *273*, 185.
[49] W.-H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3413.
[50] M. E. Raimondi, E. Gianotti, L. Marchese, G. Martra, T. Maschmeyer, J. M. Seddon, S. Coluccia, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7102.
[51] M. E. Raimondi, J. M. Seddon, L. Marchese, E. Gianotti, S. Coluccia, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **1999**, 87.
[52] M. Morey, A. Davidson, G. Stucky, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 99.
[53] A. Corma, Q. Kan, F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 579.
[54] Y. Han, F.-S. Xiao, S. Wu, Y. Sun, X. Meng, D. Li, S. Lin, F. Deng, X. Ai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7963.
[55] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 552.
[56] J. H. Zhu, W. Shen, H. L. Xu, Y. M. Zhou, C. Z. Yu, D. Y. Zhao, *Acta Chim Sinica* **2003**.
[57] S. A. Bagshaw, T. Kemmitt, N. B. Milestone, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 419.
[58] P. Wu, H. Sugiyama, T. Tatsumi, R. R. W.-S. A. C. W. L. Sang-Eon Park, C. Jong-San, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *146*, 613.
[59] W. Zhang, M. Froba, J. Wang, P. T. Tanev, J. Wong, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9164.
[60] M. S. Kang, W. J. Hong, M. S. Park, *Appl. Catal. B-Environ.* **2004**, *53*, 195.
[61] W. Lin, H. Han, H. Frei, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18269.
[62] G. Wittmann, K. Demeestere, A. Dombi, J. Dewulf, H. Van Langenhove, *Appl. Catal. B- Environ.* **2005**, *61*, 47.
[63] G. Li, X. S. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3569.
[64] Y. Hu, G. Martra, J. Zhang, S. Higashimoto, S. Coluccia, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1680.
[65] S. G. Zhang, Y. Fujii, H. Yamashita, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 659.

[66] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi, *Catal. Today* **1998**, *44*, 327.
[67] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159.
[68] B. J. Aronson, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2842.
[69] Y.-H. Hsien, C.-F. Chang, Y.-H. Chen, S. Cheng, *Appl. Catal. B-Environ.* **2001**, *31*, 241.
[70] K. Yamagishi, S. Namba, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *60*, 171.
[71] R. D. Oldroyd, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, P. A. MacFaul, D. W. Snelgrove, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2787.
[72] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2871.
[73] S. Zheng, L. Gao, Q.-h. Zhang, J.-k. Guo, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 723.
[74] K. K. Kang, W. S. Ahn, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, *159*, 403.
[75] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898.
[76] A. A. Belhekar, S. V. Awate, R. Anand, *Catalysis Communications* **2002**, *3*, 453.
[77] R. van Grieken, J. Aguado, M. J. López-Muñoz, J. Marugán, *J Photoch. Photobio. A* **2002**, *148*, 315.
[78] J. Li, C. Zhou, H. Xie, Z. Ge, L. Yuan, X. Li, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2006**, *15*, 164.
[79] R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, D. Ozkaya, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1849.
[80] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature* **1997**, *389*, 364.
[81] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.
[82] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *395*, 583.
[83] D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, P. A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A. R. Balkenende, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1085.
[84] P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3284.
[85] G. J. Soler-Illia, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2000**, 493.
[86] G. J. A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P. A. Albouy, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 156.
[87] E. L. Crepaldi, G. J. d. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. o. Ribot, C. m. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9770.
[88] M. Fröba, O. Muth, A. Reller, *Solid State Ionics* **1997**, 101.
[89] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 315.
[90] J. Blanchard, F. Schüth, P. Trens, M. Hudson, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *39*, 163.
[91] M. Thieme, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 193.
[92] D. T. On, *Langmuir* **1999**, *15*, 8561.
[93] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 493.
[94] B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G. D. Stucky, D. Zhao, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 159.
[95] B. Tian, H. Yang, X. Liu, S. Xie, C. Yu, J. Fan, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 1824.
[96] Y. Wan, H. Yang, D. Zhao, *Accounts Chem. Res.* **2006**, *39*, 423.
[97] M. Alibrahim, M. J. Stébé, G. Dupont, J. C. Ravey, *J. Chim. Phys.* **1997**, *94*,.
[98] Y. Diaz-Fernandez, S. Rodriguez-Calvo, A. Perez-Gramatges, *PCCP Phys. Chem. Ch. Ph.* **2002**, *4*, 5004.
[99] T. Gu, P. A. Galera-Gómez, *Colloid Surface A* **1999**, *147*, 365.

[100] M. Ueda, T. Urahata, A. Katayama, N. Kuroki, *Colloid Polym. Sci.* **1980**, *258*, 1202.
[101] A. van Bommel, R. M. Palepu, *Colloid Surface A* **2004**, *233*, 109.
[102] H. Schott, S. K. Han, *Journal Pharm. Sci.* **1975**, *64*, 658.
[103] I. V. Rao, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interf. Sci.* **1986**, *113*, 375.
[104] C. J. Brinker, G. Scherer, in *The Physics and Chemistry of Sol−Gel Processing*, Academic Press, Boston, **1990**, pp. 97.
[105] F. Michaux, J. L. Blin, M. J. Stébé, *Langmuir* **2007**, *24*, 1044.
[106] M. Yuan, J. Tang, C. Yu, Y. Chen, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 660.
[107] R. Leboda, E. Mendyk, V. A. Tertykh, *Mater. Chem. Phys.* **1996**, *43*, 53.
[108] G. Herrier, J.-L. Blin, B.-L. Su, *Langmuir* **2001**, *17*, 4422.
[109] C. J. Brinker, *J. of Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31.
[110] H.-P. Lin, C.-P. Kao, C.-Y. Mou, S.-B. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7885.
[111] G. Schulz-Ekloff, J. Rathouský, A. Zukal, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 273.
[112] Z. Y. Wu, Y. F. Tao, Z. Lin, L. Liu, X. X. Fan, Y. Wang, *J. Phy. Chem. C* **2009**, *113*, 20335.
[113] M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, A. Z. Claudio Morterra, C. Giacomo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *48*, 133.
[114] K. S. Smirnov, B. van de Graaf, *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 133.
[115] J. A. Melero, J. M. Arsuaga, P. d. Frutos, J. Iglesias, J. Sainz, S. Blázquez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 364.
[116] I. Grohmann, W. Pilz, G. Walther, H. Kosslick, V. A. Tuan, *Surf. Interface Anal.* **1994**, *22*, 403.
[117] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *J Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4123.
[118] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3680.
[119] V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, B. C. Muddle, *Physical Review B* **2005**, *71*, 184302.
[120] S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2730.
[121] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593.
[122] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 448.
[123] B. Notari, W. O. H. D.D. Eley, G. Bruce, in *Advances in Catalysis, Vol. 41*, Academic Press, **1996**, pp. 253.
[124] X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5653.
[125] T. Tasaki, T. Wada, K. Fujimoto, S. Kai, K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, M. Kukizaki, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1103.
[126] A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan, *J. Catal.* **2000**, *192*, 185.
[127] V. F. Stone, R. J. Davis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1468.
[128] M. J. Henderson, A. Gibaud, J. F. Bardeau, J. W. White, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2478.
[129] A. Gibaud, J. F. Bardeau, M. Dutreilh-Colas, M. Bellour, V. V. Balasubramanian, A. Robert, A. Mehdi, C. Reye, R. J. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1854.
[130] A. Gibaud, D. Grosso, B. Smarsly, A. Baptiste, J. F. Bardeau, F. Babonneau, D. A. Doshi, Z. Chen, C. J. Brinker, C. Sanchez, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6114.
[131] S. Dourdain, J. F. Bardeau, M. Colas, B. Smarsly, A. Mehdi, B. M. Ocko, A. Gibaud, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 113.
[132] J. J. Rousseau, A. Gibaud, *Crystallographie Géométrique et Radiocristallographie* **2007**.

[133] A. M. Tikhonov, M. Li, M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8065.
[134] T. Cottineau, M. Richard-Plouet, A. Rouet, E. Puzenat, H. Sutrisno, Y. Piffard, P.-E. Petit, L. Brohan, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1421.
[135] X.-F. Zhou, C.-Z. Yu, J.-W. Tang, X.-X. Yan, D.-Y. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79*, 283.
[136] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, P.-A. Albouy, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **2001**, 1582.
[137] M. Pelaez, A. A. de la Cruz, E. Stathatos, P. Falaras, D. D. Dionysiou, *Catal. Today* **2009**, *144*, 19.
[138] B. Dittert, F. Stenzel, G. Ziegler, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 5437.
[139] S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan, A. Gibaud, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15157.
[140] I. M. Hung, Y. Wang, C.-F. Huang, Y.-S. Fan, Y.-J. Han, H.-W. Peng, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 2065.
[141] T. Hongo, A. Yamazaki, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 275.
[142] A. Golubović, M. Šćepanović, A. Kremenović, S. Aškrabić, V. Berec, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Popović, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2009**, *49*, 311.
[143] A. R. Liu, S. M. Wang, Y. R. Zhao, Z. Zheng, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99*, 131.
[144] B. Ohtani, Y. Ogawa, S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3746.
[145] J. E. Gallot, D. Trong On, M. P. Kapoor, S. Kaliaguine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3458.

Résumé :

Ce travail est consacré à la préparation de matériaux mésoporeux à partir de cristaux liquides formés avec des tensioactifs fluorés selon le mécanisme transcriptif LCT. Les paramètres de synthèse ont été optimisés pour la préparation de silices mésostructurées à partir de la phase hexagonale du système eau/$C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$. Les résultats montrent une corrélation entre le diamètre des pores des matériaux et les diamètres hydrophobes mesurés dans les cristaux liquides. L'incorporation de TiO_2 dans une matrice silicatée selon la méthode de coprécipitation a été réalisée en utilisant soit des micelles (mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM), soit la phase hexagonale du système $C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$/eau (mécanisme transcriptif LCT). Dans les deux cas, l'incorporation de titane conduit à une perte de la structure et à une diminution de la surface spécifique. L'utilisation du mécanisme CTM favorise la formation de TiO_2 anatase en surface du matériau, tandis que pour le mécanisme LCT, la substitution du silicium par le titane au cœur du matériau a été mise en évidence. Des films minces mésostructurés à base de TiO_2 ont été réalisés à partir de la méthode EISA. Les analyses par diffraction des rayons X à incidence rasante couplées à des mesures de réflectivité ont permis de mettre en évidence la structure des films et de déterminer les épaisseurs des couches qui constituent les films. Enfin, une méthode originale de synthèse de matériaux mésoporeux organisés à base de TiO_2 a été développée. La précipitation de TiO_2 dans la mésophase hybride est déclenchée à l'aide d'un traitement par $NH_{3\,(g)}$. La structure des matériaux est conservée après l'étape de calcination laquelle permet de cristalliser TiO_2 en phase anatase. L'activité photocatalytique de ces matériaux a ensuite été testée sur la réaction de photodégradation du méthylorange.

Mots clés : Matériaux poreux, Silicium poreux, cristaux liquides, matière molle, oxyde de titane

Summary :

This work deals with the preparation of mesoporous materials from fluorinated liquid crystals via the LCT mechanism. Synthesis parameters have been optimized for the preparation of ordered mesoporous silica with the hexagonal H_1 phase of water/$C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$ system. Results show a correlation between pore diameters of materials and hydrophobic diameters measured in liquid crystals. According to the coprecipitation method, incorporation of TiO_2 in a silica matrix, synthesized using micelles (via the cooperative templating mechanism CTM) or the hexagonal phase of $C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$/water system (via liquid crystal templating mechanism LCT). Both pathways lead to a loss of mesopore ordering and a decrease of the specific surface area when titania content increases. If materials are prepared via CTM mechanism TiO_2 is present on the surface whereas TiO_2 is in the bulk when LCT mechanism is used. Mesoporous thin films have been prepared via EISA method. Grazing incidence small angle X-Ray scattering and reflectivity analysis have been used to define the structure of films and the thickness of the different layers. Finally an original method has been developed for the preparation of ordered titania mesoporous materials. Precipitation of titania in the hybrid mesophase is activated by a NH_3 treatment. The structure is preserved after calcination step which allow the formation of TiO_2 anatase. Photocatalytic activity of these materials has been tested on the photodegradation of methylorange.

Keywords : Porous materials, porous silicium, liquid crystals, soft matter, titania