



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Kheider- Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

THESE

Présentée par

BESSI Assia

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : Chimie

Option : Sciences des Matériaux

-----Thème-----

**Synthèse et caractérisations d'un composite à base
de polymère**

Soutenue publiquement le : 28 /04 /2019 Devant le jury composé de :

Mr. A. BOUTARFAIA	Prof. Université de BISKRA	Président
Mr. C. BOUDAREN	Prof. Université de Constantine- 1	Directeur de thèse
Mr. B. BOUDINE	Prof. Université de Constantine -1	Co-promoteur
Mr. H. MERAZIG	Prof. Université de Constantine -1	Examineur
Mr. A. MEGHEZZI	Prof. Université de BISKRA	Examineur
Mme. N. ABDESSLAM	MCA. Université de BISKRA	Examineur

Résumé

Dans ce travail, les nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) ont été synthétisées via le procédé sol-gel (chimie douce), utilisant l'alcoxyde de métal comme précurseur. Le TiO_2 est un matériau prometteur surtout lorsqu'il est réduit à l'échelle nanométrique. Dans ce travail, plusieurs temps de calcination ainsi que des divers solvants ont été étudiés. La structure, la morphologie et la taille des particules synthétisées ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscope électronique à balayage (MEB) et EDX.

Les diffractogrammes de DRX ont révélé une structure anatase du TiO_2 avec des tailles nanométriques. La taille moyenne des cristallites est de 17 nm pour le TiO_2 , synthétisé dans l'éthanol comme solvant. Les mesures IRTF confirment la structure anatase de TiO_2 . Les images MEB ont montré que la taille de particules agglomérées en agrégats nanométrique. L'activité photo-catalytique des nanoparticules synthétisées a été étudiée par photo-dégradation du colorant bleu de méthylène sous rayonnement ultraviolet.

De l'autre côté des nanocomposites de PolySulfone (PSu) chargé par le dioxyde de titane (TiO_2) ont été réalisés en utilisant la méthode de mélange en solution. L'effet des nanoparticules de TiO_2 sur les propriétés de Polysulfone (PSu) a été étudié en utilisant un certain nombre de techniques: diffraction des rayons X (XRD), analyse thermogravimétrique (TGA), microscopie électronique à balayage (MEB) et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour caractériser les nanocomposites obtenus.

A partir de l'analyse des données DRX, on observe que la taille moyenne des cristallites de TiO_2 utilisés dans le nanocomposite TiO_2 / PSu est d'environ 17 nm. Les résultats de la spectroscopie IRTF confirment l'existence de la phase TiO_2 tétragonale dans la matrice Polysulfone (PSu). Par rapport à la matrice pure PSu, les propriétés thermiques des films nanocomposites ont montré que la stabilité thermique est améliorée avec 20% de nanoparticules de TiO_2 .

Cette étude est approfondie par une série des nanoparticules de TiO_2 dopées au fer et cuivre à différents pourcentages par la méthode sol-gel. La substitution du fer et cuivre dans les nanoparticules synthétisées a été caractérisé par la diffraction des rayons X (DRX), IRTF, MEB et EDX. La diffraction des rayons X (DRX) a montré que tous les échantillons cristallisent sous une phase anatase. La taille des particules diminue quand le pourcentage du dopant (Fe et Cu) augmente. Les micrographes de microscope électronique à balayage (MEB) montrent des cristallites avec une taille nanométrique. Par ailleurs les spectres d'absorptions infrarouges (IRTF) des photocatalyseurs préparés présentent une fréquence vibrationnelle caractéristique de la liaison Ti-O. Le MEB a montré une bonne dispersion et bonne homogénéité à la surface d'une matrice polymérique de polysulfone après le dopage avec ces nanoparticules synthétisée, alors que les propriétés optiques montrent une sensibilisation plus importante pour les métaux dopants suite à une diminution de l'énergie du gap. L'activité photocatalytique est améliorée suite à une grande adsorption du colorant bleu de méthylène « BM » sur les nanomatériaux synthétisés.

Mots clés: TiO_2 , photocatalytique, nanoparticule, Sol-gel, nanocomposite.

Abstract

In this work, nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2) were synthesized via the sol-gel process (soft chemistry), using the metal alkoxide precursor. TiO_2 is a promising material especially when it is reduced to the nanoscale, but many parameters affect it. In this work, several calcination times as well as various solvents were studied. The structure, morphology and size of the synthesized particles were performed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and EDX. DRX diffractograms revealed anatase structure of TiO_2 with nanometric sizes. The average crystallite size is 17 nm for TiO_2 , synthesized in ethanol as solvent. Increasing the calcination time results an increase in size (21 nm). FTIR measurements confirm the anatase structure of TiO_2 . SEM images showed that the particle size agglomerated into nanoscale aggregates. The photo-catalytic activity of the synthesized nanoparticles was studied by photo-degradation of the methylene blue dye under ultraviolet radiation. On the other side of the titanium dioxide (TiO_2) loaded titanium dioxide PolySulfone (PSu) nanocomposites were made using the solution mixing method. Nanocomposite films of different weights (5.10, 15 and 20%) of inorganic nanoparticles were obtained after evaporation of the solvent. The effect of TiO_2 nanoparticles on the properties of PolySulfone (PSu) has been studied using a number of techniques: X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and infrared to Fourier transform (FT-IR) to characterize the nanocomposites obtained. From the analysis of the XRD data, it is observed that the average size of the TiO_2 crystallites used in the TiO_2 / PSu nanocomposite is about 17 nm. The results of the FT-IR spectroscopy confirm the existence of the tetragonal TiO_2 phase in the PolySulfone matrix (PSu). Compared to the pure PSu matrix, the thermal properties of the nanocomposite films have shown that the thermal stability is improved with 20% of TiO_2 nanoparticles. This study is deepened by a series of TiO_2 nanoparticles doped with iron and copper at different percentages by the sol-gel method. The substitution of iron and copper in synthesized nanoparticles has been characterized by X-ray diffraction (XRD), FTIR, SEM and EDX.

X-ray diffraction (XRD) showed that all samples crystallized under the anatase phase. The particle size decreases as the percentage of dopant (Fe and Cu) increases, Scanning electron micrograph (SEM) micrographs show an irregular shape with a nanometric size. In addition, the infrared absorption spectra (IRTF) show that the photocatalysts prepared have a characteristic vibrational frequency of Ti-O. Scanning electron micrograph (SEM) micrographs show crystallites with a nanoscale size. Moreover, the infrared absorption spectra (IRTF) of the photocatalysts prepared have a vibrational frequency characteristic of the Ti-O bond. The SEM showed good dispersion and good homogeneity on the surface of a polysulfone polymer matrix after doping with these synthesized nanoparticles, while the optical properties show a greater sensitization for doping metals following a decrease in energy. gap. The photocatalytic activity is improved following a large adsorption of the methylene blue dye "BM" on the synthesized nanomaterials.

Key words: TiO_2 , photocatalytic, nanoparticle, Sol-gel, nanocomposite.

ملخص:

في هذا العمل، تم إعداد الجسيمات النانو مترية لثاني أكسيد التيتان عبر طريقة سول-جل (كيمياء بسيطة) باستخدام الكوكسيد المعادن . ثاني أكسيد التيتان مادة واعدة خاصة عندما يتم تخفيضها إلى المقياس النانوي ، ولكن العديد من المعاملات تؤثر على ذلك. في هذا العمل ، تمت دراسة العديد من أوقات التكلس بالإضافة إلى العديد من المذيبات . فيما قمنا بتحليل عيناتنا عن طريق انعكاسات الأشعة السينية إكس، بالأشعة تحت الحمراء والمجهر الإلكتروني الماسح. فيما يلي قمنا بتحليل عيناتنا عن طريق انعكاسات الأشعة إكس، حيث أظهرت النتائج أن جميع العينات تبلورت و أخذت شكل أناتاز ، في حين أن حجم الجسيمات انخفض مع تزايد نسبة التطعيم سواء بالحديد أو النحاس في حين أظهرت صور مجهر المسح الإلكتروني شكل غير منتظم للجسيمات مع حجم نانومتري . كما أظهرت من جهة أخرى التحاليل عن طريق الأشعة تحت الحمراء عن ظهور ذبذبات تنسب إلى الرابطة الكيميائية التي تمثل ثاني أكسيد التيتان.

الجزء الثاني من هذا العمل تمثل في توزيع هذه الجسيمات في مصفوفة البوليمر (البولي سلفون). وقد تم تحديد المورفولوجيا وتوزيع هذه الجسيمات النانو مترية بواسطة مجهر المسح الإلكتروني فأظهرت النتائج توزيع جيد و متجانس لهذه الأخيرة على السطح كما أظهرت أيضا جزء من التكتلات ذات حجم نانومتري في حين أن الخواص البصرية تُظهر حساسية أكبر للمعادن المشبعة مما أدى إلى انخفاض في طاقة الفجوة. من جهة أخرى قمنا باختبار النشاط التحفيزي الضوئي من خلال تحلل أزرق البروموتيمول تحت الإشعاع الضوئي المرئي ، وفي ضوء النتائج التي تم الحصول عليها فإن التيتانيوم المطعم بالحديد و النحاس و كذلك المركبات النانو مترية أثبتت فعليا التحلل الطيفي لأزرق البروموتيمول بفضل التحسن الملحوظ لهذا النشاط ،

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد التيتان، الجسيمات النانو مترية، المركبات النانو مترية، أناتاز، صول-جيل، بولي سلفون.

REMERCIEMENT

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de matériaux de l'université de Constantine dirigé par le Professeur Boudine et le laboratoire de Chimie appliquée de l'université de Biskra dirigé par le Professeur Meghezzi. Je les remercie de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Monsieur Chouki Boudaren Professeurs à l'université de Constantine1 pour avoir dirigé très judicieusement ce travail. Toutes ces compétences, ses qualités humaines, son optimisme m'ont été d'un soutien inestimable au cours de ces années. Je le remercie pour m'avoir fait confiance.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Boubkeur Boudine Professeurs à l'université de Constantine1 pour son Co-encadrement, ses qualités humaines et ses orientations durant la réalisation de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Ahmed Boutarfaia, Recteur de l'Université de Biskra d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Que Monsieur Hocine Merazig Professeur à l'université de Constantine1, Monsieur Ahmed Meghezzi, Professeur à l'université de Biskra et Mme Nora Abdessalem Maître de conférence à l'université de Biskra trouvent mes plus sincères remerciements d'avoir accepté d'être membres du jury. Je les remercie vivement de l'intérêt qu'ils ont témoigné et pour le soin qu'ils ont apporté à examiner ce mémoire.

J'adresse un grand merci à mes enseignants et collègues.

Enfin, je voudrais remercier chaleureusement les personnes qui m'ont accompagné tout au long de ce travail, qu'elles soient à Biskra à Constantine ou à Blida. Je ne me lancerai pas dans une liste exhaustive car je ne voudrais oublier aucun des ingénieurs, techniciens, doctorants, stagiaires et collègues. A vous tous, un grand Merci.

DEDICACE

À la mémoire de mon très cher père et belle-mère

À ma mère,

À mon mari,

À mes enfants

À mes frères et sœurs,

À ma belle-famille,

À toute ma famille,

À tous ceux qui me sont chers

TABLE DES MATIERES

Résumé

Remerciements

Dédicaces

Table des matières.....I

Liste des illustrations.....VI

Liste des tableaux.....IX

Acronymes.....X

Symboles.....XI

Introduction générale 1

I. Chapitre I Etude bibliographique 4

I.1 Introduction.....4

I.2 Les nanomatériaux4

I.2.1 Définitions et classifications des nanomatériaux4

I.2.2 Propriétés spécifiques des nanomatériaux5

I.3 Matériaux hybrides6

I.4 Les matrices organiques dans les matériaux hybrides7

I.4.1 Généralités7

I.4.2 Définition des polymères8

I.4.3 Classification des polymères organiques8

I.4.3.1 Origine.....8

I.4.3.2 Structure et dimensionnalité9

I.4.3.3	Leur nature chimique	10
I.4.3.4	Comportements thermiques	10
I.4.4	Polymérisation	10
I.4.5	Synthèse des polymères	11
I.4.5.1	Polymérisation par étape (polycondensation)	11
I.4.5.2	Polymérisation en chaîne	11
I.5	Les semi-conducteurs	12
I.5.1	Bande de valence et bande de conduction.....	12
I.5.2	Gap direct et gap indirect	12
I.5.3	Le semi-conducteur dioxyde de titane	13
I.5.4	Les principaux types cristallographiques de TiO ₂	13
I.5.5	Synthèse de dioxyde de titane TiO ₂ par procédé sol-gel.....	15
I.5.5.1	Procédé sol-gel	15
I.5.5.1.1	Les réactions d'hydrolyse et de condensation	16
I.5.5.1.2	Avantages du procédé sol-gel	17
I.5.5.1.3	Domaines d'activité où le procédé sol-gel est applicable	18
I.5.5.2	La synthèse de dioxyde de titane TiO ₂	19
I.6	Les polysulfones	20
I.6.1	Les structures chimiques des polysulfones	20
I.6.2	Leurs propriétés	21
I.6.3	Leurs utilisations	22
I.7	Elaboration de matériaux nanocomposites à base Polysulfone et/ ou TiO ₂ par voie sol-gel	23
I.7.1	Elaboration des nanocomposites Polymère /TiO ₂	23
I.7.2	Elaboration des nanocomposites à base de Polysulfone	25
I.8	Conclusion	26
II.	Chapitre II Matériels et Méthodes	28
II.1	Introduction	28
II.2	Elaboration de la poudre nanocristalline de TiO ₂ par la méthode sol-gel	29

II.3	Elaboration des films de Polysulfone dopé par TiO_2 : (PSu/ TiO_2)	29
II.3.1	Préparations des films de Polysulfone pur	29
II.3.2	Dopage de la solution par les nanoparticules de TiO_2	30
II.4	Elaboration de la poudre nanocristalline de TiO_2 dopée par les métaux de transition.	31
II.4.1	Elaboration des nanoparticules de dioxyde de titane dopé par le Fer Fe^{3+}	31
II.4.2	Elaboration des nanoparticules de dioxyde de titane dopé par le Cuivre (Cu^{2+})	32
II.5	Elaboration des nanocomposites PSu/ TiO_2 -Fe et PSu/ TiO_2 -Cu.....	32
II.6	Les techniques de caractérisation	33
II.6.1	La diffraction des rayons X (DRX)	33
II.6.2	Principe	33
II.6.3	Conditions d'analyse	35
II.7	Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)	35
II.7.1	Principe	35
II.7.2	Conditions d'analyse	35
II.8	Spectroscopie UV-Visible	36
II.8.1	Principe	36
II.8.2	Conditions d'analyse	36
II.9	Le microscope électronique à balayage (MEB)	37
II.10	La thermogravimétrie	38
II.10.1	Principe	38
II.10.2	Application aux polymères.....	38
II.10.3	L'analyse thermique	39
II.10.4	L'analyse thermique différentielle A T D.....	39
II.10.4.1	Principe.....	39
II.10.4.2	Conditions d'analyse	40
II.11	La Photocatalyse	40
II.11.1	Principe	40
II.11.2	Conditions d'analyse	41
II.12	Conclusion	42

III. Chapitre III Caractérisations structurales et morphologiques.....	44
III.1 Introduction.....	44
III.2 Diffraction des RX sur la poudre nanocristalline de TiO ₂ synthétisée et utilisées pour le dopage	44
III.3 Caractérisation par DRX des échantillons élaborés.....	47
III.3.1 Caractérisation par diffraction des Rayon-X des films des matrices pures de polysulfone (PSu).....	47
III.3.2 Caractérisation par diffraction des RX des échantillons dopés	48
III.3.2.1 Polysulfone dopé par les nanoparticules du TiO ₂	48
III.4 La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)	49
III.4.1 Caractérisation par spectroscopie IRTF des nanoparticules de TiO ₂ synthétisées.....	49
III.4.2 Caractérisation par spectroscopie IRTF d'un film de Polysulfone vierge.....	50
III.5 Caractérisation par spectroscopie IRTF d'un film de Polysulfone dopé par TiO ₂	51
III.6 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	53
III.6.1 Caractérisation de la poudre nanocristalline de TiO ₂ synthétisée	53
III.6.2 Caractérisation des nanocomposites de Polysulfone /TiO ₂	54
III.7 Caractérisation des nanoparticules de TiO ₂ dopés	56
III.7.1 Les spectres DRX de TiO ₂ dopé au Fe(III) à différents pourcentages	56
III.7.2 Les spectres infrarouges de Fe-TiO ₂ à différents pourcentages	57
III.7.3 .Les spectres de DRX de TiO ₂ dopé avec le cuivre (Cu ²⁺) à différentes teneurs	58
III.7.4 .Les spectres infrarouges de Cu-TiO ₂ à différentes teneurs	59
III.8 Caractérisations des nanocomposites de PSu / M-TiO ₂ (M = Fe ³⁺ , Cu ²⁺).....	60
III.8.1 Les spectres IR de PSu dopé avec TiO ₂ -Fe, TiO ₂ -Cu à 4% de différentes teneurs	60
III.9 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de TiO ₂ nanocristalline dopée.....	62
III.9.1 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de TiO ₂ dopée par le Fer (Fe ³⁺).....	62
III.9.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de TiO ₂ dopée par le cuivre (Cu ²⁺).....	64

III.9.3 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) d'un film de nanocomposite PSu /Fe-TiO ₂	65
IV. Chapitre IV Propriétés thermiques, optiques et photo-catalytiques	67
IV.1 Introduction.....	67
IV.2. Analyse thermogravimétrique	67
IV.2.1 Analyse thermogravimétrique des nanocomposite PSu/TiO ₂	67
IV.2 Les propriétés optiques	70
VI.2.2.1 Spectres UV-Visible de la poudre TiO ₂ pur	70
VI.2.2.2 Spectres UV-Visible des nanocomposites PSu/TiO ₂ ,PSU-TiO ₂ -Fe et PSu/TiO ₂ -Cu	72
VI.2.2.2 Spectres UV-Visible des nanocomposites PSu/TiO ₂ -Cu	74
VI.3. Étude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en solution aqueuse	75
VI.2.3.1 Effet de la masse des nanoparticules de TiO ₂	75
VI.2.3.2 Dégradation de MB par les nanoparticules de TiO ₂ pur	75
VI.2.3.3 Dégradation de MB par les nanoparticules de TiO ₂ dopées par le Fe (III) et Cu(II)	76
IV.2.1 Dégradation de MB par les nanocomposite de PSu/TiO ₂	78
IV.3 Conclusion	79
Conclusion Générale.....	80
Références Bibliographiques	83

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-1 Classification des nanomatériaux	5
Figure I-2 différentes formes des nanocomposites	6
Figure I-3. Différentes applications des matériaux hybrides dans la vie quotidienne	7
Figure I-4 Représentation de a chaîne d'un polymère linéaire	9
Figure I-5 Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel	9
Figure I-6 Transition électronique dans le cas d'un semi-conducteur (a) à gap indirect et (b) à gap direct	12
Figure I-7 Structure cristalline des phases de la (a): rutile et b) :l'anatase	14
Figure I-8 structure de la brookite	14
Figure I-9 Représentation schématique des différentes étapes du procédé sol-gel.....	16
Figure I-10 Techniques d'élaboration des nanocomposites par voie solvant	23
Figure I-11 Variation du gap optique des mélanges PVC/PE avec le pourcentage de TiO ₂	24
Figure I-12 Micrographes MEB de la croissance des biofilms sur le PS vierge et PS/TiO ₂ nanocomposites.....	25
Figure II-1 Organigramme représentant le protocole de préparation des nanocomposites PSu/TiO ₂ ..	30
Figure II-2 Organigramme d'élaboration des NPs de TiO ₂ dopés par le Fe(III) a différents pourcentages.....	32
Figure II-3 Schéma représentant l'application de la loi de Bragg	34
Figure II-4 Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (faisceau incident)	34
Figure II-5 Domaine spectral du rayonnement électromagnétique	36
Figure II-6 Spectre de réflexion du TiO ₂	37
Figure II-7 Les Thermogrammes	38
Figure II-8 Le mécanisme photocatalytique de TiO ₂	41
Figure II-9 L'appareil utilisé pour l' études de la dégradation photocatalytiques de la solution MB	42
Figure III.1 Diffractogramme de diffraction des rayons X sur la poudre de TiO ₂ élaborée en utilisant l'éthanol comme solvant.	44
Figure III.2 Image de la structure du TiO ₂ anatase.	45

Figure III.3 Diffractogramme de diffraction des rayons X du TiO ₂ élaboré en utilisant le méthanol comme solvant.....	46
Figure III.4 Spectres DRX de la matrice de Polysulfone Viège.....	47
Figure III.5 Spectres DRX de la matrice de Polysulfone dopés par 5% deTiO ₂	49
Figure III.6 Spectres DRX de la matrice de Polysulfone dopés par 20% deTiO ₂	49
Figure III.7 spectre infrarouge du TiO ₂ synthétisé.....	50
Figure III.8 Spectre infrarouge du Polysulfone vierge.....	51
FigureIII.9 : Les spectres IR de PSu pur et dopé avec le TiO ₂ à différents pourcentages (a) : PSu seul, (b) : PSu/TiO ₂ (5%)et (c) :PSu/TiO ₂ (20%).....	52
Figure III.10: Micrographies MEB du nanopoudre de TiO ₂	54
Figure III.11: Micrographies MEB de nanocomposites PSu/TiO ₂ chargé : a) 10% , b)5% et c) 20% en poids de TiO ₂	55
Figure III.12 Spectres DRX de TiO ₂ dopé au fer à différents pourcentages :(a) TiO ₂ pure, (b)- TiO ₂ -Fe (1%), (c)- TiO ₂ -Fe (2%) et (d)- TiO ₂ -Fe (4%).....	56
Figure III-13 Variation de la taille des grains en fonction du pourcentage de dopant Fe(III)	57
Figure III.14 Spectre infrarouge de la poudre de (b) TiO ₂ seul et dopé par : (a)2% (c)1% et (d)4% de Fe(III).....	57
FigureIII.15 : Les spectres de DRX de TiO ₂ dopé avec le cuivre (Cu ²⁺) à différentes teneurs (a) TiO ₂ seul, (b) TiO ₂ - Cu (1%), (c) TiO ₂ -Cu (2%), (d) TiO ₂ -Cu (4%).....	58
Figure III .16 : la variation de la taille de cristallite de TiO ₂ en fonction de pourcentage de dopant Cu(II).....	59
Figure III .17 les spectres IR des nanoparticules de Cu-TiO ₂	60
FigureIII.18 Les spectres IR de PSu dopé aux TiO ₂ -Fe, TiO ₂ -Cu (pourcentage du dopage du polymère est de 10 et 20% de TiO ₂ dopé 4% Cu ou Fe) : PSu/TiO ₂ -Fe, (B) : PSu/TiO ₂ -Cu.....	61
FigureIII.19: Micrographie et EDX de la Poudre nanocristalline de TiO ₂ dopée par 4% de Fe(III).....	63
FigureIII.20 Micrographie et EDX de la Poudre nanocristalline de TiO ₂ dopée par 4% de Cu (II).....	65

Figure III.21 Micrographies MEB d'un nanocomposites PSu/Fe-TiO ₂ chargé (4%Fe).....	66
Figure IV-1 Courbes thermogravimétriques (a) et dérivés DTG (b) du PSu vierge et du nanocomposite PSu / TiO ₂ (20%).	69
Figure IV-2 Spectre de densité optique des nanoparticules de TiO ₂ pur	71
Figure IV-3 Spectre de Transmittance optique des nanoparticules de TiO ₂ pur La figure inset représente le dérivé premier de la transmission optique.....	71
Figure IV-4 Spectre UV-Visible du nanocomposite PSu/TiO ₂ a) à 5% TiO ₂ b) à 10% TiO ₂	72
Figure IV-5 Spectre UV-Visible du nanocomposite PSu/TiO ₂ a) à 10% TiO ₂ dopé 4% Fe b) à 20% TiO ₂ dopé 4% Fe.....	72
Figure IV-6 Spectre UV-Visible du nanocomposite PSu/TiO ₂ a) à 10% TiO ₂ dopé 4% Cu b) à 20% TiO ₂ dopé 4% Cu.....	74
Figure IV-7 Cinétique de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par les nanoparticules de TiO ₂ sous irradiation UV	76
Figure IV-8 l'activité photocatalytique de TiO ₂ pur et dopé par le Fe et le Cu à différentes teneurs sur la dégradation de bleu de méthylène a $\lambda = 664\text{nm}$	77
Figure IV-9 Activité photo-catalytique de films de PSu vierge et dopés par TiO ₂ pur et dopé.....	78

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Quelques propriétés physique de la Rutile et l'Anatase.....	15
Tableau II.1 Caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse du dioxyde de titane et dans la préparation des nanocomposites.....	28
Tableau II.3 Les nanocomposites préparés avec différents teneurs de TiO ₂ dans le solvant.....	31
Tableau II.4 Données techniques de Burker D2 Phaser.....	35
Tableau III.1 Tailles des cristallites de TiO ₂ préparé avec l'éthanol comme solvant.....	46
Tableau III.2 Tailles des cristallites de TiO ₂ préparé avec le méthanol comme solvant.....	47

ACRONYMES

NPs : Nanoparticules

TiO₂ : Dioxyde de titane

TiTP : Isopropoxyde de titane

ZnO : Oxyde de zinc

KBr : Bromure de potassium

PSu : Polysulfone

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

DRX : Diffraction des rayons X

UV : Ultra-Violet

MEB : Microscope électronique à balayage

EDX : Dispersion d'énergie de rayons X

FWMH : La largeur à mi-hauteur du pic exprimée en radians

SYMBOLES

nm : nanomètre

μm: micromètre

eV : électron volt

°C : degré Celsius

d : distance inter-réticulaire

θ : l'angle d'incidence des rayons X

λ : longueur d'onde

Å : Angström

J : joule

Mol : mole

mg : Milligramme

Cm : Centimètre

η : Viscosités

min: minute

Pa: Pascale

s: second

Eg : l'énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer à la bande de conduction

h : constante de Planck

Ec: énergie de la bande de conduction

Ev: énergie de la bande de valence

Introduction Générale

عَنْ كَثِيرِ بْنِ قَيْسٍ عَنِ أَبِي الدَّرْدَاءِ قَالَ : سَمِعْتُ رَسُولَ اللَّهِ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ يَقُولُ : مَنْ سَلَكَ طَرِيقًا يَلْتَمِسُ فِيهِ عِلْمًا سَهَّلَ اللَّهُ لَهُ طَرِيقًا إِلَى الْجَنَّةِ (رواه ابن ماجه)

عَنْ كَثِيرِ بْنِ قَيْسٍ عَنِ أَبِي الدَّرْدَاءِ قَالَ : سَمِعْتُ رَسُولَ اللَّهِ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ يَقُولُ : مَنْ سَلَكَ طَرِيقًا يَلْتَمِسُ فِيهِ عِلْمًا سَهَّلَ اللَّهُ لَهُ طَرِيقًا إِلَى الْجَنَّةِ (رواه ابن ماجه)

Introduction générale

Depuis toujours, l'homme a tenté d'améliorer les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il est capable de fabriquer. Très tôt, il s'est appliqué à associer diverses matières entre elles, pour améliorer les propriétés du matériau résultant. C'est le cas des matériaux composites[1] .

Depuis quelques années, un fort engouement s'est développé pour tout ce qui touche aux "nanotechnologies". Historiquement, c'est en décembre 1959 que le physicien Richard Feynmann a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochaine révolution en physique, à savoir, la possibilité de construire des objets atomes par atomes [2]. Mais c'est à partir des années 90 et grâce aux nouvelles méthodes de synthèse mises en œuvre, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un progrès considérable [3]

L'intérêt poussant entendu à ce type de matériaux se justifie par des nouvelles propriétés physico-chimiques obtenues à l'échelle nanométrique[4].L'incorporation de particules semi-conductrices dans les polymères pour diverses applications est très prometteuse[5]. Les nanocomposites à matrice polymérique et nanoparticules semi conductrices ayant déjà démontré leur potentiel dans plusieurs domaines tels que, l'automobile, le textile et l'emballage. Les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques qui sont fortement influencées par la réduction importante de la taille.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur très utile et présente de caractéristiques uniques telles que le coût bas, la manipulation facile, la non-toxicité et la résistance à l'érosion photochimique et chimique[6] . Les nanomatériaux de dioxyde de titane (TiO_2) sont utilisés dans une large gamme d'applications telles que la photocatalyse, les séparations, les dispositifs de détection et les peintures. Les propriétés matérielles de nanoparticules de TiO_2 sont fonction de la structure cristalline, la taille et la morphologie des nanoparticules[7] .

De l'autre côté le Polysulfone (PSu) est l'un des polymères thermoplastiques qui a attiré les scientifiques polyméristes pour sa bonne solubilité dans une large gamme de solvants

polaires aprotiques, biocompatibilité, haute température d'utilisation (150-170 ° C), bonne résistance chimique dans une large gamme de pH, bonne résistivité oxydative, résistance mécanique élevée, température de transition vitreuse élevée (185 ° C), aussi c'est un thermoplastiques techniques amorphes de haute performance[8, 9] .

C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés à élaborer des matériaux composites nanostructurés à base de Polysulfone dopés par le TiO₂, afin de combiner les propriétés spécifiques de PSu, le polymère le plus utilisé dans la fabrication de membranes et dans des applications médicales nécessitant la stérilisation en autoclave et à la vapeur et le photocatalyseur TiO₂ utilisé pour l'élimination totale des polluants organiques ou inorganiques présents dans l'eau avec une potentialité comme matériau biocide [10, 11]

Nous essayons de comprendre l'influence des nanoparticules sur les différentes propriétés des polymères par la fabrication de films minces PSu / TiO₂ par la méthode de mélange en solution afin de créer un nouveau nano-composite. Nous pouvons également développer de nouvelles propriétés par des effets synergiques résultant de la combinaison des deux matériaux. En particulier, le rôle de l'interface entre les deux composants peut être significatif. Ainsi, ce nano-composite peut être utilisé dans plusieurs applications par exemple en catalyse et en matériel médical .en tant que matériaux bio-équivalents en fonction de leur importance des applications pratiques et médicales sont étendues[12] . Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous développerons une étude bibliographique détaillée sur les nanoparticules et plus précisément sur les propriétés très importantes du dioxyde de titane (structures, synthèse, applications et propriétés semi-conductrices) avec une revue détaillée de la méthode sol-gel pour la synthèse du dioxyde de titane ainsi que les nano-composites à base de polymère et leurs diverses applications en se basant sur le Polysulfone et ses utilisations dans différents domaines.

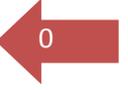
Dans le second chapitre, nous procéderons dans la première partie à la méthode de synthèse des nanoparticules de TiO₂ et au procédé de préparation des nanocomposites PSu/TiO₂ avec différents pourcentages du dopant. Ainsi que la synthèse du TiO₂ dopé avec les métaux de transition (Fe³⁺, Cu²⁺) par la méthode sol-gel ensuite la méthode de préparation des nanocomposites PSu/TiO₂ dopé avec différents pourcentages .

Dans la deuxième partie du chapitre nous détaillons les différentes techniques de caractérisation structurales et morphologiques qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier (IR-TF) et le microscope électronique à balayage (MEB) ainsi la spectroscopie UV-Visible, la thermogravimétrie, la méthode des quatre pointes et la photocatalyse.

Les résultats des caractérisations structurales et morphologiques par diffraction des rayons X , spectroscopie IRTF et microscope électronique à balayage MEB sont exposés dans le troisième chapitre .

Un quatrième chapitre englobe les résultats des propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG, ATD) des échantillons élaborés avec la caractérisation optique par l'absorption UV ainsi que l'activité photocatalytique des semi-conducteurs et des nanocomposites et leurs interprétations.

Enfin, on termine ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.



Chapitre I

Etude bibliographique

*{Science sans conscience
n'est que ruines de l'âme}*

François Rabelais

I.1 Introduction

Le terme «nano-composite», assez récent dans la littérature, a d'abord été utilisé par Roy et Komarneni au début des années 1980, sur la reconnaissance de la non-informité, au niveau du nanomètre de certains matériaux obtenus à partir de sols et de gels. Les nanocomposites sont les solides contenant deux (ou plusieurs) régions « nm » qui diffèrent par la composition et / ou la structure. Cependant, ce terme est maintenant largement utilisé. Il est maintenant accepté de nommer un matériau hétérogène un «nanocomposite» où au moins un des composants a une dimension allant de quelques angströms à plusieurs nanomètres [13, 14].

Ce qui rend ces matériaux intéressants, c'est que leurs propriétés peuvent diffères des propriétés des composants individuels, en gommant les défauts.

La préparation des nanocomposites semi-conducteur/ polymère peut être réalisée soit par la dispersion des charges dans la matrice du polymère par voie solvant [15, 16]ou par voie fondu [17]. Pour obtenir des nanocomposites à l'échelle nanométrique, les études étaient basées sur la destruction des agglomérats [18] [19].

Nous avons focalisée notre recherche bibliographique sur l'étude des matériaux hybrides (composites organique-inorganique) ainsi que la synthèse des charges inorganiques par le procédé sol-gel et par conséquent la structure de ces charges et plus particulièrement la star de notre travail le TiO_2 .

Ensuite nous préciserons l'élaboration des matériaux nanocomposites polymère/ TiO_2 obtenus par la voie sol-gel.

I.2 Les nanomatériaux :

I.2.1 Définitions et classifications des nanomatériaux :

Un nanomatériau est un matériau composé ou constitué des nano-objets, dont l'une ou plusieurs dimensions externes dans la gamme de taille 1à100nm et présente des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique [20].

Une classification des structures proposées en 2007 par Buzea *et al* [21] qui est basée sur une systématique en fonction des dimensions des NPs en trois classes :

- Classe1 : comprend les films minces et revêtements de surface inférieur à 100nm
- Classe2 : comporte les revêtements épais et filtres.
- Classe3 : les NPs sous formes compacte de structure polyédrique ou sphéroïde, cette structure peut être simple (les NPs libres) ou plus complexe qui forme des agrégats ou agglomérats des nanoparticules[22].

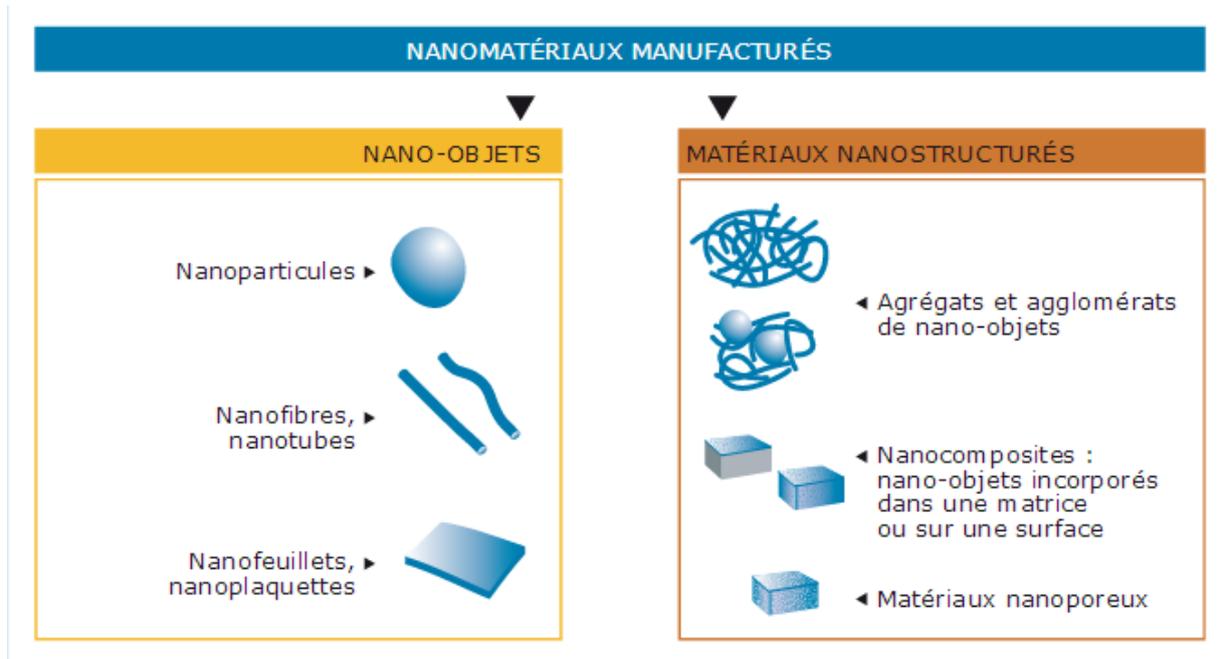


Figure I-1 Classification des nanomatériaux [23]

I.2.2 Propriétés spécifiques des nanomatériaux :

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver dans des matériaux à l'état massif. Ils ont des propriétés liées à leur taille, surface spécifique et réactivité superficielle. Une fraction importante des atomes est présentée sur la surface, ce qui les rend posséder différentes propriétés thermodynamiques. La surface plus importante favorisant la création de paires d'électrons ou excitons. La production d'exciton est à la base du processus de photocatalyse, parmi les photocatalyseurs les plus utilisés et précisément le TiO_2 dans ce cas l'énergie apportée pour l'activation du catalyseur doit se faire sous forme de rayonnement UV. Quand ils ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380-780nm), ils réduisent l'absorbance et la diffusion de la lumière comme

les nanoparticules des oxydes métalliques (ZnO, TiO₂) qui sont utilisées en tant que filtres solaires grâce à leur capacité d'absorption des rayonnements UV [22, 24]

I.3 Matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques peuvent être définis comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique (quelques Å à quelques dizaines de nm). Ce n'est qu'au début des années 1990 qu'ont vraiment eu lieu, des échanges fructueux ont non seulement donné lieu à de nombreuses collaborations mais ont aussi permis d'ouvrir de nouveaux axes de recherche, avec l'expansion de soft processus inorganique de chimie douce « sol-gel » en particulier ceux conduisant à l'élaboration de matériaux hybrides fonctionnels à structures hiérarchiques.

Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants:

- **les hybrides de classe I** : sont des matériaux dans lesquels les interactions organiques/inorganiques sont faibles (du type Van der Waals, ou électrostatiques)
- **les hybrides de classe II** : sont des matériaux dans lesquels les interactions organiques/inorganiques sont fortes (types covalentes, ou iono-covalentes).

[25].

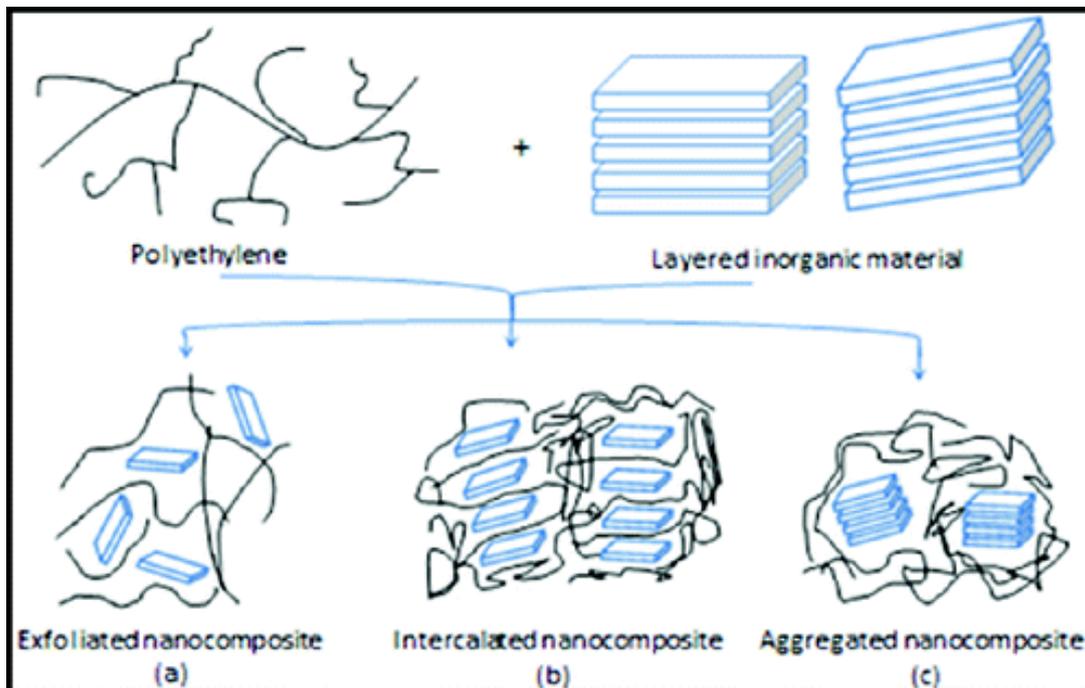


Figure I-2 Différentes formes des nanocomposites

Les propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.)

La figure(I.3) représente quelques domaines d'utilisation des matériaux hybrides :



Résine dentaire hybride Protège portable Revêtement mur et plafond antibactérien

Figure I-3 Différentes applications des matériaux hybrides dans la vie quotidienne

I.4 Les matrices organiques dans les matériaux hybrides

I.4.1 Généralités

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie des matériaux organiques de synthèse dont leur apparition a entraîné le monde dans une révolution comparable à celle de la métallurgie au dernier siècle [26], le terme de polymère est très ancien puisque dès 1866 Berthelot mentionnait que « le styrolène (le styrène actuel), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de Staudinger (prix Nobel 1953) pour être acceptée [27].

Les polymères sont partout, ils sont utilisés dans tous les aspects de la vie quotidienne et il n'est plus question de les ignorer. Avec l'amélioration de leurs propriétés ils ont perdu leur mauvaise réputation et plus que jamais, on peut dire : « Il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications. »

I.4.2 Définition des polymères

Qu'appelle-t-on polymère ? Plusieurs réponses peuvent être données, mais pour l'instant, seule l'une d'elles est proposée.

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromoléculaire de grandes dimensions, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires caractérisées par leur masse molaire très supérieure à celles des molécules simples, il en résulte, pour le polymère résultant des propriétés nouvelles utilisables, en particulier dans le domaine des matériaux [28].

Le processus dont on a parlé peut-être schématisé comme suit :



Où M est la molécule de monomère, Mn est la molécule de polymère.

n : le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation) [29].

Lorsque les motifs élémentaires sont tous identiques, le polymère est appelé homopolymère, dans le cas contraire c'est -à -dire de nature différentes on les appelle copolymères [30].

I.4.3 Classification des polymères organiques

Il existe plusieurs modes de classification selon les propriétés retenues pour les caractériser. Nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes selon leur :

I.4.3.1 Origine

Nous pouvons les classer en trois catégories :

Les polymères naturels sont issus des règnes végétaux ou animaux. Leur importance économique et leur rôle dans les mécanismes vitaux lourds ont assuré une place de premier ordre depuis les trois dernières décades [31].

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés .

Les polymères synthétiques totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

I.4.3.2 Structure et dimensionnalité

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

Polymères linéaires (ou monodimensionnels) pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères, de tels systèmes correspondant à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peuvent être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère figure I.1 [28].

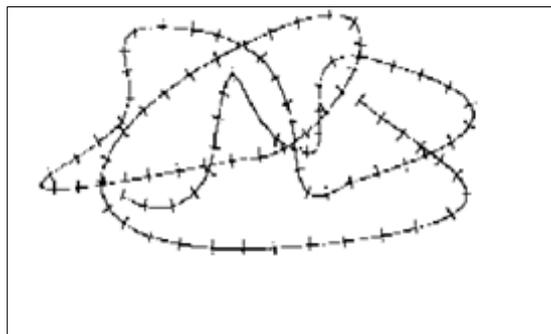


Figure I-4 Représentation de a chaine d'un polymère linéaire

Polymères bidimensionnels : dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine ...) dans le domaine des polymères synthétiques se sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuilles bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples figure-2.

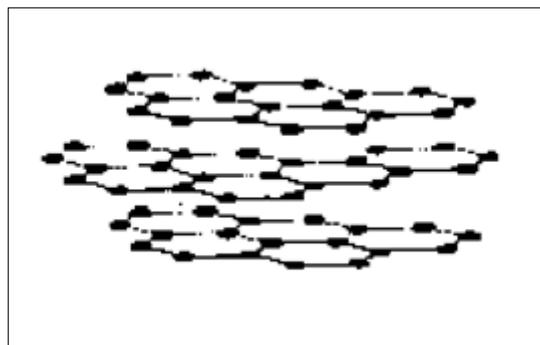


Figure I-5 Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel

"Carbone graphite"

Polymères tridimensionnels : qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel) par voie physique ou chimique, de polymère linéaire.

I.4.3.3 Leur nature chimique

Polymères minéraux : sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme, le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre, ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides polyphosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles [32].

Polymères organiques : c'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante, les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyoléfines, les polyvinyloxydes, les polyamides, les polyesters, les polyacryliques et les polydiènes .

Polymères mixtes: sont doués de propriétés intéressantes dont l'une bonne résistance thermique (300-350°C). L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux [33].

Selon les polyméristes la classification selon la structure est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, celles mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par la dimensionnalité des systèmes polymériques.

I.4.3.4 Comportements thermiques

Thermoplastiques : soumis à une élévation de température modérée, les polymères deviennent mous mais sans modification de liaisons chimiques.

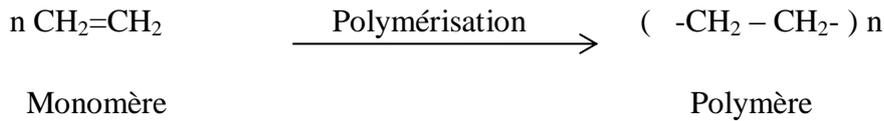
Thermodurcissables : les températures élevées provoquent des réactions de pontage et réticulations irréversibles qui conduisent à des réseaux rigides tridimensionnels.

Thermoélastiques : l'objectif des recherches actuellement est la mise au point de polymères capables de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées, à fin de palier la limitation thermique qui est un point faible des élastiques actuels [34].

I.4.4 Polymérisation

Les polymères sont synthétisés en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Cette réactivité chimique de monomères résulte de la présence de groupements fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomères [35].

Ce processus peut être expliqué par l'exemple suivant :



Où n est le degré de polymérisation.

La polymérisation peut se faire en masse, en solution, en suspension et en émulsion.

I.4.5 Synthèse des polymères :

Il existe deux types de polymérisation : la polymérisation par étape (polycondensation) et la polymérisation en chaîne.

I.4.5.1 Polymérisation par étape (polycondensation) :

Au cours de ce processus, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes c'est le cas de la polyaddition. Les polymères polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation (sans éliminations de petites molécules) [36].

I.4.5.2 Polymérisation en chaîne :

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : la polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène et l'alcool polyvinylique sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère) ; la propagation (croissance des chaînes de polymères par adition successives) ; la terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes) .La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active

Dans le cas des polymérisations radicalaires, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit actif. Il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe [35].

Sans oublier la polymérisation des oléfines à partir de catalyseurs à base de métaux de transition avec les découvertes des catalyseurs Phillips et Ziegler-Natta. En particulier, c'est

en étudiant la synthèse de composés alkyl-aluminiums à longues chaînes par le traitement de tri-éthyl aluminium sous pression d'éthylène [37].

I.5 Les semi-conducteurs :

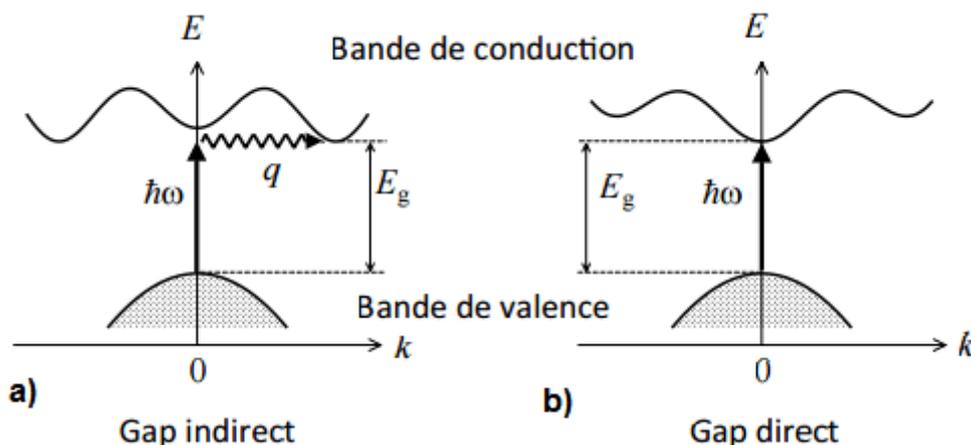
I.5.1 Bande de valence et bande de conduction:

Comme pour les molécules pour lesquelles on peut avoir ,en énergie ,un recouvrement des couples constitués des orbitales moléculaires liante et antiliante, il peut exister des recouvrements de bandes d'énergies dans les cristaux le remplissage des bandes d'énergie avec les électrons disponibles se fait sur le même principe que pour les molécules .la dernière bande d'énergie remplie, donc celle d'énergie la plus haute est appelée bande de valence BV la première bande inoccupée, par énergie croissante est appelé la bande de conduction BC .Elle est située juste au-dessus de la bande de valence. La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de bande de conduction s'appelle gap [38]

I.5.2 Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur tridimensionnel ,le maximum de la bande de valences et le minimum de celle de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde k.si dans l'espace réciproque ,ce maximum et ce minimum correspondent a la même valeur de k ,on dit que le semi-conducteur est à *gap direct*.

Le semi-conducteur est dit à *gap indirect* ce maximum et ce minimum correspondent a des valeurs de k différentes [39]. Comme il est illustré dans la figure (I.6)



FigureI-6 Transition électronique dans le cas d'un semi-conducteur (a) à gap indirect et (b) à gap direct[40].

I.5.3 Le semi-conducteur dioxyde de titane

Le titane est l'élément chimique de symbole Ti, de numéro atomique 22 et de poids atomique 48. Il appartient au groupe IVb de la classification périodique. Il fut découvert par William Gregor en 1791 et dénommé par Martin Heinrich Klaproth en 1795.

C'est le neuvième élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre, et la plupart des roches éruptives ou sédimentaires en contiennent. La première utilisation industrielle semble être un additif, parfois en quantité notable, aux fontes et aciers sous forme de ferrotitane au début du xx^e siècle. Ce métal fut une curiosité de laboratoire jusqu'en 1936, date à laquelle Wilhelm J. Kroll montra que le titane ductile pouvait être produit industriellement par réduction de tétrachlorure de titane par le magnésium.

Le titane est utilisé principalement sous forme de composés : oxyde (blanc de titane) et carbure ou comme élément d'addition aux alliages métalliques, à l'état pur, sous forme d'alliages à base de titane [41].

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un matériau prometteur pour ses nombreuses applications émergentes. À l'échelle nanométrique, il offre plus d'avantage. Les nanomatériaux présentent habituellement des propriétés uniques résultant soit de la surface extrêmement grande rapport surface-volume ou l'effet de confinement quantique des porteurs d'énergie. Depuis lors, le TiO₂ a été exploité pour le photovoltaïque, photocatalyse, photochromiques, électrochromiques et divers types de capteurs [42].

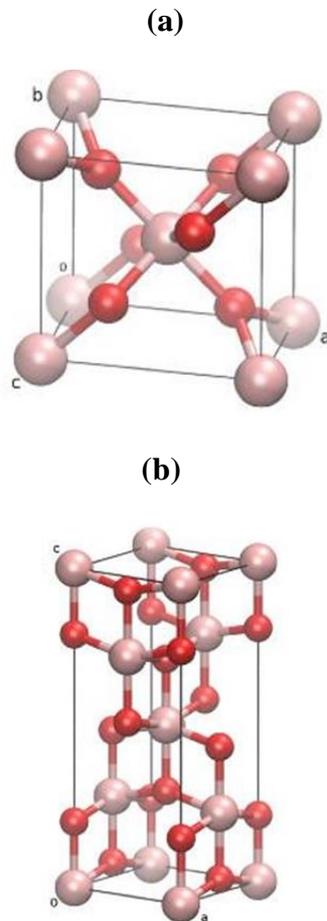
I.5.4 Les principaux types cristallographiques de TiO₂

Le TiO₂ appartient à la famille des oxydes de métaux de transition. Il y a quatre communément connu sous les polymorphes de TiO₂ trouvés dans la nature : anatase (tétragonale), brookite (système orthorhombique), rutile (tétragonale), et TiO₂ (Béta) et Alpha (monoclinique).

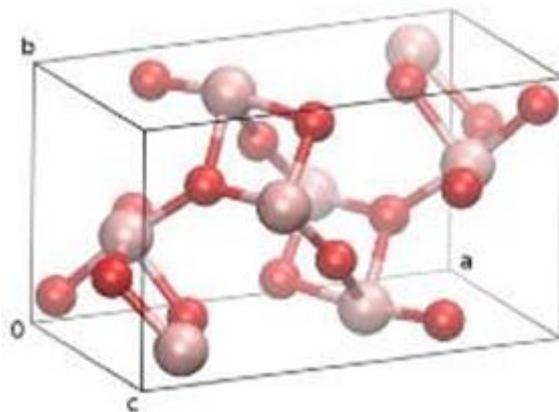
-Rutile: Le rutile TiO₂ a une structure tétragonale et contient 6 atomes par maille est légèrement déformée. La phase rutile est stable à la plupart des températures et pressions élevées jusqu'à 60 kbar, où TiO₂ (II) devient la phase thermodynamiquement favorable.

-Anatase: Le TiO₂ Anatase a également une structure tétragonale mais la distorsion de l'octaèdre de TiO₆ est légèrement plus grande pour la phase anatase.

-**Brookite** : TiO_2 appartient au système cristallin orthorhombique. Sa cellule de base est composée de 8 unités de formule de TiO_2 et est formé par le partage de TiO_6 octaèdres. C'est plus compliqué, a un plus grand volume cellulaire et est aussi la moins dense des 3 formes et n'est pas souvent utilisé pour des recherches expérimentales [43].



FigureI-7 Structure cristalline des phases de la (a): rutile et b) :l'anatase [44]



FigureI-8 Structure de la brookite [43]

Tableau I.1 Quelques propriétés physique de la Rutile et l'Anatase

TiO ₂	Groupe d'espace	Indice de réfraction (n_{l_0})	Band gap (eV)
<i>Rutile</i>	P4 ₂ /m nm	2.609	3.0
<i>Anatase</i>	I4 ₁ /a md	2.561	3.2

Le tableau 1 regroupe quelques propriétés physiques du rutile et anatase. La Rutile et l'anatase montrent des propriétés physiques très similaires tandis que de légères différences existent. Par exemple, les deux d'entre eux ont une large bande interdite (3.0-3.2 eV) pour refléter la lumière visible tandis que l'anatase peut refléter une plus large onde électromagnétique couvrant les ondes ultraviolettes à ondes longues (UVA) et la lumière visibles. Les nanoparticules de TiO₂ rutiles absorbent la lumière visible violette tandis que l'anatase absorbe les UVA pour montrer un effet catalytique photo-induits[45].

Pour la synthèse des nanomatériaux de TiO₂. Tels que des nanoparticules de TiO₂ [46], des nanotiges, des nanofils [47]des nanotubes [48]nanorubans [49], opales inverses[50, 51] , ainsi que des réseaux de nanofeuilles [52] .Nous pouvons distinguer différentes approches de synthèse de la poudre de TiO₂, telles que la méthode sol-gel [53] , sol micro-controller[54], hydrothermal[55], solvothermal[56] et déposition en phase vapeur [57].Dans la partie qui se suit nous développons la synthèse de l'oxyde de titane par la voie sol-gel.

I.5.5 Synthèse de dioxyde de titane TiO₂ par procédé sol-gel

I.5.5.1 Procédé sol-gel :

Depuis des décennies les verres et les céramiques sont fabriqués à partir de poudres que l'on fait réagir à haute température, au-dessus de 1000°C, puis que l'on met en forme par fusion ou frittage. De nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration se sont développées depuis quelques années. Connues sous le nom de «procédé sol-gel», elles mettent en jeu des réactions de chimie douce et ouvrent la voie à des applications originales et à des matériaux inédits [7].

Les procédés Sol-Gel ou procédés de « chimie douce », permettent de réaliser des objets de petite dimension tels que des films, des fibres, des particules. En d'autres mots, on peut obtenir de petits matériaux sans nécessairement passer par une étape de fusion [58].

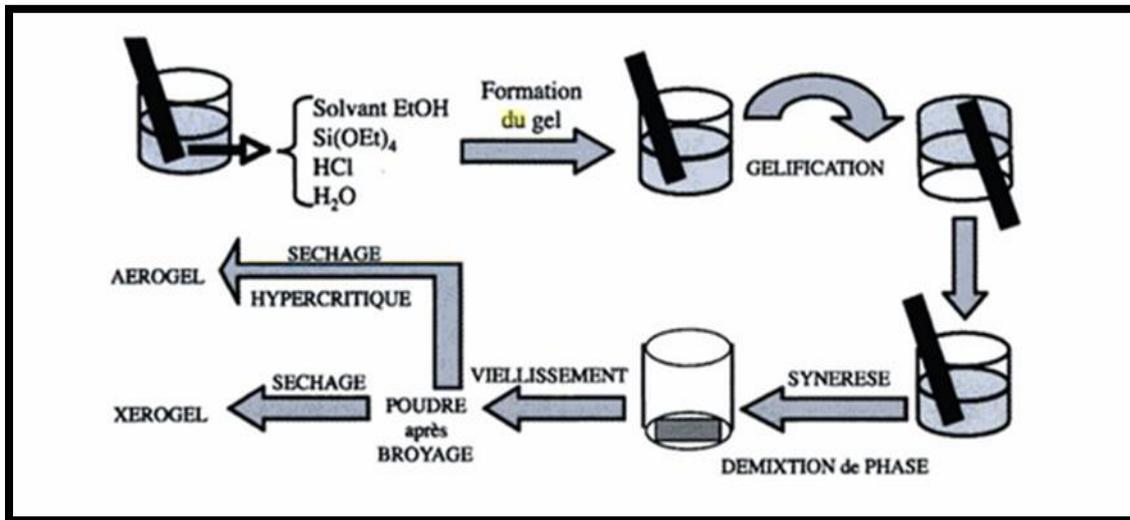
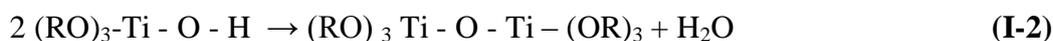
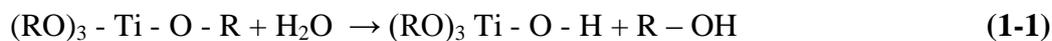


Figure I-9 Représentation schématique des différentes étapes du procédé sol-gel [59]

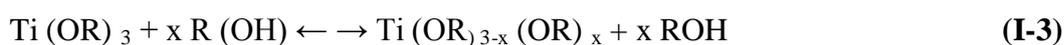
Dans le paragraphe suivant nous allons expliquer les réactions chimiques impliquées dans un procédé sol-gel.

I.5.5.1.1 Les réactions d'hydrolyse et de condensation

La formation des oxydes à partir des précurseurs moléculaires $M(OR)_n$ ou n est le degré d'oxydation d'un métal M tels que : Si, Ti, Zr, Al, Sn..., passe généralement par deux étapes. La formation de TiO_2 à partir de titane (IV) l'alcoxyde passe par une étape d'hydrolyse catalysée par un acide suivi d'une condensation [60].



Parfois, avec une réaction de permutation alcoolique :



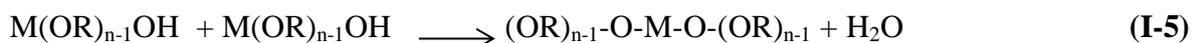
Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont compétitives avec alcoxylation, oxolation et olation tel qu'analysé par Bessekhoud et al [61].

L'alcoxylation (I-4) est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors

de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M).



L'oxolation (I-5) est une condensation entre deux groupements hydroxyles (M-OH) avec une déshydratation.



Olation: c'est la réaction l'anion hydroxyle OH^- avec un centre métallique chargé positivement.



La quantité d'eau utilisée pendant la procédure de gélification détermine la contribution de chaque réaction.

La structure du gel final dépend de la contribution relative de alcoxolation, oxolation et olation [62].

I.5.5.1.2 Avantages du procédé sol-gel

L'utilisation du procédé sol-gel comporte de nombreux avantages. Parmi ces divers avantages nous citons:

- Une faible température de synthèse par rapport aux technique de céramisation classiques due à la présence d'oxygène dans la matrice;
- Un produit final très pur et homogène grâce à l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution [63].
- Il est possible de réaliser, en une seule étape, l'ensemble des opérations de synthèse et de mise en forme. On peut ainsi élaborer directement des verres, des films ou des fibres sans passer par les poudres (*powder less processing*).
- Les conditions de synthèse par chimie douce permettent d'associer des espèces organiques aux verres et aux céramiques. On obtient ainsi toute une nouvelle famille

de matériaux hybrides, organo-minéraux, totalement originaux dont les applications potentielles apparaissent d'ores et déjà très prometteuses [64].

I.5.5.1.3 Domaines d'activité où le procédé sol-gel est applicable :

Le procédé sol-gel permet l'obtention de produits de très grande pureté, avec un contrôle fin de la composition chimique finale. Il offre une grande flexibilité dans l'élaboration des produits finaux .Suite à ces avantages il est appliqué dans plusieurs domaines d'activités citons :

a. Bâtiment et Construction

Les principales applications potentielles dans le bâtiment et la construction sont l'isolation thermique et phonique.

Optique

Le procédé sol-gel est très développé dans le domaine d'optique ,aussi bien pour l'obtention de matériaux massiques que le dépôt de couches minces conférant des propriétés particulières: couche hybride de grande pureté pour des miroirs (exemple développement CEA), optique pour les lasers, protection anti-rayure, UV

b. La Santé, Biologie

De nouveaux traitements médicamenteux sont basés sur l'encapsulation de l'agent actif dans une matrice sol-gel. Cet agent actif est ensuite libéré de manière spécifique dans les zones cibles.

La biocompatibilité des prothèses métalliques peut être augmentée par l'application d'oxyde métallique déposé par voie sol-gel.

c. Transports

Le procédé sol-gel dans le domaine de la construction automobile concerne plus particulièrement les pièces transparentes : pare-brise, vitre, optique, rétroviseur ...

Dans l'aéronautique, le sol-gel intéresse plus particulièrement les solutions anti-corrosion pour le fuselage, la protection thermique, les solutions de réparation rapide des impacts subis par les avions...

d. Textile

Le traitement des matériaux par un procédé sol-gel contribue à une amélioration de la résistance mécanique et en particulier de la résistance à l'abrasion du textile. Il peut aussi contribuer à la stabilité thermomécanique du textile. La base inorganique du sol-gel peut conférer une protection accrue aux attaques chimiques [65]

1.5.5.2 La synthèse de dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane peut être préparé par différents procédés. À la lumière des recherches passées et récentes, le procédé sol-gel est actuellement reconnu comme l'une des techniques chimiques les plus importantes pour la synthèse des nanoparticules de TiO_2 , en raison du coût bas, basse température, homogénéité, stabilité et contrôle de la taille des nanoparticules synthétisées [66]

Ce procédé est basé sur l'hydrolyse / condensation d'un précurseur de titane pour produire un sol puis un gel. Ensuite, après évaporation du solvant, on obtient un xérogel qui est broyé et chauffé pour produire des nano poudres de TiO_2 hautement cristallines.

La morphologie et la structure cristallographique des dioxydes de titane synthétisés par des réactions sol-gel à partir d'alcoxydes de titane peuvent être contrôlées en ajustant la température de synthèse et d'autres paramètres expérimentaux comme le type de solvant (méthanol, éthanol, propanol, propan-2-ol, butan-2-ol...), le rapport $h = [H_2O]/[alcoxyde]$ et l'alcoxyde utilisé. Le tétraisopropoxyde de titane $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (TiTP) et le tétra n-butoxyde de titane $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$ sont les précurseurs les plus utilisés[67] .

Dans le paragraphe suivant nous citons quelques exemples de synthèse de dioxyde de titane cristallin préparé par la méthode sol-gel. A. Saleh et al [68] ont préparé des nanoparticules de TiO_2 en utilisant le TiTP comme précurseur avec un rapport molaire de $Ti(O-i-C_3H_7)_4$: H_2O : C_2H_5OH : HCl = 1: 1: 10: 0,1 . Le (TiTP), a été dilué avec la moitié de la quantité prescrite d'éthanol anhydre (solution A). Puis séparément, la solution mixte consiste en quantité d'eau spécifiée et une autre moitié de l'éthanol y compris HCl (solution B), était ajoutée goutte à goutte à la (solution A) sous agitation continue et flux d'azote sec. La solution a été refroidie par eau à température (10-15) ° C. L'ajout de solution alcoolique d'eau et de HCl (solution B) fait si lentement que la turbidité ne s'est pas produite dans le mélange. La solution, est

gélifiée après lyophilisée. Puis calciné à 500 ° C pendant (1 h).Une structure anatase est développée après la calcination.

D'autre part, Karami [69] a proposé pour la préparation du TiO₂ de type anatase le protocole suivant : Le tétraisopropoxyde de titane, en solution dans le 2-butanol, est ajouté lentement à un mélange d'eau et 2-butanol. Un précipité blanc apparaît immédiatement. La poudre est ensuite lavée .Puis elle est chauffée jusqu'à 500°C avec l'investigation du pH du milieu. Cette température a été maintenue pendant 6 heures. En changeant le pH, les tailles des différents lots de poudres obtenus varient de 12 à 32 nm de diamètre. La transition anatase/rutile a été observée pour des pH de 9 et 7 .

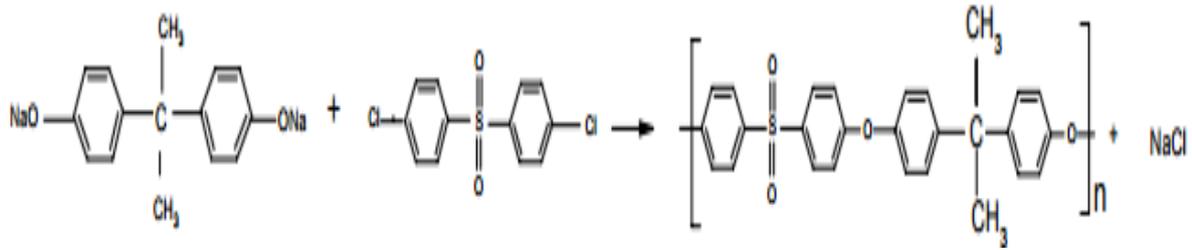
D'un autre côté, une poudre de dioxyde de titane était synthétisée par d''autre procédés sol-gel utilisant le TiCl₄ pour obtenir des nanoparticules de TiO₂ de haute qualité. Ces procédés sol-gel non hydrolytiques appliquent habituellement la réaction du chlorure de titane avec une variété de molécules donneuses d'oxygène ,par exemple, un métal alcoxyde ou un éther organique. La formation des ponts Ti-O-Ti résultent de la condensation entre Ti-Cl et Ti-OR.. Niederberger et Stucky, ont ajouté le TiCl₄ lentement à l'alcool benzylique anhydre avec une agitation vigoureuse à la température ambiante. Le récipient de réaction maintenu à 40-150 C pendant 1-21 jours. Après centrifugeuse, le précipité a été soigneusement lavé avec de l'éthanol et THF, et calciné à 450 C pendant 5 h. les nanoparticules bien dispersées et cristallisées étaient obtenu directement à partir de la réaction sans étape de recuit [70].

I.6 Les polysulfones :

I.6.1 Les structures chimiques des polysulfones :

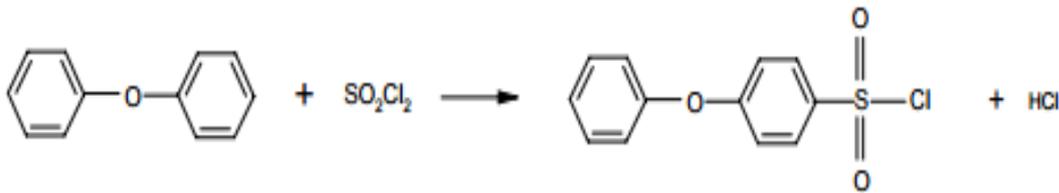
Il existe trois types de polymère à base du groupement fonctionnel sulfone, que l'on regroupe sous le terme "polysulfone". Il s'agit en fait du polysulfone, du polyéthersulfone et du polyphénylsulfone.

Les monomères de base du polysulfone sont le sel disodique du bisphénol A et le 4,4-dichlorodiphénylsulfone. La réaction de polymérisation est résumée ci-dessous [71] :

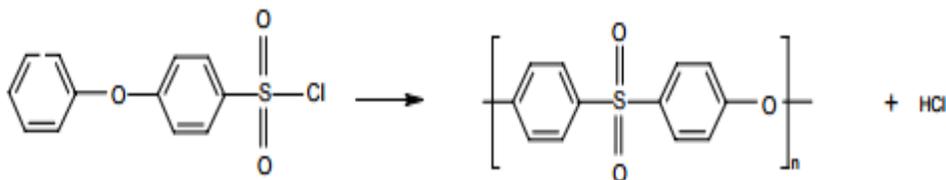


Le polyéthersulfone est obtenu par la réaction de Friedel-Craft, entre le diphenyléther et le chlorure de sulfuryle pour la synthèse du monomère et celle du polymère.

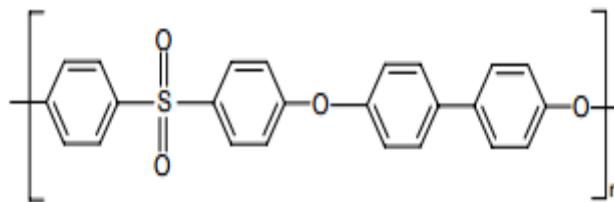
Synthèse du monomère:



Synthèse du polymère:



Le polyphénylsulfone est le plus récent des polymères à base de soufre, sa structure chimique est la suivante:



I.6.2 Leurs propriétés :

- Propriétés mécaniques à l'état solide :

Pour tous les polysulfones, le taux d'élongation à la rupture est supérieur à 50%, ce qui signifie qu'ils peuvent être étirés facilement. Cette propriété est primordiale pour la fabrication de films, qui pourront être étirés pour réduire leurs épaisseurs. Après les

polyéthercétone, les polysulfones sont les matières plastiques les plus résistantes en termes de propriétés mécaniques, en traction et en compression .

- Résistance chimique :

Une propriété importante pour l'utilisation des polysulfones comme électrolyte polymère est leur stabilité chimique. Tous les polysulfones résistent à des conditions chimiques très dures: oxydation, hydrolyse, acides inorganiques, bases et solutions salines

- Propriétés thermiques et électrique :

Le polysulfone amorphe ayant une température de transition vitreuse élevée comprise entre 180 et 190 °C .Cette caractéristique lui confère une résistance thermique élevée

- ✓ Propriétés électrique :

Le PSu présente de bonnes propriétés isolantes électriquement aussi appelé matériau diélectrique [72]

I.6.3 Leurs utilisations :

Les polymères thermostables comme les polysulfones sont réservés à des usages spécialisés, en raison de leur coût, 10 à 20 fois supérieur à celui des polymères de grande consommation.

Les polysulfones sont des thermostables utilisés sur tout dans des domaines d'usages spécialisés. Dans l'industrie alimentaire, ils sont approuvés par les organismes sanitaires pour le contact avec les aliments : vaisselle pour four à micro-ondes, machines à boissons, membranes de clarification des jus de fruits .Leur stabilité dimensionnelle, les indiquent pour des pièces de tolérances précises, comme par exemple des engrenages dans le domaine de l'automobile. Les polysulfones sont souvent en concurrence avec le verre, l'acier inoxydable, le laiton et le nickel, en apportant l'économie de la mise en oeuvre des matières plastiques et leur faible poids.

En raison de leur température d'utilisation élevée les polysulfones sont utilisés dans la fabrication des matériels médicaux stérilisables : plateaux chirurgicaux, vaporisateurs, humidificateurs, masques respiratoires.

L'une d'utilisation plus importante est les membranes de purification d'eau , et spécialement des membrane poreuses utilisées dans l' hémodialysé [71].

I.7 Elaboration de matériaux nanocomposites à base Polysulfone et/ ou TiO₂ par voie sol-gel

L'élaboration des matériaux nanocomposites à base de Polysulfone ou des nanocomposites polymères/TiO₂ par voie sol-gel, peut se faire par double voies : en milieu solvant ou dans un polymère fondu. Dans cette partie nous allons résumer quelques protocoles d'élaboration utilisés pour le dopage des matrices polymériques par des nanoparticules de TiO₂ ou/et des nanocomposites à base de Polysulfone dans un milieu solvant..

I.7.1 Elaboration des nanocomposites Polymère /TiO₂

La fabrication des nanocomposites en milieu solvant est aboutie selon différents procédés (Figure I.10). Elle est surtout accordée pour élaborer des nanocomposites à base de polymères solubles dans des solvants organiques.

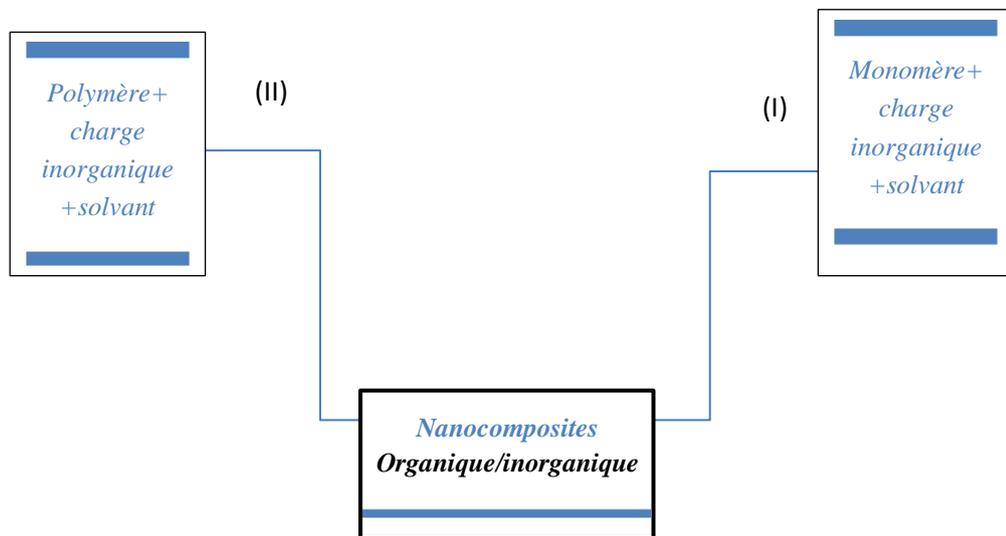
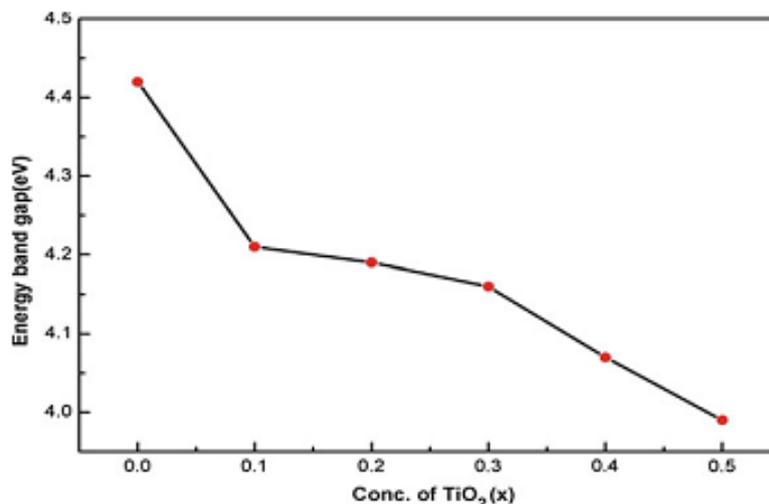


Figure I-10 Techniques d'élaboration des nanocomposites par voie solvant

La voie de synthèse in situ I : (Fig. I.10) la charge inorganique de taille nanométrique est dispersée dans la solution des monomères ensuite polymérisée par l'une des méthodes de polymérisation standard. L'avantage de cette méthode est la possibilité de greffer le polymère sur la surface des particules. Dans notre étude bibliographique nous sommes intéressés beaucoup plus à la deuxième voie de synthèse(II).

La voie de synthèse ex situ II : le polymère et les nanoparticules, les deux, sont dissous ou dispersés dans le solvant comme décrit sur la Figure I.10. Ce qui permet parfois la dispersion fine des charges dans la matrice polymère. Étant donné que la force de cisaillement induite dans la solution de charge / polymère pendant le processus de mélange est bien inférieure à

celle induite dans la masse fondue de polymère malaxée en l'absence de solvants, ce qui réduit l'agglomération des particules[73]. Plusieurs familles de polymères ont été considérées et de nombreuses études ont exploré l'ajout de nanoparticules de TiO_2 dans les polymères. Mofokeng ,Thakur[74, 75] Dhanasekar [76] et Nieto Pozo [77] s'intéressent à la synthèse de nanocomposite polymère chargé de TiO_2 par procédé sol-gel. Parmi d'autres exemples, il a été démontré que l'ajout de petite quantité de TiO_2 influe sur la morphologie ainsi que les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges PLA / PHB, PLA / PCL et PHBV / PCL [74]. A.Thakur *et al* ont étudié l'effet des nanoparticules de TiO_2 dans des mélanges de PVC / PE .Ils ont confirmé la formation de mélange de nanocomposite avec une diminution du gap optique des différents nanocomposites formés (figure I.11). D'un autre côté la stabilité thermique est améliorée avec l'augmentation de taux du TiO_2 dans les différentes formulations. Une activité antimicrobienne prononcée est marquée lorsque le TiO_2 est supporté sur l'oxyde de graphène réduit dans des nanocomposites de PVA / TiO_2 [76]. Nieto Pozo *et al* ont démontré une réduction significative de la surface couverte par le biofilm sur les films de nanocomposite de TiO_2 / polystyrène, ainsi qu'une diminution de la quantité de substance polymère extracellulaire sécrétée par le micro-organisme indiquant que les nanostructures inhibent l'adhésion cellulaire ,en agissant directement sur les microorganismes et non en modifiant les propriétés de surface du polymère [77] .



FigureI-11Variation du gap optique des mélanges PVC/PE avec le pourcentage de TiO_2 [75]

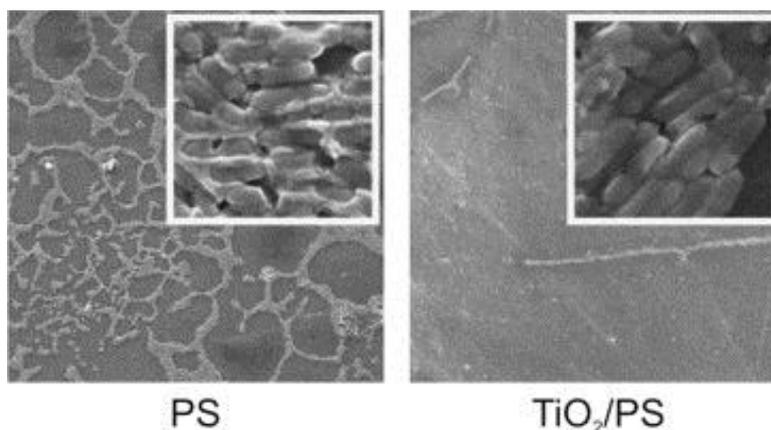


Figure I-12 Micrographes MEB de la croissance des biofilms sur le PS vierge et PS/TiO₂ nanocomposites [77]

I.7.2 Elaboration des nanocomposites à base de Polysulfone .

En outre, le polysulfone a été rempli par des nano-filtres de ZnO avec des pourcentages de masse différents, ce qui a provoqué une variation importante de l'espacement des réseaux, de la taille des cristallites et du pourcentage de cristallinité.

Shima Javdaneh et al étudient une membrane de nanocomposite polysulfone / ZnO et ils constatent qu'avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules, la porosité de la membrane augmente également. De plus, les nanoparticules de ZnO améliorent le flux d'eau et le rejet d'acide humique [78] .

Plusieurs études et recherches offrent un aperçu de l'évolution récente de l'application et de la modification des membranes de PSu par des nanoparticules de TiO₂. En se concentrant sur certaines applications, comme des membranes composites mais les films de PSu/TiO₂ sont rarement étudiés.

J. Teno et al ont fabriqué des nanocomposites à base de PSu chargé avec des nanofibres de TiO₂ par centrifugation et les propriétés antibactériennes ont été étudiées lorsque le poids de TiO₂ dépasse 10%. Ils ont trouvé que la présence de TiO₂ contribuait à réduire l'adhérence des cellules d'*Escherichia coli* [79] .

Z Chen et al ont préparé une membrane nanocomposite par l'introduction des nanoparticules de TiO₂ d'une taille moyenne d'environ 30 nm dans une matrice de polysulfone dont la suspension est de 19% de polysulfone et 1% en poids de TiO₂. Par la méthode coulée, suivie

par la gravure au plasma de la surface de la membrane. Leurs résultats montrent que la surface proche de la membrane a été modifiée par le traitement au plasma.

Une comparaison des caractéristiques de colmatage et propriétés photo-catalytiques évaluées à l'aide de la dégradation de la Rhodamine B, de la membrane avant et après traitement par plasma a montré que le traitement au plasma améliore la capacité photocatalytique de la membrane, suggérant que davantage de nanoparticules de TiO_2 sont exposées à la surface de la membrane après le traitement au plasma [80].

Y. Yang et al ont étudié l'influence des nanoparticules de TiO_2 sur la morphologie et les propriétés des membranes d'ultrafiltration à base de polysulfone (PS).

Les membranes composites de PSu/ TiO_2 ont été préparées par la méthode de phase inversée des nanoparticules de TiO_2 modifiés par du dodécyl sulfate de sodium ont été dispersés uniformément dans une solution à 18% en poids de PSu. L'ajout de TiO_2 a entraîné une augmentation de la densité des pores et la porosité de la couche de peau membranaire. quelques grands pores ont été observés lorsque la concentration de la charge était supérieure à 3% en poids. La couche de peau s'est progressivement épaissie; pendant ce temps, la morphologie de la sous-couche a changé de macrovides en pores spongieux, en comparaison avec les membranes de PS sans charge. L'ajout de TiO_2 a également entraîné une augmentation de l'hydrophilie, résistance mécanique et stabilité thermique. Les expériences d'ultra filtration lorsque la concentration de TiO_2 était inférieure à 2% en poids, montrent que la perméabilité et le rejet de la membrane ont été améliorés [81].

Dans une autre étude, TiO_2 /PSu UF MMM a été préparé par Wang et al un

Cette équipe a étudié l'activité photo catalytique de cette membrane sur la dégradation de du Bisphénol A sous la lumière visible. Leurs résultats ont démontré qu'en plus de l'amélioration en résistivité mécanique et capacité d'autonettoyage, une élimination avec une efficacité de 90,8% pourrait être atteinte [82].

I.8 Conclusion

Dans la première partie de cette étude bibliographique, nous avons cité quelques voies de synthèse de dioxyde de titane cristallin à partir de précurseur alcoxyde. Ainsi que des travaux sur la synthèse des composites à base de Polymère / TiO_2 et Polysulfone / TiO_2 .

Ces travaux prouvent une amélioration de certaines propriétés des membranes Polysulfone/ TiO_2 , mais rares sont les travaux qui ont étudié les couches minces de nanocomposites de PSu/ TiO_2 .

Chapitre I:Etudes bibliographique

L'originalité de notre travail sera donc la synthèse et l'étude des films de PSu/TiO₂ par la méthode de mélange en solution afin de créer un nouveau nanocomposite , et nous essayerons de comprendre l'influence des nanoparticules sur les différentes propriétés des polymères.

Chapitre II

Matériels et Méthodes de Caractérisations

{Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.}

Marie Curie

Chapitre II : Matériels et Méthodes de caractérisations

II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de répertorier les modes opératoires de synthèse des nanoparticules du TiO_2 et TiO_2 dopé par différents taux de Fer et Cuivre ainsi que les nanocomposites PSu/TiO_2 , PSu/TiO_2 –Fe et PSu/TiO_2 –Cu sans oublier les produits utilisés dans chaque synthèse. Ensuite décrire le principe de base et les conditions choisis dans les diverses méthodes et techniques de caractérisation utilisées.

Dans le tableau ci-dessous, nous allons présenter l'ensemble des produits utilisés pour la synthèse des nanoparticules de TiO_2 et les nanocomposites PSu/TiO_2 avec leurs propriétés

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse du dioxyde de titane et dans la préparation des nanocomposites.

Produits utilisés	Formules chimiques	La masse molaire	La pureté	La densité	Fabriquant
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.07 g/mol	99.8%	0.791 g/ cm^3	SIGMA-ALDRICH
Méthanol	CH_4O	32,04 g/mol	99.7%	0.687 g/ cm^3	SIGMA-ALDRICH
Acide acétique	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60.05 g/mol	99%	1,05 g/ cm^3	SIGMA-ALDRICH
TiTiP	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284.22 g/mol	99.8%	0.96 g/ cm^3	ALDRICH
Polysulfone PSu	$[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4]_n$	78000 – 84000 g/mol	La matrice	1,49	- SOLVAY Types : Udel P-3500 LCD MB3

II.2 Elaboration de la poudre nanocristalline de TiO₂ par la méthode sol-gel :

Pour synthétiser le dioxyde de titane par le procédé de sol-gel, nous avons suivi la méthode citée dans l'article [83]

Nous avons versé, dans un bécher 50 ml d'éthanol au quel nous avons ajouté 5 ml d'acide acétique. Ce mélange est mis sous agitation pendant 5 min, puis on a ajouté un volume de TiTIP goutte à goutte.

Le mélange a été mis sous agitation pendant encore 15 minutes après l'addition du précurseur pour obtenir une solution jaunâtre.

Après on a mis cette solution dans un bain à ultrason pendant 10 minutes, Puis dans un dessiccateur pendant 24h.

Ensuite on l'a mis à sécher dans l'étuve à 90°C jusqu'à l'obtention d'une poudre de TiO₂.

A la fin, la moitié de cette poudre était calcinée pendant 5h et l'autre moitié pendant 10h à 500°C.

Nous avons suivi le même protocole avec le méthanol et l'isopropanol afin de voir l'effet du solvant sur la synthèse de TiO₂.

II.3 Elaboration des films de Polysulfone dopé par TiO₂: (PSu/TiO₂)

II.3.1 Préparations des films de Polysulfone pur

La Préparation des matériaux polymères sous forme de couche mince peut se faire par plusieurs manières.

En premier, on mélange une quantité de granulés de PSu (voir tableau II) avec le chloroforme dans un bûcher et on le mis sous agitation magnétique à 55 °C , jusqu'à la dissolution totale du PSu.

Le dépôt de des couches minces était fait sur des substrats (plaque en verre) simplement recouvert de la solution précédente et est laissé en étuve jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Cette méthode nous a permis d'élaborer des couches fines de polymères. Une couche de polymère se dépose alors sur toutes les surfaces du substrat

II.3.2 Dopage de la solution par les nanoparticules de TiO₂

Pour doper la solution par les nanoparticules de TiO₂ et préparer les nanocomposites de PSu/TiO₂, on ajoute le TiO₂ synthétisé à la solution de PSu précédente et on le laisse encore sous agitation pendant 1h. Cette solution est ensuite versée sur des substrats en verre et séchée dans l'étuve à 70 °C pendant 15 min. le résultat obtenu est un film mince et transparent.

- La figure II.1 résume ce protocole pour la préparation du nanocomposite PSu/TiO₂ à 5% :

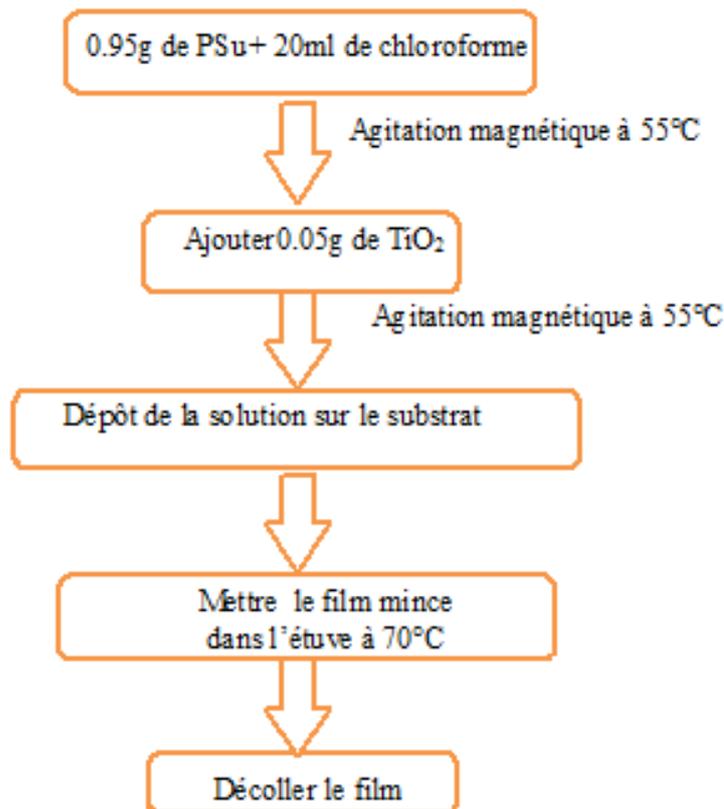


Figure II-1 Organigramme représentant le protocole de préparation des nanocomposites PSu/TiO₂

Nous avons suivi le même protocole pour la préparation des différents échantillons avec la variation des pourcentages de TiO₂ dans la matrice de PSu.

Tableau II.2 : Les nanocomposites préparés avec différents teneurs de TiO₂ dans le solvant.

Echantillons	PSu (g)	TiO ₂ (g)	Chloroforme (ml)
Pur	1	0	20
5%	0.95	0.05	20
10%	0.90	0.10	20
15%	0.85	0.15	20
20%	0.80	0.20	20

II.4 Elaboration de la poudre nanocristalline de TiO₂ dopée par les métaux de transition.

Les nanoparticules de TiO₂ ont été dopées par différents pourcentages de métaux de transition tel que le Fer et le cuivre.

II.4.1 Elaboration des nanoparticules de dioxyde de titane dopé par le Fer Fe³⁺

Le dopage de TiO₂ par le fer à des pourcentages différents en phase liquide dans le procédé sol- gel favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Nous avons effectué le même protocole prévalant pour cette synthèse. Qui été représenté sur le schéma suivant :

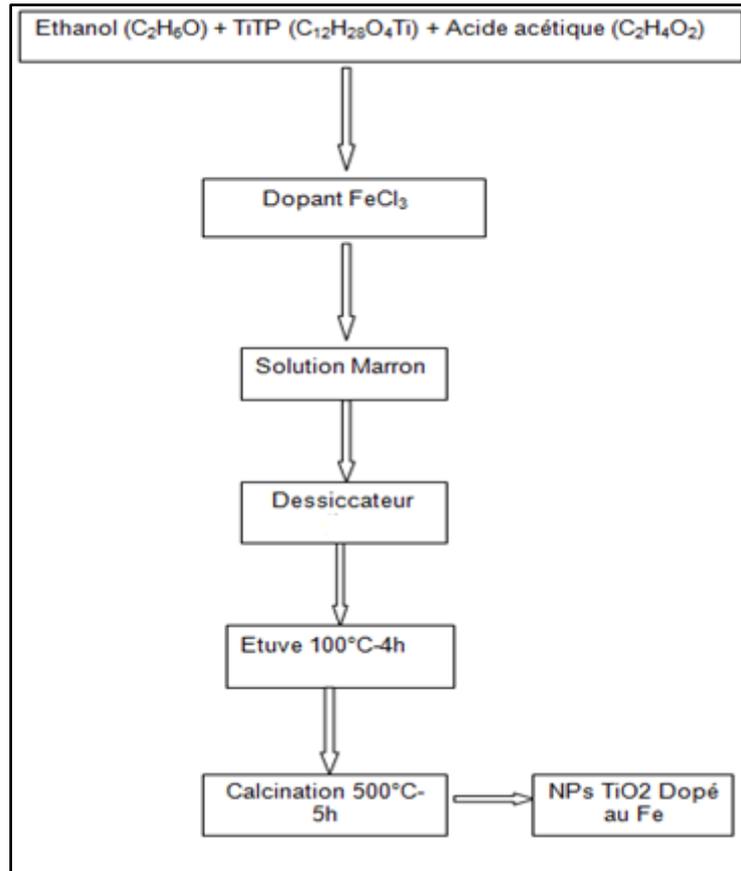


Figure II-2 Organigramme d'élaboration des NPs de TiO₂ dopés par le Fe(III) a différents pourcentages

II.4.2 Elaboration des nanoparticules de dioxyde de titane dopé par le Cuivre (Cu²⁺) :

Le dopage de TiO₂ par le cuivre à des pourcentages différents en phase liquide dans le Procédé sol- gel favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Nous avons effectué le même protocole présidant pour cette synthèse.

II.5 Elaboration des nanocomposites PSu/TiO₂-Fe et PSu/TiO₂-Cu:

Des couches minces de TiO₂ pur et dopé avec deux métaux de transitions (fer et cuivre) à différentes pourcentages (5%, 10%, 20% et 25%) ont été préparées par la méthode sol-gel. Nous avons dilué une quantité de polysulfone dans une solution de tétrahydrofurane (THF) sous agitation et chauffage à une température de 55°C jusqu'à la dissolution totale de PSu ; à cette solution nous avons ajouté les différentes concentrations (5%,

Chapitre II : Matériels et Méthodes de caractérisations

20% pour TiO₂ pur) (10%, 20% pour Fe-TiO₂ et Cu-TiO₂ à 4%) et on garde toujours la solution sous agitations jusqu'à l'homogénéisation complète.

Enfin, nous versons la solution finale dans des boîtes à pétries et nous l'avons laissé sécher dans l'étuve à température 75°C pendant 20min.

II.6 Les techniques de caractérisation:

Dans cette partie, nous allons décrire le principe de base des méthodes et techniques de caractérisation utilisées qui sont : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases, la spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF) pour donner les modes de vibrations, l'étude par microscope électronique à balayage (MEB) pour examiner la microstructure.

La spectroscopie UV-Visible pour investiguer les propriétés optiques, l'analyse thermogravimétrique pour examiner les propriétés thermiques, et la méthode des quatre pointes afin de mesurer la résistivité électrique .Sachant que pour un matériau ces propriétés structurales, optiques et spectroscopiques sont intimement liée. La complémentarité des méthodes structurales, thermiques, optiques et photo- catalytiques exposées ci-dessous sera mise en évidence par l'étude de poudres utilisé comme dopant de la matrice polymérique. Soulignons que la synthèse et l'étude de ce matériau pur constitue une partie importante de ce travail de thèse.

II.6.1 La diffraction des rayons X (DRX) des poudres

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier et d'identifier les différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly-cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

II.6.2 Principe

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Chapitre II : Matériels et Méthodes de caractérisations

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg [84]:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où : d est la distance interréticulaire,

θ (°) est l'angle d'incidence des rayons X,

n est un entier et λ (Å) est la longueur d'onde des rayons X

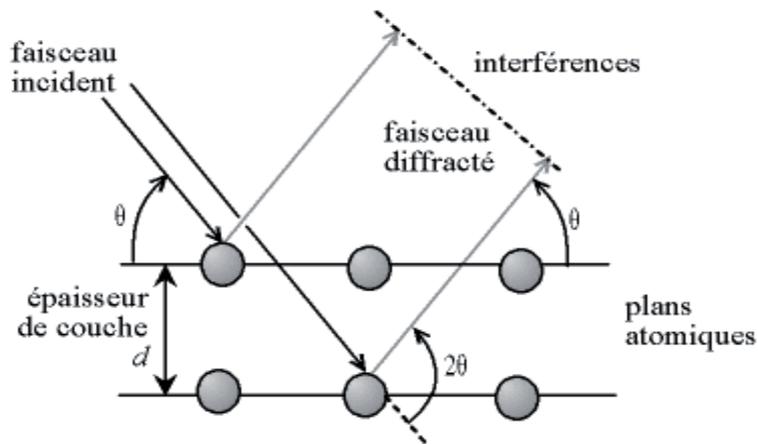


Figure II-3: Schéma représentant l'application de la loi de Bragg[85] .

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire.

On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics.

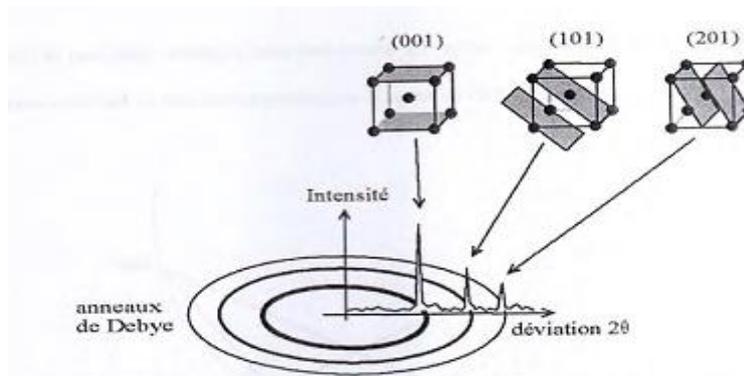


Figure II-4: Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (faisceau incident)

II.6.3 Conditions d'analyse

Les analyses DRX ont été réalisées au laboratoire de l'université de Blida. L'appareil utilisé est un diffractomètre Burker D2 Phaser, équipé d'un moniteur intégré d'écran plat, d'un PC intégré courant WINDOWS 8,1, et d'une commande ultra-rapide de disque transistorisé.

Tableau II.3 : Données techniques de Burker D2 Phaser.

Données techniques	
Géométrie	Thêta / Thêta
Domaine angulaire maximum (dépend du détecteur)	-3 ... 160 ° 2Thêta
Précision	± 0,02° sur l'ensemble du domaine angulaire
Largeur de pic réalisable	< 0,05°
Alignement	Pas nécessaire, alignement effectué en usine
Longueurs d'onde	Cr / Co / Cu, tube scellé en céramique standard
Générateur	30 kV / 10 mA

II.7 Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

II.7.1 Principe

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière[86].

II.7.2 Conditions d'analyse

Les spectres IR en transformé de fourrier ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCOFT/IR4100 à mono faisceau équipé d'un micro - ordinateur.

La spectroscopie Infrarouge est utilisée en mode transmission sur des pastilles en KBr pour les poudres de TiO₂ et sur des films dans le cas des nanocomposites PSu/TiO₂. En

ce qui concerne la préparation des échantillons, les conditions expérimentales sont : 2 mg de l'échantillon dilué dans 200 mg de KBr.

II.8 Spectroscopie UV-Visible

II.8.1 Principe

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple. Ce domaine est illustré dans la figure II.5.

Dans cette application, on peut considérer le rayonnement UV-VIS comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence ν par la relation [87] :

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Avec h constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J · s),
 C vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s dans le vide),
 λ longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm).

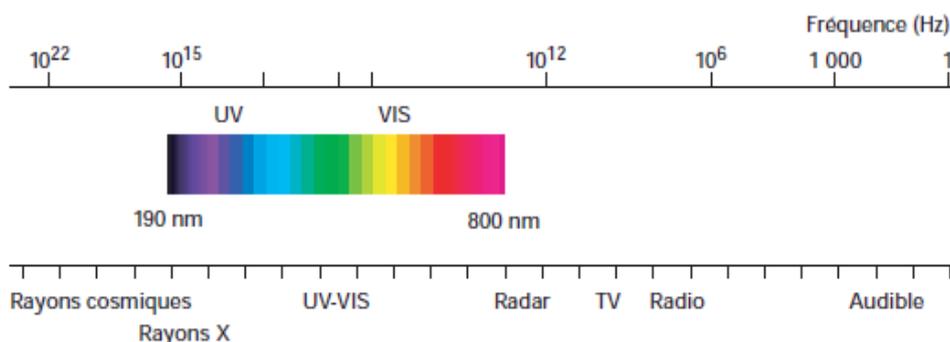


Figure II-5: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique

II.8.2 Conditions d'analyse :

Les spectres UV sont obtenus par un Spectrophotomètre SHIMADZU UV-VIS Model UV1201 dans l'intervalle 200-1100 nm. La figure II.6 illustre un spectre de réflexion UV-Vis de l'oxyde de TiO_2 .

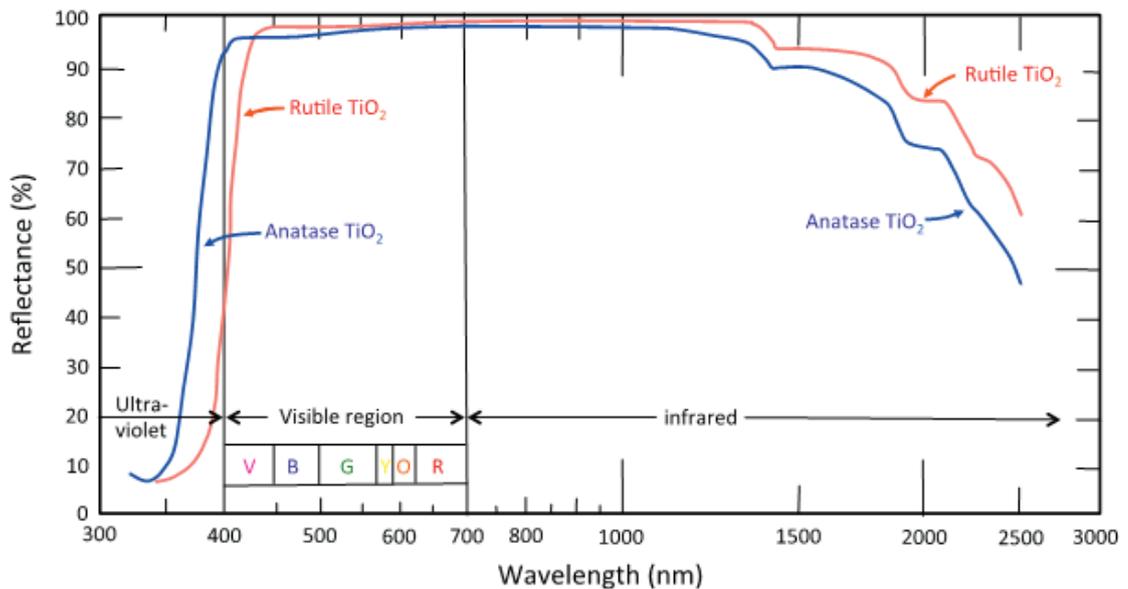


Figure II-6 Spectre de réflexion du TiO_2 [88]

II.9 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un instrument dont l'objet principal est l'étude morphologique des surfaces

Le principe du MEB est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique.

Lorsque le faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (« diffusion »).

La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique », de longueur finie et de forme aléatoire. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques, provoquant excitation et ionisation des atomes présents, et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (rayonnement de freinage appelé souvent Bremsstrahlung)[89].

L'appareil utilisé est MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène

Les paramètres d'analyse choisis sont les suivants :

-Mode pression : low vacuum et High vacuum ($< 6 \cdot 10^{-4}$ Pa) pour l'imagerie et la microanalyse des échantillons préparés

- Faisceau des électrons primaire : entre 10 et 20 KV
- Détecteur d'électrons secondaires pour le low vacuum
- Distance de travail WB 10.3 à 11.2mm
- Grandissement de : 100 X jusqu'à 30000X

II.10 La thermogravimétrie

II.10.1 Principe

La dégradation thermique des matériaux se traduit souvent par l'émission de substances volatiles: eau de cristallisation, molécules provenant du craquage des modifications de structure (thermogravimétrie), elle apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation et peut être utilisée sur le plan analytique.

Dans le cas qui nous intéresse, la méthode expérimentale la plus courante est celle qui consiste à faire croître la température de l'échantillon de façon linéaire avec le temps et à enregistrer l'évolution de la masse de ce dernier [90].

Les thermogrammes se présentent généralement comme indiqué sur la figure II-7

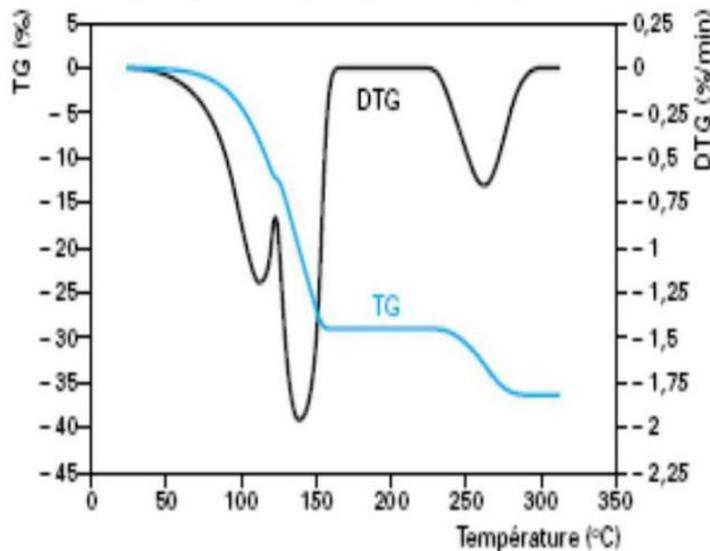


Figure II-7 Les Thermogrammes

II.10.2 Application aux polymères

Les appareils commerciaux les plus courants permettent l'étude d'échantillons de masse initiale comprise entre environ 1 mg et 1 g.

Chapitre II : Matériels et Méthodes de caractérisations

Notons au passage que la masse et la géométrie de l'échantillon qui gouvernent les transferts thermiques au sein de la matière et éventuellement la diffusion des réactifs ou des produits, peuvent influencer notablement la cinétique de dégradation. Il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons comparables sur le plan de la masse et de la surface spécifique. Des vitesses de montée en température de l'ordre de 2°C/min sont couramment employées. Dans ces conditions, la température de début de dégradation de la majorité des polymères industriels se trouve située entre 150 et 500 °C [91]

II.10.3 L'analyse thermique

On sait que certaines propriétés physiques des polymères, par exemple: le coefficient de dilatation, le module d'élasticité, la capacité thermique etc...., varient avec la température, ces variations étant particulièrement marquées au voisinage des températures de transition ou de changement d'état. Ces dernières étant caractéristiques de la structure et de la composition des polymères, on pourra envisager leur utilisation sur le plan analytique.

On conviendra d'appeler analyse thermique toute méthode de détermination de ces caractéristiques fondée sur l'étude de la variation d'une propriété physique avec la température.

En principe, on dispose d'un large éventail de possibilités par exemple, on peut envisager d'utiliser la perméabilité aux gaz ou l'indice de réfraction pour application vraiment générale, la plus répandue étant l'analyse thermique différentielle A T D [92]

II.10.4 L'analyse thermique différentielle A T D

II.10.4.1 Principe

L'ATD a fait l'objet d'un nombre important de publications et nous nous contenterons d'en décrire très brièvement le principe.

La température T du four est constante, elle croît selon un programme déterminé et l'on enregistre la différence de température T entre l'échantillon et une substance de référence qui ne présente pas de transitions ou de changements d'état dans le domaine de température considéré (alumine pure par exemple). Une variante qui connaît actuellement beaucoup de succès dans le domaine des polymères, consiste à mesurer directement la quantité d'énergie

Chapitre II : Matériels et Méthodes de caractérisations

échangée par l'échantillon avec le milieu [analyse enthalpique ou (calorimétrique) différentielle D S C " différentiel scanning calorimetry " grâce à des appareils sophistiqués, permettant de mettre en œuvre des programmes complexes de température avec cycles, paliers, etc.

Dans de larges domaines de températures (par exemple -150, +1000 °C pour les polymères) et pouvant fonctionner en atmosphère contrôlée et éventuellement sous pression [93].

II.10.4.2 Conditions d'analyse

Le comportement thermique des échantillons préparés est examiné par l'analyseur thermogravimétrique modèle SDT Q600 TA de 50°C à 1200°C. Une vitesse de chauffage de 10 ° C / minute est utilisée sous atmosphère d'azote et à un débit de 100 ml / minute. L'instrument est étalonné en utilisant de l'oxalate de calcium qui a été fourni le long de l'instrument. Le logiciel utilisé dans le traitement des résultats est une analyse TA universelle.

II.11 La Photocatalyse

II.11.1 Principe

La photocatalyse hétérogène semi-conductrice est une discipline qui consiste à contrôler les contaminants organiques (au milieu aqueux) ou polluants atmosphériques. Fujishima et Honda ont espéré plusieurs recherches pour l'étude des propriétés et des applications du TiO₂ sous illumination par lumière.

Ces derniers ont été fasciné avec leur découverte de l'activité photocatalytique de l'eau sur une électrode TiO₂ en 1972 [94]. Le dioxyde de titane a été l'un des catalyseurs les plus appropriés pour les applications industrielles en raison de sa stabilité contre la photo corrosion et la corrosion chimique [95].

Le mécanisme photo-catalytique est initié par l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction, TiO₂ (~ 3,23eV la phase anatase) qui va former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. On a donc l'émission d'un électron au niveau de la bande de conduction et la formation d'un trou sur la bande de valence. Les électrons excités et les trous peuvent réagir avec donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons adsorbés la surface de semi-conducteur ou dans l'environnement électrique. Après réaction avec l'eau ces trous peuvent produire des radicaux hydroxyles avec potentiel oxydant redox, ces trous et radicaux (OH•, O²⁻,

H_2O_2 , O_2) jouent des rôles importants dans le mécanisme réactionnel de photocatalyse [96]. Il a été démontré que le dopage des nanoparticules de TiO_2 par des métaux de transition peut améliorer l'activité photo-catalytique de ce dernier [97]. Dans ce mécanisme photocatalytique l'électron peut être excité à partir de l'état de défaut à la bande de conduction (BC) de TiO_2 , donc la recombinaison électron-trou est inhibée [98]

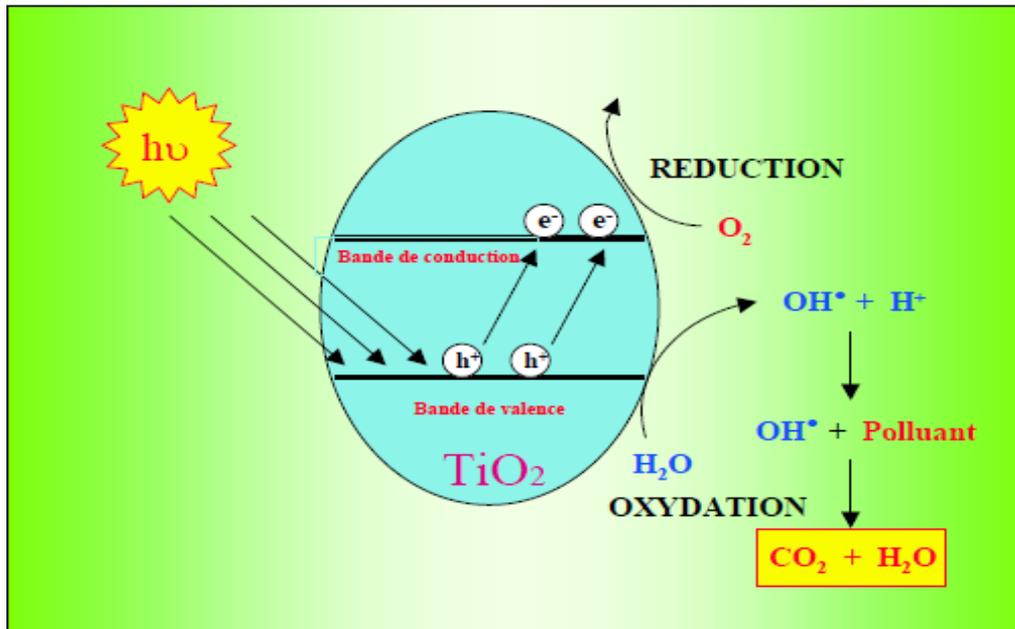


Figure II-8 Le mécanisme photo-catalytique de TiO_2 [99]

II.11.2 Conditions d'analyse

L'activité photocatalytique des nanoparticules a été étudiée par photo-dégradation du méthylène bleu sous radiation UV, à l'aide d'une lampe UV (BVL-6.L, 6W) comme le montre la figureII.

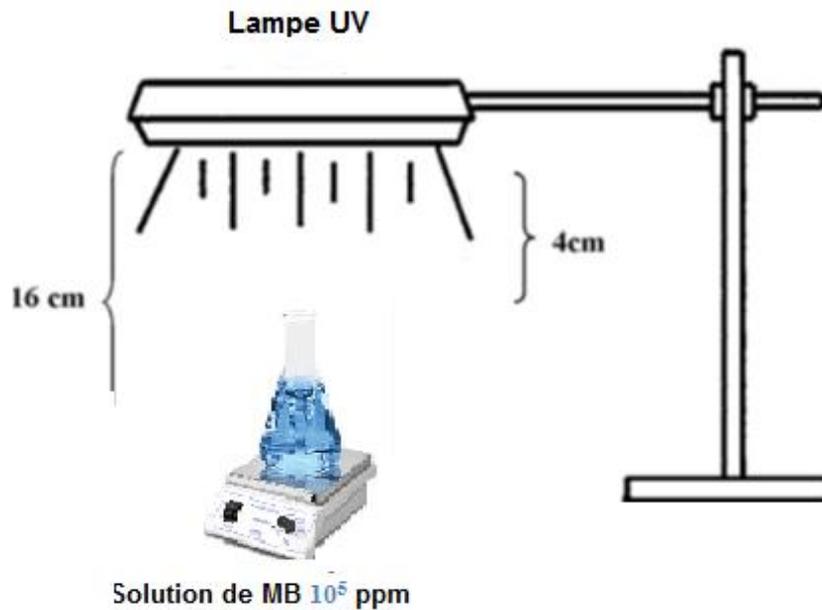


Figure II-9 L'appareil utilisé pour l'étude de la dégradation photocatalytique de la solution MB

2 g de nanoparticules de TiO₂ a été ajouté à 1000 ml d'une solution de bleu de méthylène (MB) $5 \cdot 10^{-6}$ M. La suspension a été conservée à l'obscurité et agitée pendant 30 minutes pour permettre d'atteindre l'équilibre d'adsorption. La solution a ensuite été irradiée avec une lampe UV sous agitation continue.

Des échantillons de 4 ml ont été prélevés du mélange à des intervalles de 10 minutes et centrifugés pendant 10 minutes à 4000 tours / min. La concentration en MB a été déterminée en mesurant l'absorbance de la solution à 665 nm, en utilisant un spectrophotomètre OPTIZEN-1412 VUV / vis, dans une cellule de quartz de 1 cm, et en appliquant la loi de Beer-Lambert.

II.12 Conclusion

Les méthodes de synthèse utilisées, sol-gel pour les poudres et la dissolution et évaporation dans l'élaboration des nanocomposites ont permis d'élaborer avec succès des échantillons de dioxyde de titane (TiO₂) et du polymère polysulfone vierge et dopés par les nanoparticules du semi-conducteur TiO₂ et M-TiO₂ (M= Fe³⁺ et Cu²⁺)

Chapitre II : Matériels et Méthodes de caractérisations

dont la caractérisation a mis en évidence leurs propriétés structurale , optique et thermiques .Les méthodes utilisées pour la caractérisation sont parmi les plus utiles pour l'investigation des propriétés des polymères seuls ou dopés.

Chapitre III

Caractérisations structurales et morphologiques

*{Le savoir est une couronne sur la tête, tandis que la
richesse n'est qu'un joug sur le cou}*

Proverbe Persan

III.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'interprétation et la discussion des résultats de l'analyse structurale et morphologique des nanoparticules de TiO_2 et des nanocomposites préparés durant cette étude.

L'analyse des échantillons a été réalisée par les méthodes de caractérisations suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans nos échantillons et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation de la morphologie des surfaces.

III.2 Diffraction des RX sur la poudre nanocristalline de TiO_2 synthétisée et utilisées pour le dopage :

Avant de procéder au dopage du polymère, on a élaboré la poudre de TiO_2 (dopant) en utilisant deux solvants à savoir l'éthanol et le méthanol. La figure (III.1) représente le spectre de diffraction des rayons X sur la poudre de TiO_2 élaborée en utilisant l'éthanol comme solvant.

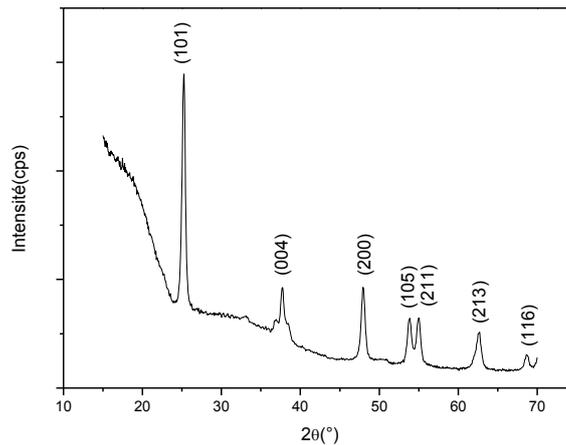


Figure III-1 Diffractogramme de diffraction des rayons X sur la poudre de TiO_2 élaborée en utilisant l'éthanol comme solvant.

En comparant les positions des pics de ce spectre avec celles rapportés sur les fiches JCPDS relative au TiO₂, on a pu déduire que la poudre synthétisée dans l'éthanol présente une structure tétragonale et sous la forme Anatase. D'après les données de la fiche (JCPDS 21-1272), le faible élargissement des pics de diffraction apparemment le spectre et du aux faibles tailles des cristallites qui forme la poudre de TiO₂.

Concernant l'intensité des pics, on observe clairement sur le diffractogramme que le pic le plus intense de TiO₂ est situé à $2\theta=25.25^\circ$. Il correspond à la raie (101) ce qui montre qu'aucune orientation privilégiée n'est observée [100] .

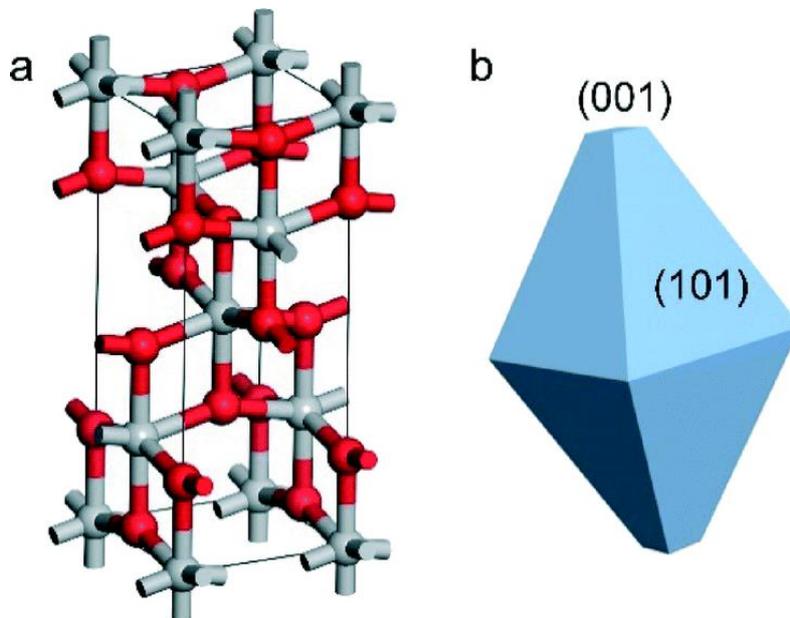


Figure III-2 Image de la structure du TiO₂ anatase.[101]

Les tailles des cristallites formant la poudre de TiO₂ élaborée sont estimées en utilisant la formule de Scherrer (éq. I).

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos(\theta)} \dots\dots\dots (I)$$

D : diamètre moyen des cristallites.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

β : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic.

θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

Chapitre III : Caractérisation structurales et morphologiques

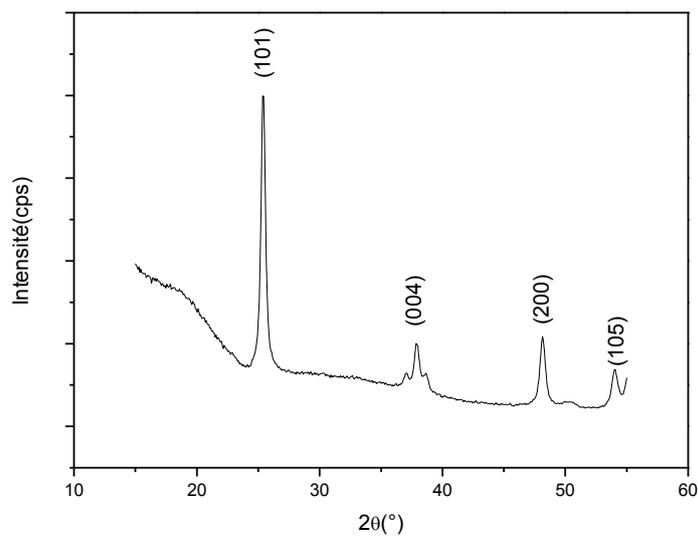
Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Tailles des cristallites de TiO₂ préparé avec l'éthanol comme solvant.

N°	2θ (°)	Int. [cps]	FWMH(°)	d _{hkl} [Å]	Int. [%]	D (nm)
1	25,25	8586	0,3838	3,52	100,00	21,22
2	37,72	1777	0,3198	2,38	20,70	26,26
3	47,96	2691	0,3838	1,89	31,35	22,66
4	50,40	1783	0,3198	1,81	20,78	27,46
5	53,75	1599	0,4477	1,70	18,62	17,90
6	54,99	1713	0,4477	1,6	19,95	20,01
7	62,65	1298	0,4477	1,48	15,12	20,779
8	68,74	532	0,4477	1,36	6,20	21,50

Les tailles estimées des cristallites sont comprises entre 17.90 nm et 27.46 nm pour les différentes directions considérées.

La figure (III.3) représente le diffractogramme de diffraction des rayons X sur la poudre de TiO₂ élaborée en utilisant le méthanol comme solvant.



Chapitre III : Caractérisation structurales et morphologiques

Figure III.3 : Diffractogramme de diffraction des rayons X du TiO₂ élaboré en utilisant le méthanol comme solvant.

On remarque que le diffractogramme de la poudre de TiO₂ élaborée en utilisant le méthanol comme solvant est identique à celui de la figure III.1. Donc, cette poudre adopte la même structure que celle formée en utilisant l'éthanol comme solvant. La seule différence, qui existe entre les deux poudres, est que celle, utilisant l'éthanol comme solvant, présente des tailles plus petites (tableau III.2).

Tableau III.2 : Tailles des cristallites de TiO₂ préparé avec le méthanol comme solvant.

N°	2θ (°)	Int. [cps]	FWMH(°)	d _{hkl} [Å]	Int. [%]	D (nm)
1	25,40	16648	0,3592	3,50555	100,00	22,68
2	37,05	867	0,2873	2,42644	5,21	29,17
3	37,90	2770	0,3592	2,37357	16,64	23,39
4	48,14	4113	0,4310	1,89006	24,71	20,19
5	50,38	1834	0,2873	1,81101	11,02	30,57
6	54,01	2306	0,3592	1,69778	13,85	24,831

En se basant sur ce résultat, on a choisi l'éthanol comme solvant pour élaborer les nanopoudres de TiO₂.

III.3 Caractérisation par DRX des échantillons élaborés

III.3.1 Caractérisation par diffraction des Rayon-X des films des matrices pures de polysulfone (PSu)

Le polysulfone est polymère à grand gap. Il est utilisé, dans cette étude, comme matrice hôte pour la poudre nanocristalline pure et dopée de TiO₂. Le diffractogramme du film de PSu est présenté dans la Figure .III.4. Dans la littérature, le polysulfone est connue comme un matériaux amorphe.

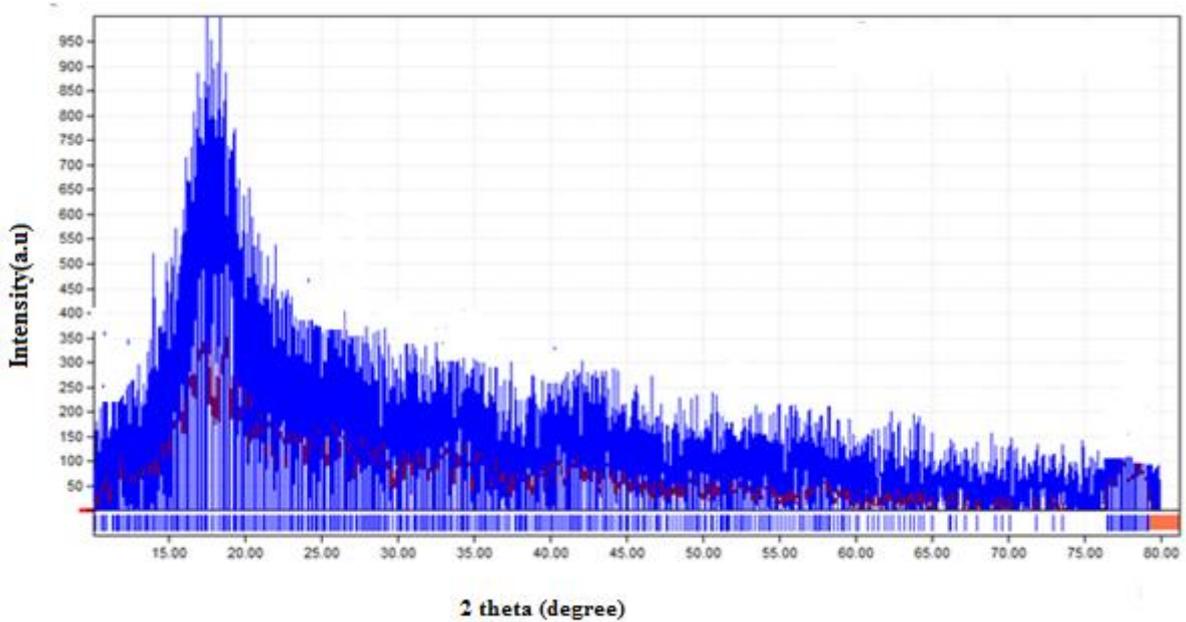


Figure III.4. Spectres DRX de la matrice de Polysulfone Vierge

Alors que dans notre cas, il présente un large pic situé à $2\theta = 16,80^\circ$. Ce pic a été attribué au changement de la nature du matériaux par l'introduction d'une liaison hydrogène le long de la chaîne des groupes capables de former des ponts hydrogènes inter-chaînes et intra-chaînes[102]

III.3.2 Caractérisation par diffraction des RX des échantillons dopés

III.3.2.1 Polysulfone dopé par les nanoparticules du TiO_2

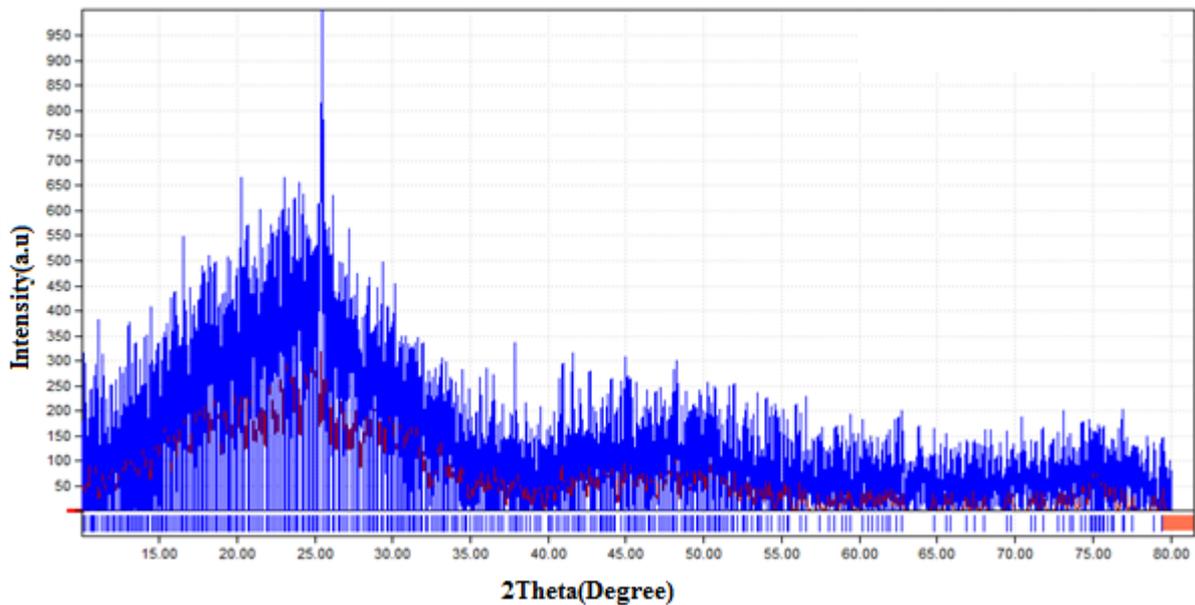


Figure III.5. Spectre DRX de la matrice de Polysulfone dopés par 5% de TiO_2

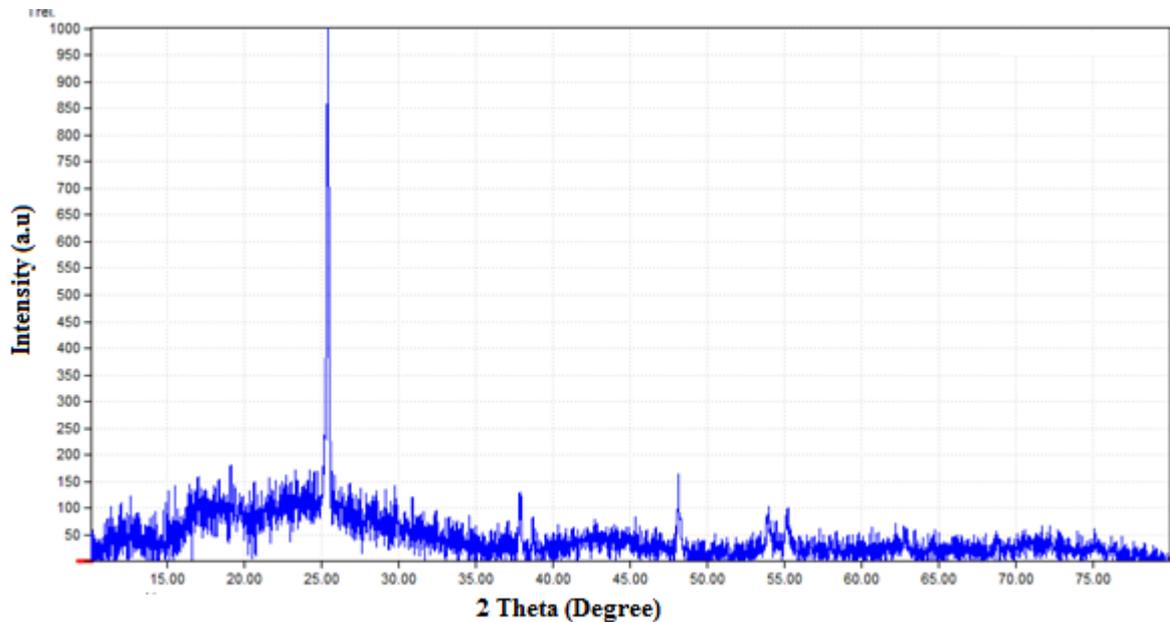


Figure III.6. Spectre DRX de la matrice de Polysulfone dopés par 20% deTiO₂

Les figures III.5 et III.6 représentent les diffractogrammes du polysulfone dopé au TiO₂ (5 et 20% respectivement). En plus du large pic de polysulfone, on observe un seul pic de TiO₂ qui correspond au plan (101) du TiO₂. Alors que, lorsque la concentration de TiO₂ augmente, d'autres pics de diffraction apparaissent correspondants au TiO₂ anatase.

L'apparition de ces pics confirme l'introduction des nanoparticules de TiO₂ dans PSu. On assiste donc à la formation du nanocomposite PSu / TiO₂. Cette formation du nanocomposite indique qu'une variation structurale dans le système polymérique de PSu est provoquée. Ce qui confirme la structure polycristalline du nanocomposite [103]

III.4 La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

III.4.1 Caractérisation par spectroscopie IRTF des nanoparticules de TiO₂ synthétisées

La figure (III.7) montre le spectre IRTF de la nanopoudre de TiO₂. Le spectre IRTF présente plusieurs bandes de transmission. Ces bandes sont :

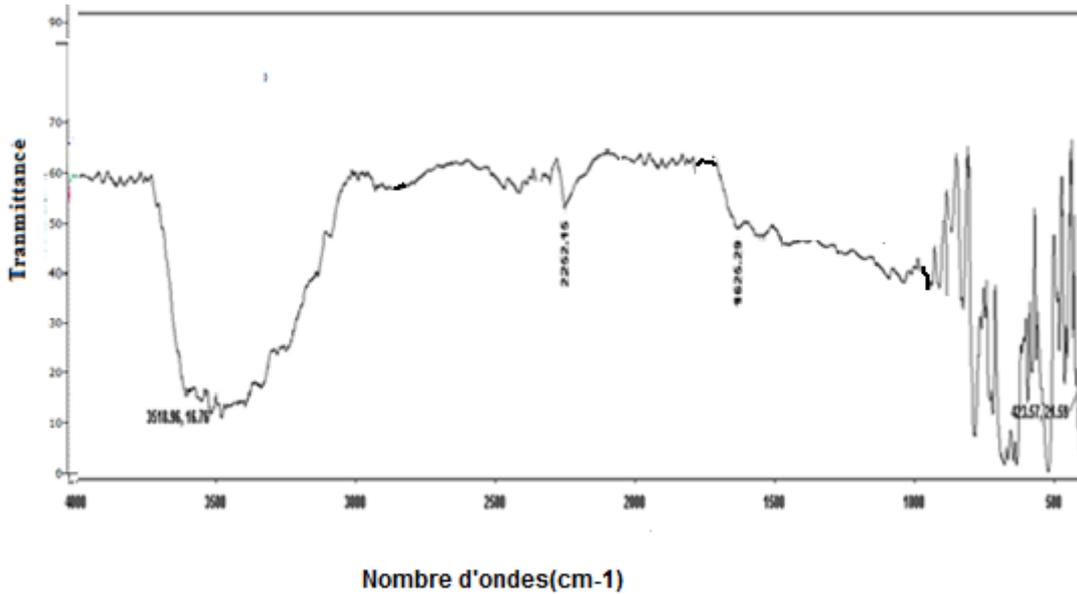


Figure III.7 Spectre infrarouge du TiO₂ synthétisé.

- Les bandes d'absorption situées entre 425 et 500 cm⁻¹ correspondent au mode de vibration de déformation de la liaison Ti-O.
- La bande d'absorption située à 1600cm⁻¹ est assignée au mode de vibration de valence de la liaison -OH.
- La bande d'absorption située à 2300cm⁻¹ est attribuée au mode de vibration asymétrique de la liaison C =O du CO₂ adsorbé sur la surface.
- La bande large située entre 3450 et 3700 cm⁻¹ représente la vibration d'élongation des hydroxyles O-H.

Ces résultats montrent une grande pureté des nanoparticules de TiO₂.

III.4.2 Caractérisation par spectroscopie IRTF d'un film de Polysulfone vierge

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF du PSu pur sont présentés sur la figure III.8.

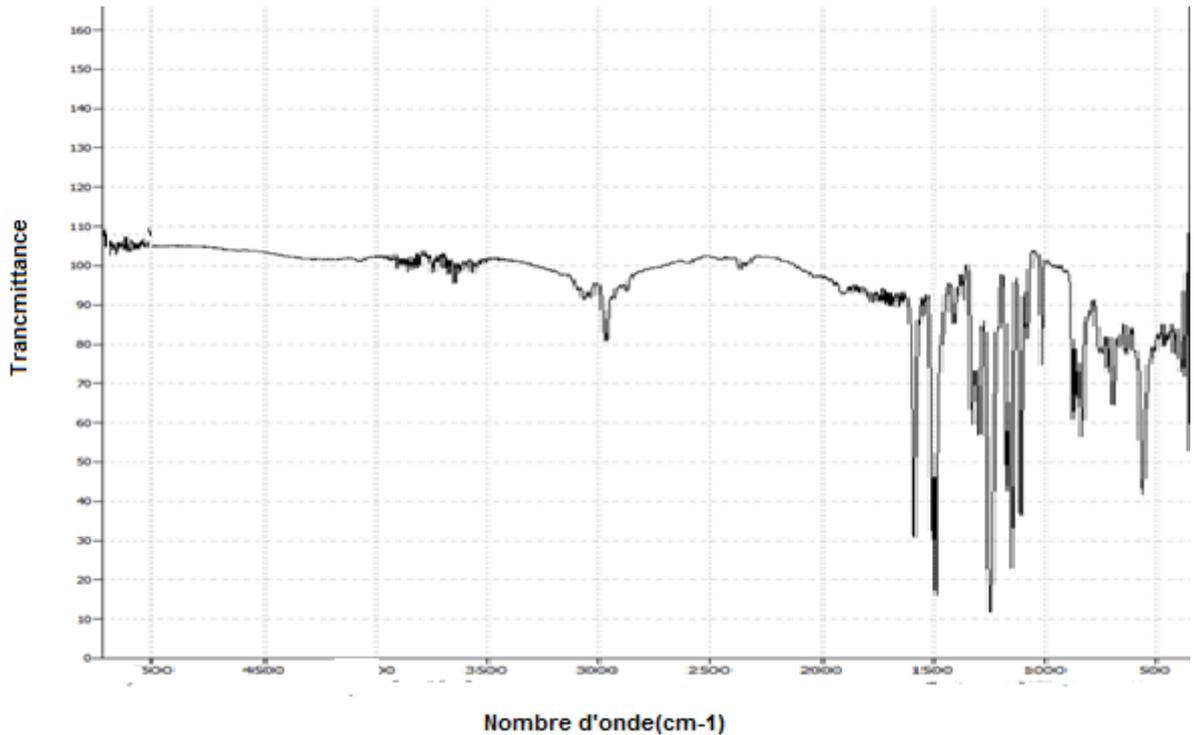


Figure III.8 Spectre infrarouge du Polysulfone vierge.

Le spectre IRTF de la figure III. 8 montre les principales bandes caractéristiques du polysulfone : Les bandes d'absorption situées entre 1293 cm^{-1} et 585 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibration de valence et de déformation de la liaison $\text{R-SO}_2\text{-R}$.

- Les bandes d'absorption situées entre 1170 et 1300 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation de la liaison C-O des éthers aromatiques ph-O.
- Les bandes situées entre 2850 et 3000 cm^{-1} sont attribuées les vibrations de valence de la liaison C-H.
- Les bandes d'absorption situées entre 3074 cm^{-1} et 1708 cm^{-1} sont assignées aux modes de vibration des liaisons C-H des aromatiques.

III.5 Caractérisation par spectroscopie IRTF d'un film de Polysulfone dopé par TiO_2

La superposition des spectres infrarouges de polysulfone pur et dopé aux nanoparticules de TiO_2 à différentes pourcentages (5% et 20%) est illustrée dans la figure (III.9) :

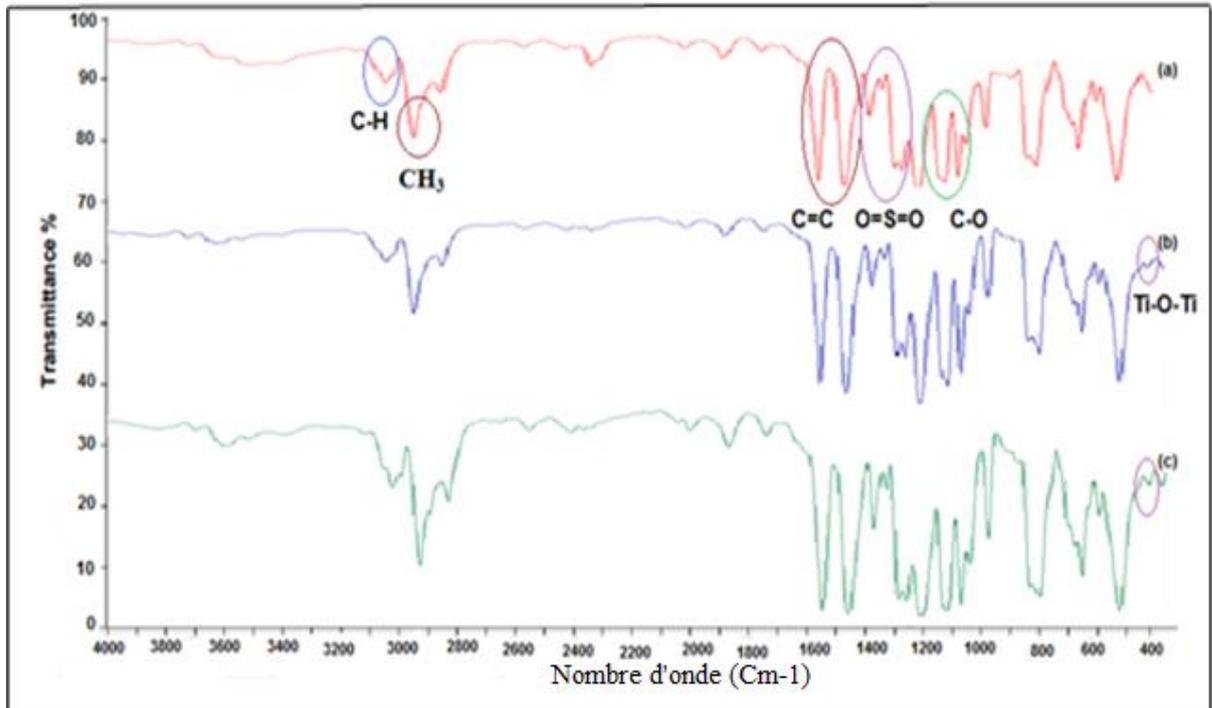


Figure III.9 Les spectres IR de PSu pur et dopé avec le TiO₂ à différents pourcentages

(a) : PSu seul, (b) : PSu/TiO₂ (5%) et (c) : PSu/TiO₂ (20%).

Les deux spectres de PSu/TiO₂ (5%), PSu/TiO₂ (20%) comportent les mêmes bandes caractéristiques que le PSu pur.

- Une bande d'absorption située à 3064cm⁻¹ représente les modes de vibration de valence de la liaison C-H aromatique.
- Les bandes d'absorptions situées vers 1011-1289 cm⁻¹ correspondent les modes de vibration de déformations de la liaison C-O-C (ph-O-ph).
- Une bande d'absorption située à 2971cm⁻¹ représente les modes de vibration de valence asymétriques de la liaison C-H du groupement CH₃.
- Les bandes d'absorptions situées vers 1405-1583 cm⁻¹ représente les modes de vibration d'élongations de la liaison C=C aromatique.
- Les bandes d'absorptions situées vers 1316-1359 cm⁻¹ correspondent les modes de vibrations de déformations de la liaison O=S=O.

Chapitre III : Caractérisation structurales et morphologiques

- Le pic d'absorption située à 462 cm^{-1} a été bien détecté quand nous ajoutons les NPs de TiO_2 , l'intensité de ce pic augmente au cours de l'évolution de pourcentage de dopant. Ce pic représente le mode de vibration de déformation de la liaison Ti-O-Ti.

L'apparition simultanée des principaux pics caractéristiques de PSu et de TiO_2 dans le spectre IRTF du nanocomposite PSu / TiO_2 confirme l'incorporation des NPs de TiO_2 dans la matrice de PSu. De plus, des changements négligeables dans l'intensité des pics IRTF caractéristiques de PSu et TiO_2 dans le spectre du nanocomposite PSu / TiO_2 peuvent être dus aux interactions faibles entre les nanoparticules de TiO_2 et les chaînes PSu [75, 104].

III.6 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) :

III.6.1 Caractérisation de la poudre nanocristalline de TiO_2 synthétisée :

Pour étudier la morphologie des nanoparticules de TiO_2 synthétisées, on a utilisé la microscopie électronique à balayage.

Les microphotographies de la nanopoudre de TiO_2 présentent une nanostructure parfaite constituée d'une collection de cristallites.

Cependant, la taille des grains des nanoparticules caractérisées par DRX, et calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer est plus petite que les résultats observés par MEB.

Ceci peut s'expliquer par l'agglomération des nanocristallites pour former des grains.

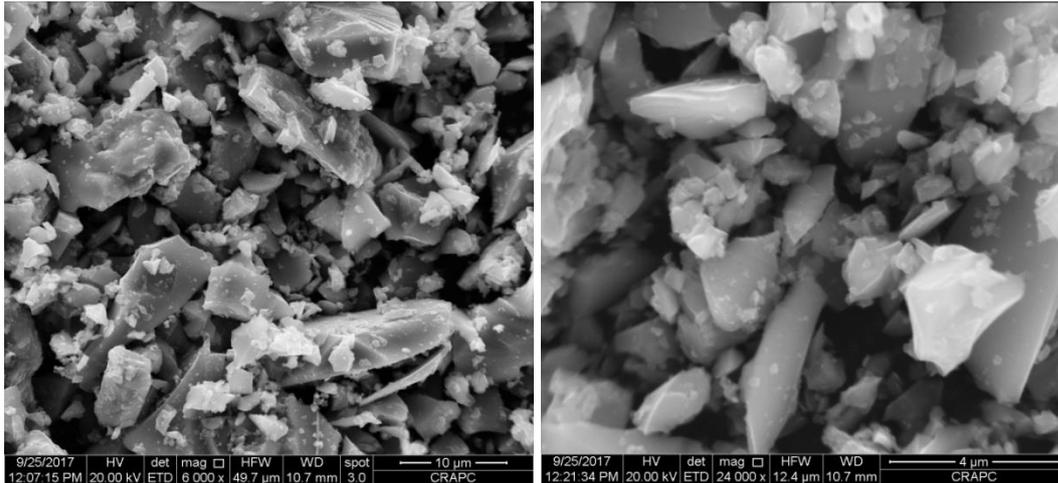
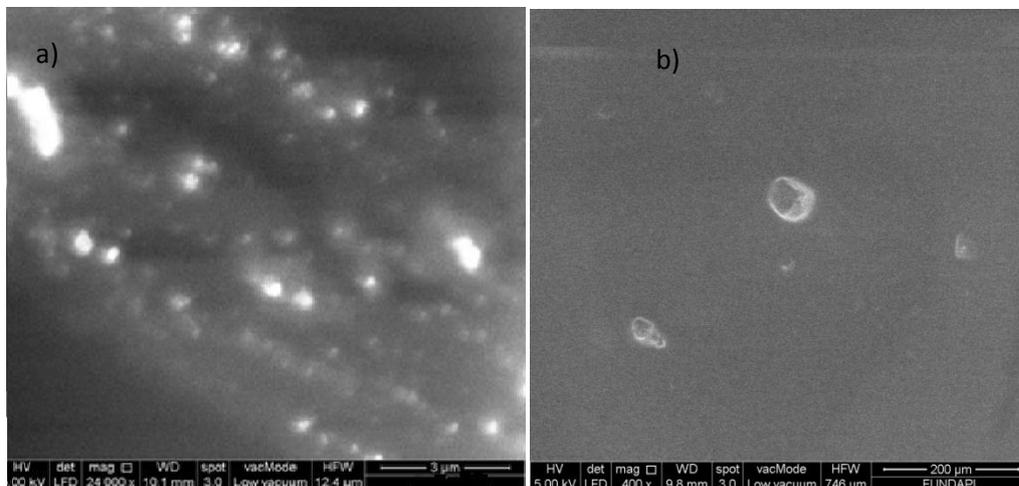


Figure III.10: Micrographies MEB du nanopoudre de TiO_2

III.6.2 Caractérisation des nanocomposites de Polysulfone / TiO_2

Pour avoir une idée sur l'état de surface de nos échantillons nous avons choisi comme exemple un échantillon avec une concentration de 5, 10% et 20%, Les images MEB des films de nanocomposites PSu/ TiO_2 sont présentées ci-dessous :



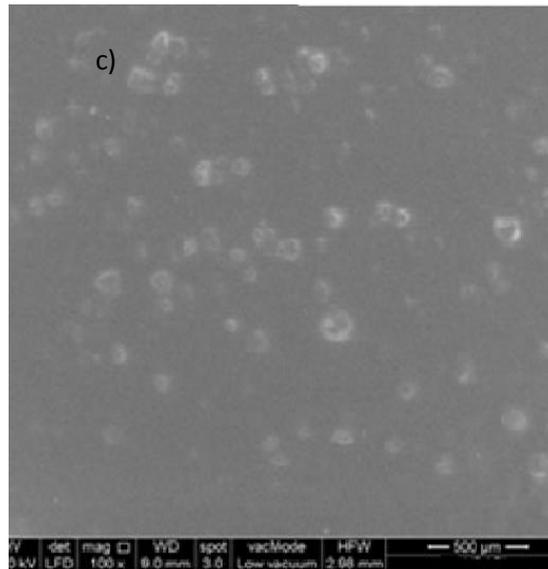


Figure III.11 Micrographies MEB de nanocomposites PSu/TiO₂ chargé : **a)** 10% ,
b) 5% et **c)** 20% en poids de TiO₂

La dispersion des nanoparticules dans le réseau polymérique affecte significativement les différentes propriétés attendues.

La micrographie de la figure III.11 (a) montre que le film du nanocomposite PSu/TiO₂ contient de petits grains, de contraste clair dans la phase continue de PSu, ces grains sont les particules de TiO₂ dispersées à la surface de la matrice PSu. Le nanocomposite à 5% de TiO₂ (figure III.11 (b)) montre une bonne dispersion des nanoparticules sans détection de grandes zones d'agglomération évidentes dans l'échantillon Ceci peut résulter d'une répartition homogène des précurseurs métalliques dans la solution et de la formation de films métallo-organiques uniformes. Quand la quantité de TiO₂ atteint les 20% (figure III.11 (d)), nous pouvons voir que la surface est grumeleuse avec un certain nombre d'agrégats. Ce qui nous laisse à penser qu'il y'a une dispersion réduite des nanoparticules de TiO₂ dans le réseau polymère en raison de l'énergie de surface élevée des nanoparticules [105]. Au vu de ces résultats, Le MEB confirme l'incorporation de TiO₂ et révèle la dispersion des nanoparticules de TiO₂ dans la matrice du polymère PSu.

III.7 Caractérisation des nanoparticules de TiO₂ dopés

III.7.1 Les spectres DRX de TiO₂ dopé au Fe(III) à différents pourcentages

Les spectres de diffraction des rayons X de la poudre des nanoparticules de TiO₂ dopées au fer sont représentés sur la figure III.12:

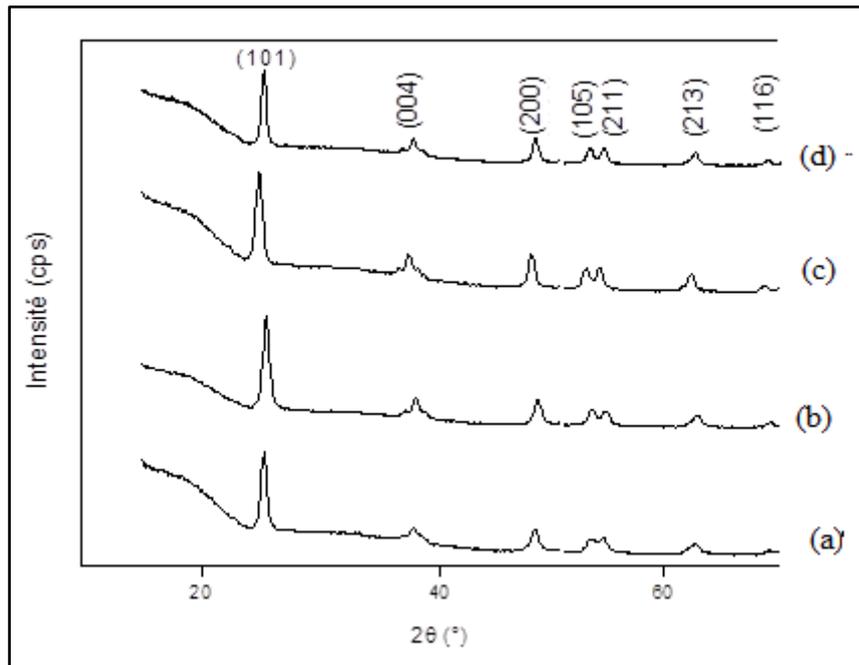


Figure III.12 Spectres DRX de TiO₂ dopé au fer à différents pourcentages :

(a) TiO₂ pure, (b) TiO₂- Fe (1%), (c) TiO₂-Fe (2%) et (d) TiO₂-Fe (4%).

En se basant sur les résultats illustrés sur les diffractogrammes des différents échantillons nous pouvons constater que les NPs synthétisés sont tous composés de la phase anatase. Aucun pic correspondant au fer, à son oxyde ou titanate de fer n'est apparu. Cela peut être expliqué par le succès d'incorporer des ions Fe³⁺ dans le réseau de TiO₂ sans formation d'oxyde de fer à la surface de TiO₂ [106]. En raison de sa configuration électronique d semi-remplie et du rayon ionique proche à celui de Ti⁴⁺. Ce qui permettra d'amorcer la croissance des nanoparticules de TiO₂. Cependant l'espacement du plan de pic anatase (101) devient de plus en plus large avec une augmentation de la quantité du fer ajoutée, indiquant que les NPs synthétisées sont assez petites [107].

Chapitre III : Caractérisation structurales et morphologiques

La variation de la taille moyenne des cristallites de tous les échantillons sont affichées sur la figure (III.13). Il est clair que la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage, ce qui démontre que le dopage freine la croissance des grains du photo-catalyseur TiO₂.

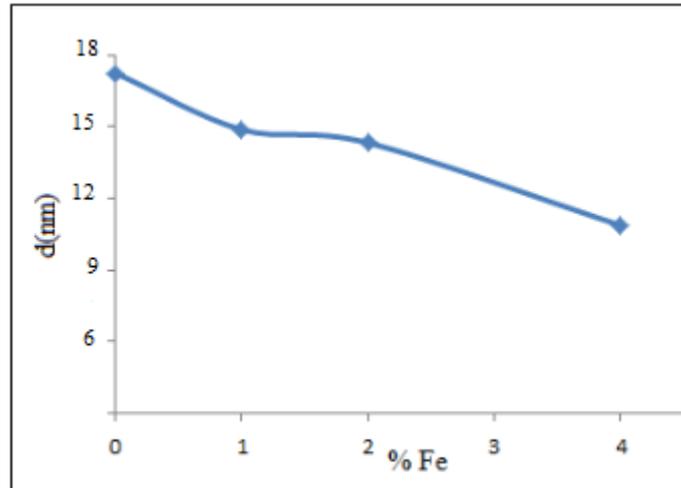


Figure III-13. Variation de la taille des grains en fonction du pourcentage de dopant Fe(III)

III.7.2 Les spectres infrarouges de Fe-TiO₂ à différents pourcentages :

Les spectres FTIR de tous les échantillons de TiO₂ dopé au fer (figure III.14) montre les pics caractéristiques de la liaison OH vers (1630cm⁻¹), Ti-O (510-650cm⁻¹), Ti-O-Ti (410-495cm⁻¹) comme dans le cas de TiO₂ non dopé.

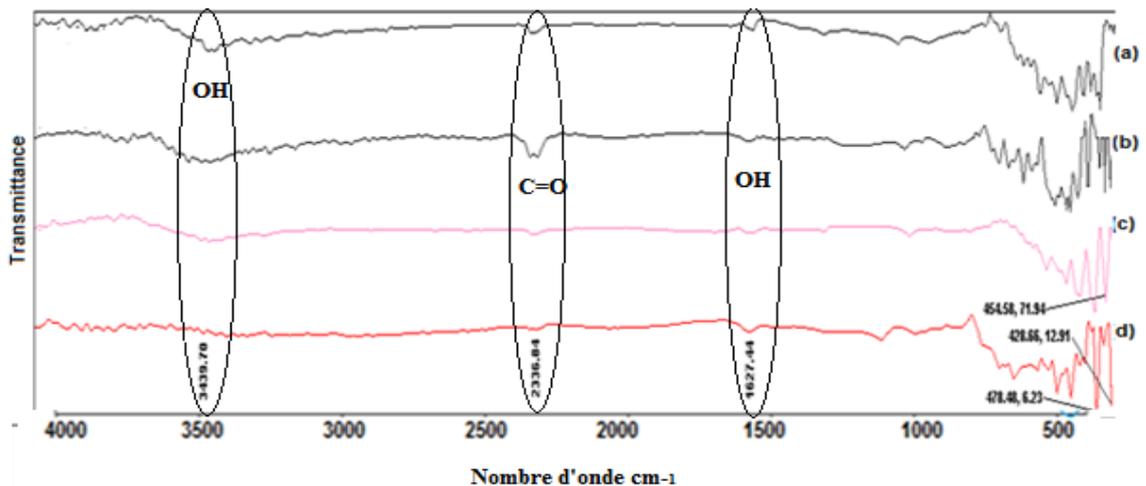


Figure III.14 Spectre infrarouge de la poudre de (b) TiO₂ seul et dopé par : (a) 2% (c) 1% et (d) 4% de Fe(III)

Aucune bande caractéristique n'indique la présence de la liaison Fe-O-Ti.

III.7.3 Les spectres de DRX de TiO₂ dopé avec le cuivre (Cu²⁺) à différentes teneurs :

La structure cristalline et la taille de cristallite des nanoparticules de TiO₂ pur et dopé par le cuivre à différentes concentrations (1, 2,4%) ont été étudiées DRX (figure III.15).

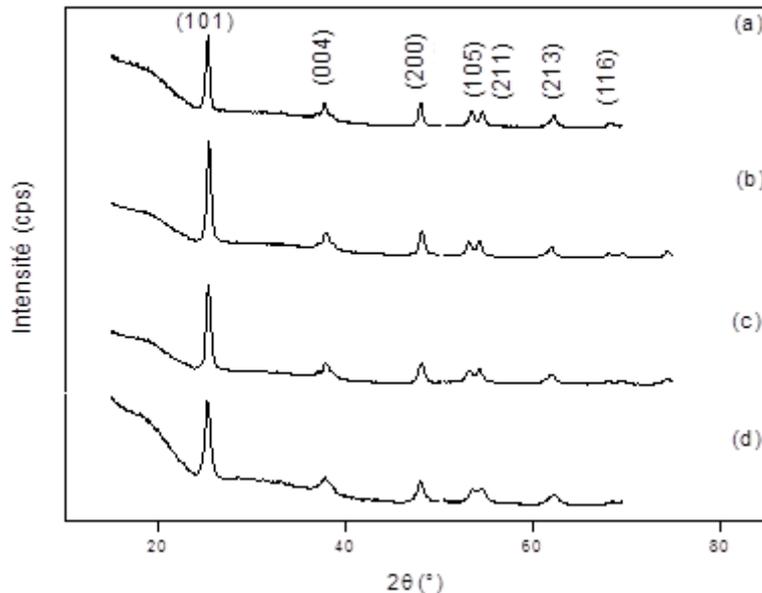


Figure III.15 : Les spectres de DRX de TiO₂ dopé avec le cuivre (Cu²⁺) à différentes teneurs (a) TiO₂ seul, (b) TiO₂- Cu (1%), (c) TiO₂-Cu (2%), (d) TiO₂-Cu (4%).

Les pics de diffractions des échantillons pur et dopés (1, 2 et 4% Cu) correspondent à la phase anatase du TiO₂. Aucun pic relatif au cuivre, à l'une des phases d'oxyde de cuivre (CuO, Cu₂O) ou au titanate de cuivre n'est détectable dans le spectre de diffraction. Ceci n'indique pas l'absence des phases d'impuretés dans le système mais on suppose que ces espèces en était bien incorporé ou substitué dans le réseau de TiO₂ d'après la différence de rayons ioniques [108] ou bien elles sont amorphes ou encore ils sont cristallins dont leurs tailles est en dessous de la taille critique de détection par les rayons X [109] . Le dopant bivalent Cu²⁺ par opposition au dopant trivalent Fe³⁺ crée un déséquilibre de charge positif, donc pour maintenir l'équilibre de valence, des lacunes en oxygène et / ou des trous peuvent être produites,

Chapitre III : Caractérisation structurales et morphologiques

affectants la structure de bande des matériaux et conduisant probablement à de nouveaux états électroniques localisés.

La réduction de la taille des cristallites est représentée sur la figure(III.16) .

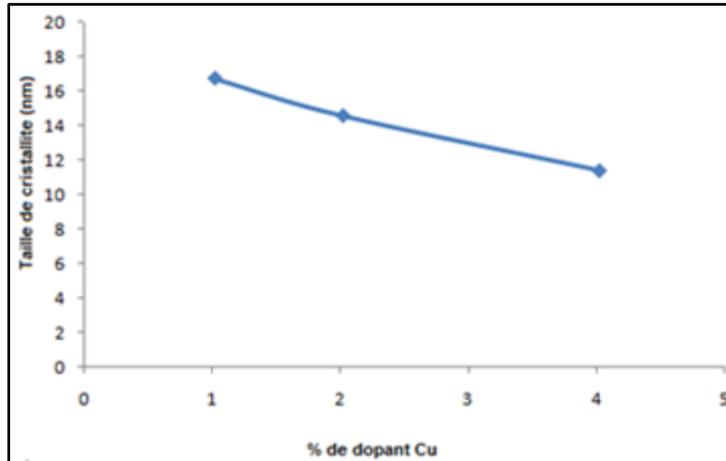


Figure III .16 : la variation de la taille de cristallite de TiO_2 en fonction de pourcentage de dopant Cu(II) .

III.7.4 Les spectres infrarouges de Cu-TiO_2 à différentes teneurs

La figure (III.17) montre les spectres FTIR des nanoparticules de TiO_2 dopées au Cu.

Tous les échantillons dopés montrent des spectres similaires à TiO_2 pur.

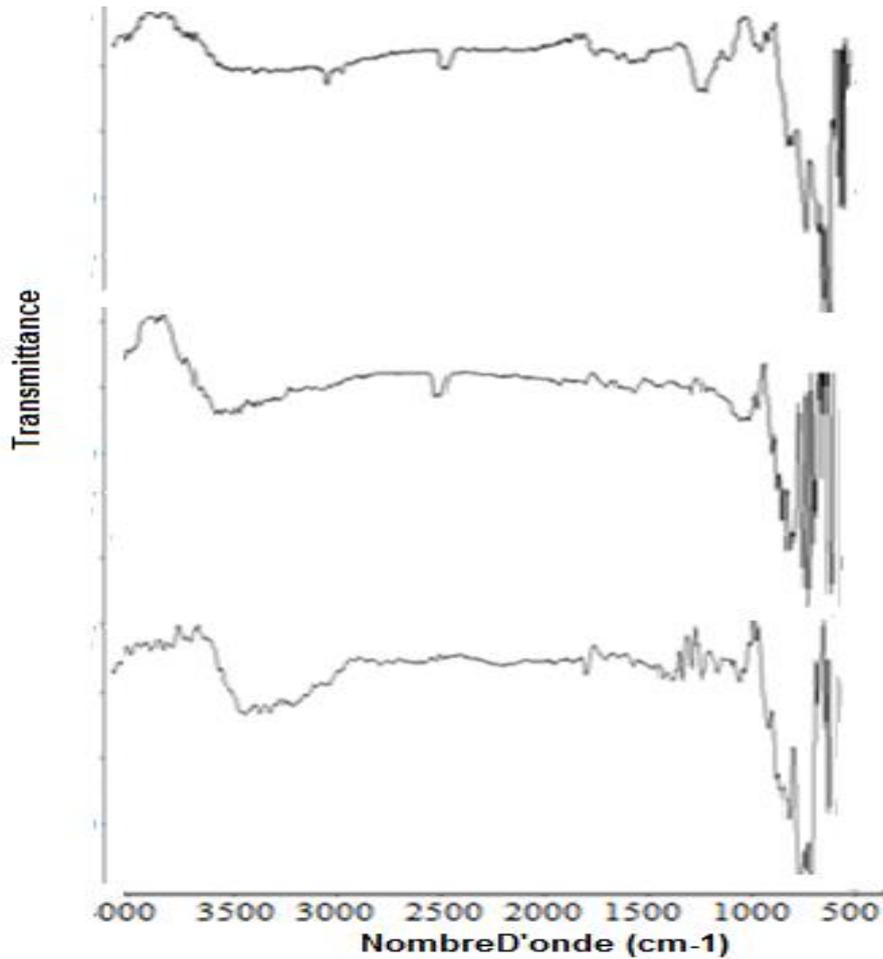


Figure III .17 les spectres IR des nanoparticules de Cu-TiO₂

Les pics caractéristiques de la liaison OH sont situés à (1630-1650 cm⁻¹). Alors que ceux du Ti-O, Ti-O-Ti sont localisés à (400-790 cm⁻¹). Il existe aussi une bande d'absorption situé à 2380 cm⁻¹ représente la vibration d'élongation de la liaison C=O du CO₂ adsorbé a la surface. Aucune bande caractéristique relative à la liaison Cu-O ou Cu-O-Ti n'est présente.

III.8 Caractérisations des nanocomposites de PSu / M-TiO₂ (M = Fe³⁺ , Cu²⁺)

III.8.1 Les spectres IR de PSu dopé avec TiO₂-Fe, TiO₂-Cu à 4% de différentes teneurs :

Les spectres infrarouges des films de TiO₂ dopé aux fer et cuivre (pourcentage du dopage du polymère est de 10 et 20% de TiO₂ dopé 4% Cu ou Fe) sont représentés sur la figure(III.18) :

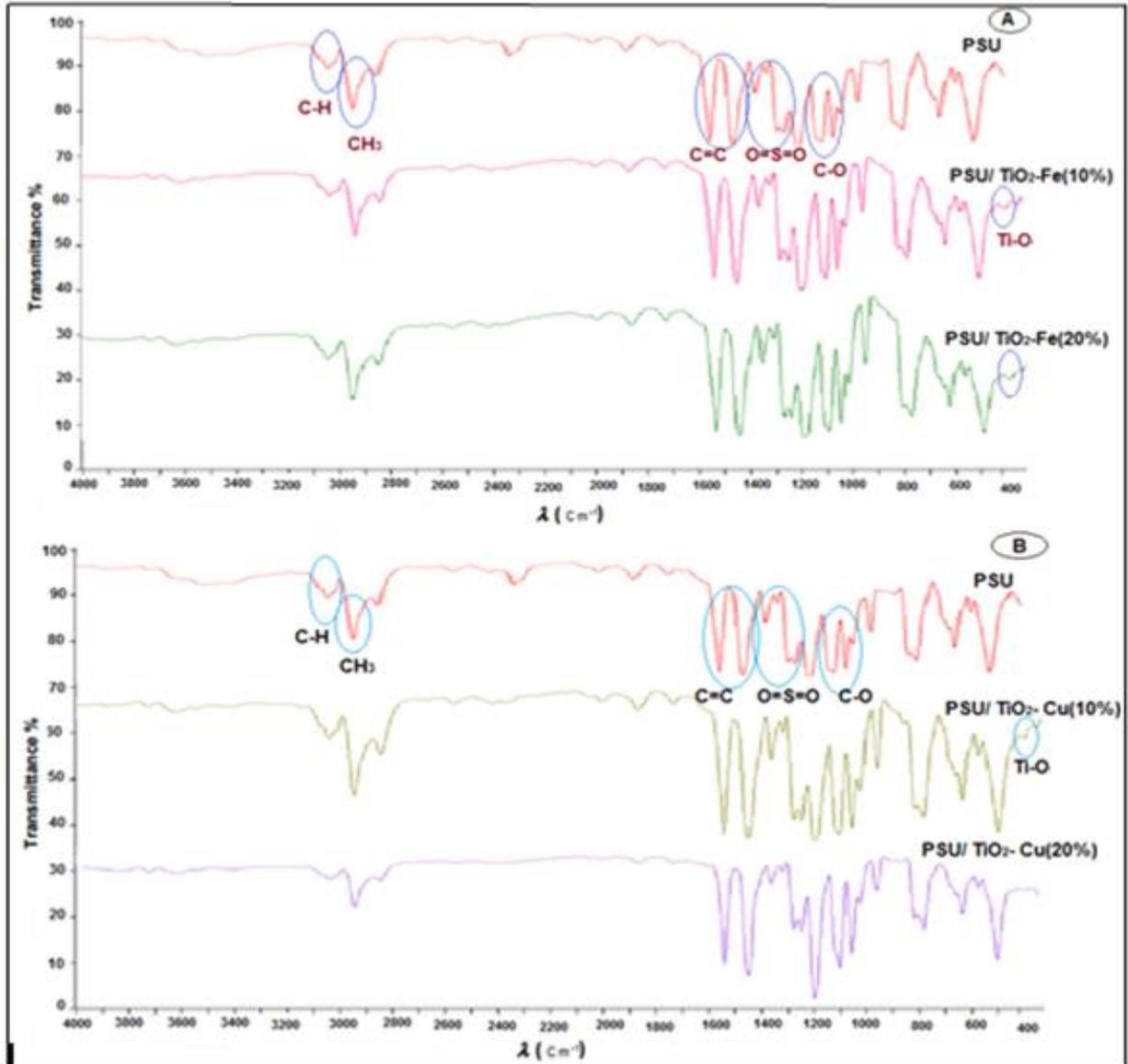


Figure III.18 : Les spectres IR de PSu dopé aux $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ (pourcentage du dopage du polymère est de 10 et 20% de TiO_2 dopé 4% Cu ou Fe) : PSu/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, (B) : PSu/ $\text{TiO}_2\text{-Cu}$.

Nous remarquons que les spectres obtenus des films synthésés présentent les mêmes bandes caractéristiques de polysulfone seul. Aucune bande relative à l'une des phases d'oxyde de fer, cuivre ou du titanate de cuivre ou fer (Ti-O-Fe , Ti-O-Cu) n'est observable. Ce résultat est confirmé par DRX. Le seul pic observé, en plus des pics de PSu, correspond au Ti-O . Ce qui confirme que le Fe^{3+} et Cu^{2+} ont remplacé le Ti^{4+} .

III.9 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de TiO₂ nanocristalline dopée.

III.9.1 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de TiO₂ dopée par le Fer (Fe³⁺)

Les micrographies MEB du TiO₂ dopé au Fe (4%) à plusieurs agrandissements sont représentées sur la figure III.15. On peut voir que la morphologie des nanoparticules TiO₂ dopés au Fer est complètement différente de celle des nanoparticules de TiO₂ pur. En général, toutes les poudres de TiO₂ dopées au Fer sont constituées de particules sous forme agglomérée, alors que la poudre de TiO₂ pure est constituée de morceaux relativement plus gros de particules de poudre. Les images MEB à fort agrandissement (figure b et c) révèlent que chaque grain est formé des petites particules présentes un aspect non uniforme avec une taille nanométrique qui varie entre (27- >100nm). Il a été montré que la croissance des particules est contrôlée par le dopage aux ions Fe³⁺, ce qui est important pour la conception des propriétés de surface et les structures électroniques[110]. La composition des nanoparticules de TiO₂ dopés a été effectuée par l'analyse EDX, et le résultat est présenté sur la figure III.19 (e).

Le spectre EDX montre les pics séparés de titane (Ti), de fer (Fe) et d'oxygène (O), ce qui confirme l'incorporation du Fer dans la structure hôte TiO₂. Ce qui conduit aux déficiences en oxygène (augmentation des lacunes d'oxygènes).

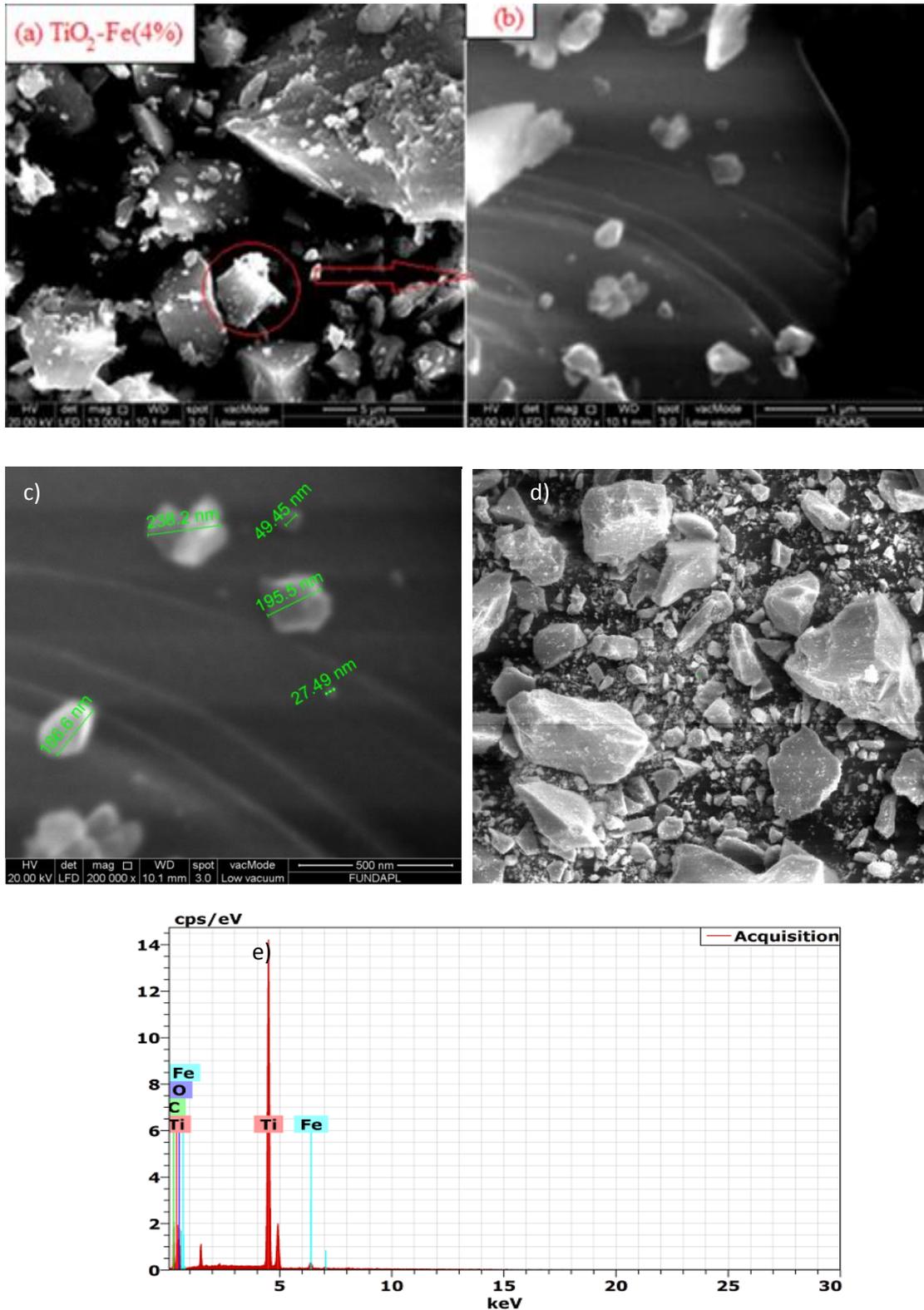
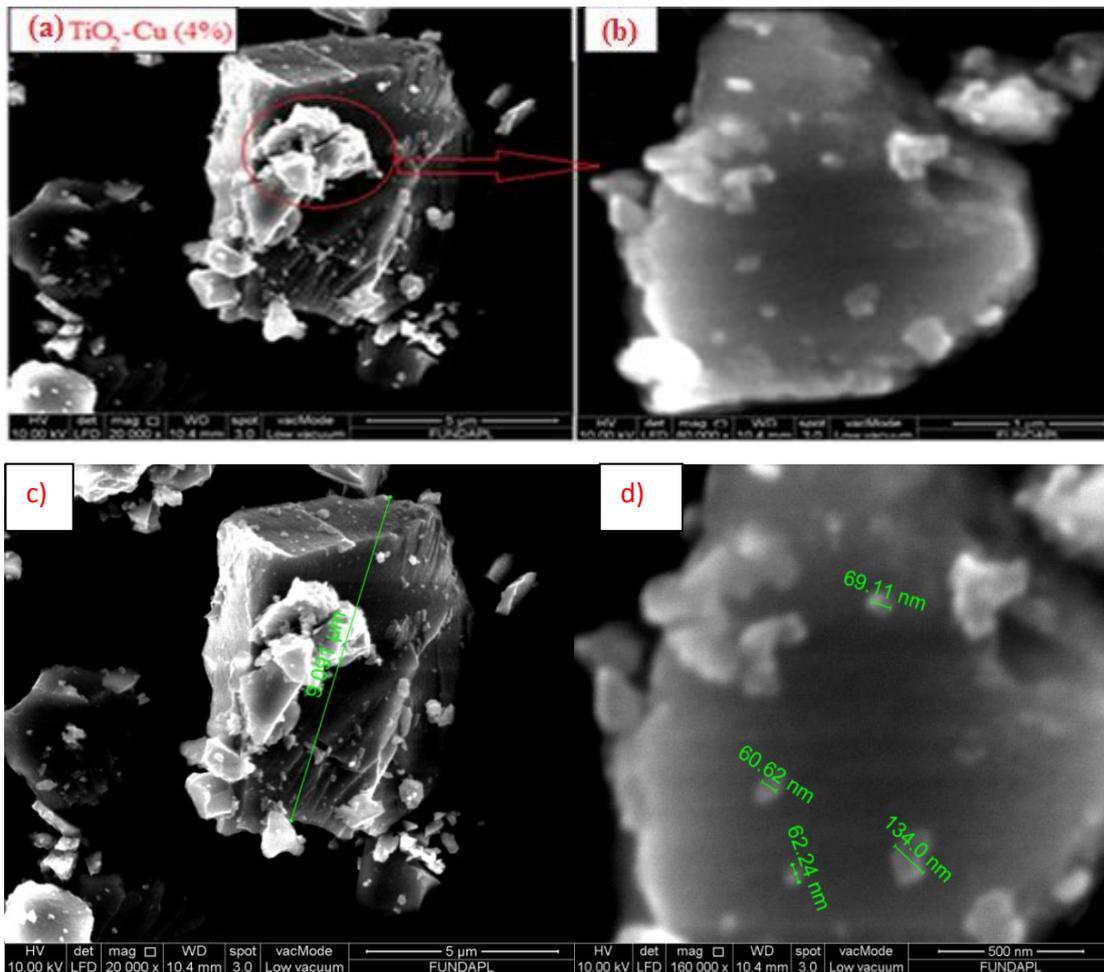


Figure III.19: Micrographie et EDX de la Poudre nanocristalline de TiO₂ dopée par 4% de Fe(III).

III.9.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de TiO₂ dopée par le cuivre (Cu²⁺)

Les micrographies MEB de TiO₂ dopé au Cu (4%) sont représentées sur la figure III.20. On peut voir que la morphologie des nanoparticules de TiO₂ dopés au Cuivre est différente de celle des nanoparticules de TiO₂ dopés au Fer. En général, toutes les poudres de TiO₂ dopées au Cuivre sont constituées de particules sous forme agglomérée, mais de tailles plus grosses par rapport à celles de TiO₂ dopé au Fer. Les images MEB à fort agrandissement (figure c et d) révèlent que chaque grain est formé des petites particules présentes une forme irrégulière avec une taille nanométrique vari entre (60 - >100nm). La composition des nanoparticules de TiO₂ dopés a été effectuée par l'analyse EDX, et le résultat est présenté sur la figure III.20 (f). Les pics séparés de titane (Ti), de cuivre (Cu) et d'oxygène (O), confirment l'introduction du Cu dans la structure hôte TiO₂.



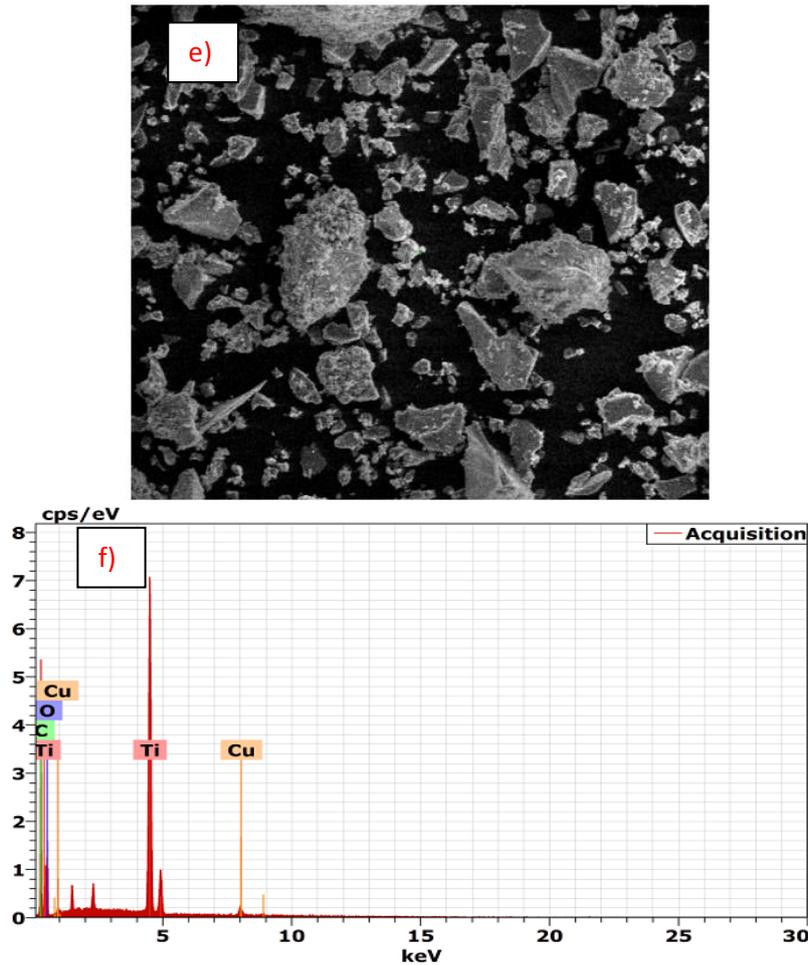


Figure III.20 Micrographie et EDX de la Poudre nanocristalline de TiO_2 dopée par 4% de Cu (II).

III.9.3 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) d'un film de nanocomposite PSu /Fe-TiO₂

La dispersion des nanoparticules dans le réseau polymère affecte significativement les différentes propriétés attendues. Comme le montre la figure (III.21) obtenue par MEB. Le PSu rempli de 10 % de nanoparticules de Fe-TiO₂ (TiO₂ 4% Fe). On remarque les nanoparticules de Fe-TiO₂ (TiO₂ 4% Fe) sont dispersées surface la surface de la matrice PSu (points blancs). Le nanocomposite à 10% Fe-TiO₂ montre une bonne dispersion des nanoparticules sans détection de grandes zones d'agglomération évidentes dans l'échantillon. Ceci peut résulter d'une répartition homogène des précurseurs métalliques dans la solution et de la formation de films métallo-organiques uniformes avec une taille plus petite que dans le cas de TiO₂ non dopé. Plus loin nous pouvons voir que la surface

est moins grumeleuse que dans le cas de TiO_2 non dopés et la distribution de la taille des particules varie entre (163-320nm).

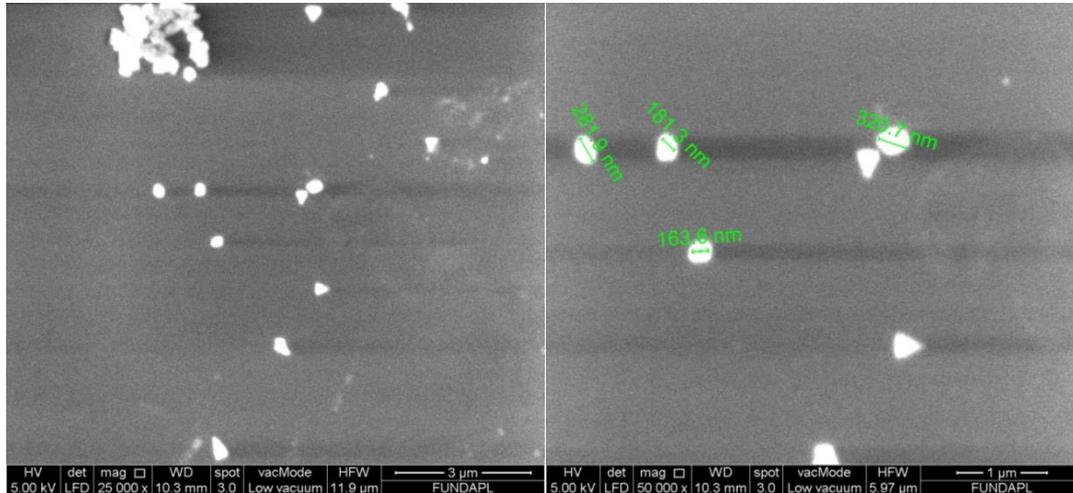


Figure III.21 Micrographies MEB d'un nanocomposites PSu/Fe- TiO_2 chargé (4%Fe)

III.10 Conclusion

Les caractérisations structurales et morphologiques des films nanocomposites de polysulfone. Dopé au dioxyde de titane pur et dopés par des métaux de transitions (Fe, Cu) sont développés par un processus de mélange de solutions. Nous avons démontré en utilisant la DRX que les films de nanocomposite montrent une cristallinité élevée avec les pourcentages croissants du dopant. Les observations microscopiques ont révélé que le TiO_2 était dispersé de manière homogène dans des nanocomposites dont le dopage est minime. De plus, par rapport à la matrice PSu chargé par le TiO_2 non dopé, les nanocomposites de PSu/Fe- TiO_2 révèlent une structure plus homogène. Nous suggérons que ces résultats peuvent prouver que ces nanocomposites peuvent être utilisés dans diverses applications.

Chapitre IV

Caractérisations thermiques Optiques et photo- catalytiques

{L'expérience est la mère de la science.}

[Proverbe français](#)

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats de l'analyse thermique, optique et photo-catalytique des nanoparticules de TiO_2 et des nanocomposites préparés durant cette étude.

L'analyse des échantillons a été réalisée par les méthodes de caractérisations suivantes :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG et ATD) afin d'étudier les propriétés thermiques des nanocomposites PSu/ TiO_2 .
- La spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques (Seuil d'absorption ou le gap optique) des différents échantillons de PSu/ TiO_2 purs et dopés.
- L'activité photocatalytique des nanoparticules et nanocomposites par la dégradation de bleu de méthylène sous la radiation UV-Vis.

IV.2. Analyse thermogravimétrique :

IV.2.1 Analyse thermogravimétrique des nanocomposite PSu/ TiO_2

La méthode d'analyse thermique a été employée comme une technique puissante pour suivre les changements physiques et chimiques dans les polymères naturels et synthétiques pour leurs diverses applications. En particulier, il peut fournir des informations essentielles sur la cinétique de décomposition thermique des polymères [111].

Cette étude est principalement consacrée aux propriétés thermiques (ou à la décomposition thermique) de film PSu vierge et de nano composites PSu / TiO_2 . Selon les données de la littérature, le processus de dégradation thermique du polysulfone passe par trois étapes de dégradation sur les courbes ATG. nos résultats sont également cohérents avec ces travaux [112].

Dans un but d'évaluer l'effet de dopage par les nanoparticules de TiO_2 sur le comportement des nanocomposites, une fois soumis à la thermo-dégradation, et d'élargir les études sur son effet influant, tout en sachant que c'est un phénomène

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

complexe, nous soumettons nos différents échantillons à base de PSu / TiO₂ à un traitement thermique et à une analyse conduisant à la détermination des paramètres cinétiques de la dégradation.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique montre que par rapport à la matrice vierge de PSu, les propriétés thermiques des films nanocomposites ont montré une amélioration de la stabilité thermique avec 20% de TiO₂ [113]

Les thermogrammes des nanocomposites hybrides PSu / TiO₂ et de PSu vierge sont présentés sur la figure(IV.1).

Le PSu vierge (figure IV. 1a) présente trois étapes de décomposition. La première étape est une perte de masse très lente d'environ 4% entre T = 150 et 400 ° C, avant que le processus de décomposition n'en déduis, attribué à l'évaporation du solvant résiduel et / ou la scission ou la volatilisation de petites molécules de monomères. L'intervalle de la deuxième étape (étape majeure de dégradation rapide) se situe entre 500 et 600 ° C. Cependant, la dernière étape est une étape de décomposition lente ultérieure [114].

Tous les nanocomposites PSu / TiO₂ montrent la même forme de PSu dans les courbes TGA. La perte de masse commence à 150 ° C et se termine à 430 ° C, avec un effet endothermique sur les courbes ATD, ce qui est attribué au phénomène de dépolymérisation de petites quantités de Polysulfone. Un deuxième effet apparaît à 470 ° C qui se termine à environ 610°C, avec T_{max} = 530 ° C ce pic est attribué précisément à la rupture de la liaison carbone-carbone entre le groupe méthyle et le carbone central du fragment isopropylidène dans le PSu et la liaison carbone-soufre entre le noyau aromatique et le groupe sulfure, car ce sont les liaisons les plus faibles [115]. La perte est d'environ 84% en masse du poids total des échantillons.

La dernière étape de décomposition commence à environ 610 ° C et T_{max} de cette étape est d'environ 700 °C. Cette phase inclut la perte de diphényléther, de biphényle, de dibenzofurane et de leurs dérivés alkylés ou alcoxy comme produits de dégradation [112]. La perte dans l'étape finale se produit de plus en plus avec une augmentation des NPs TiO₂. Le résidu est pratiquement stable au-delà de cette température.

Le nanocomposite à 20% de PSu / TiO₂ subit des retards dans la perte de masse ((Fig IV.a), en plus un décalage de la température maximale de dégradation (Fig.IV.b), par rapport au PSu vierge. Il est clair que l'addition des nanoparticules augmente la

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

température de dégradation thermique du polysulfone. L'amélioration de la stabilité thermique de PSu chargé de nanoparticules de TiO_2 peut être expliquée par la stabilité thermique élevée et la faible conductivité thermique des nanoparticules, sans compter qu'elles peuvent obstruer la libération des produits volatils résultants de la dégradation du polymère [116].

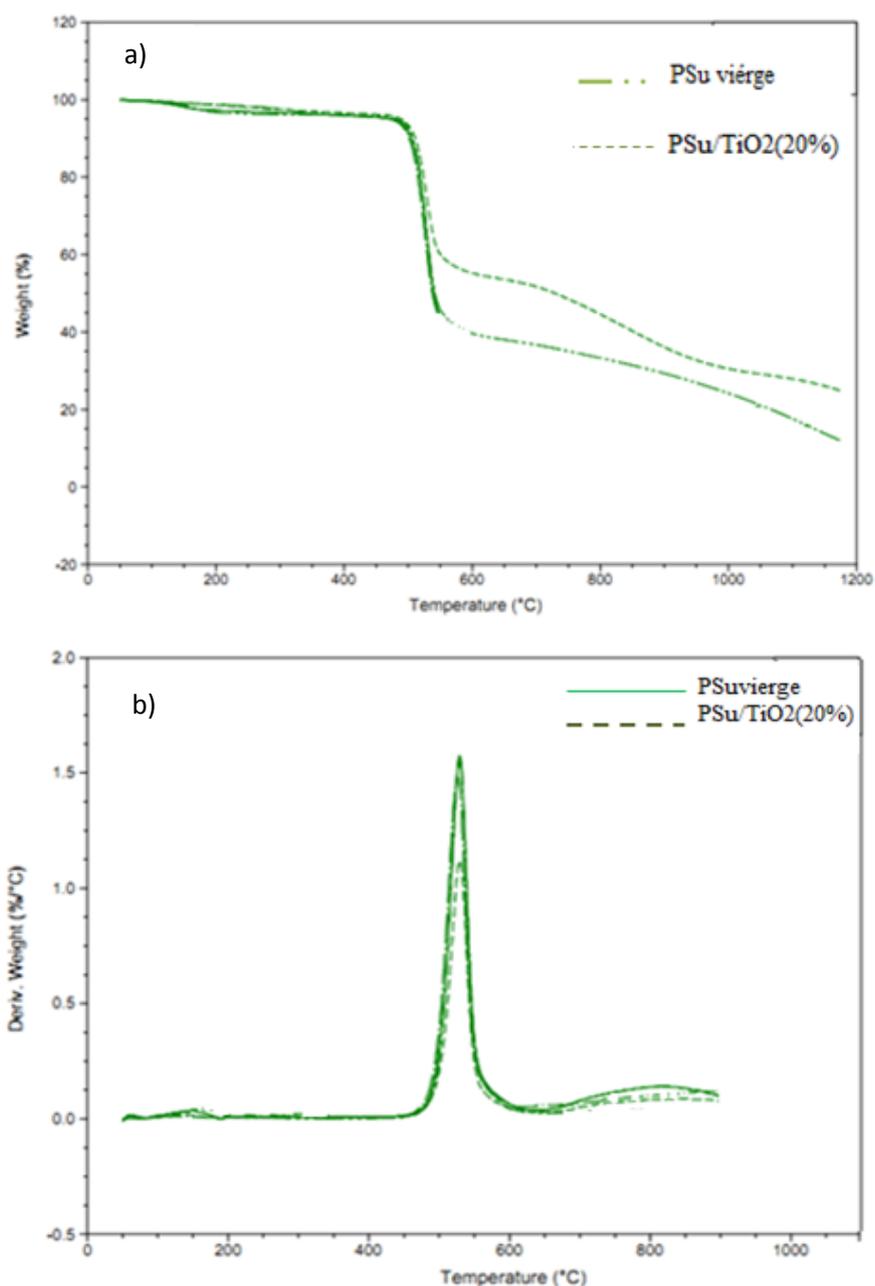


Figure IV-1 Courbes thermogravimétriques (a) et dérivés DTG (b) du PSu vierge et du nanocomposite PSu / TiO_2 (20%).

IV.2 Les propriétés optiques

Afin de comprendre l'effet des charges (TiO_2 pur, $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe (III)}$ et $\text{TiO}_2\cdot\text{Cu(II)}$) sur les propriétés optiques des films, nous avons étudié l'absorbance optique de ces derniers à l'aide de spectroscopie dans la région UV-visible.

Les Figures (IV.2) et (IV.3), (IV.4), montrent respectivement les spectres d'absorptions UV-visible des couches minces chargées par TiO_2 pur et TiO_2 dopé au Fe^{3+} et Cu^{2+} à différents pourcentages.

VI.2.2.1 Spectres UV-Visible de la poudre TiO_2 pur :

La figure IV.2 montre le spectre UV-Vis de la poudre des nanoparticules TiO_2 pur. On remarque que les nanoparticules de TiO_2 pur présentent une absorption autour de 297 nm. On sait que la bande de valence de TiO_2 est composée des orbitales 2p de l'oxygène hybridé avec les Orbitales 3d de titane, tandis que la bande de conduction est constituée seulement des orbitales 3d de titane [117]. Lorsque le TiO_2 est exposé à la lumière UV, les électrons de la bande de valence sont excités et se déplacent vers la bande de conduction laissant derrière les trous (h^+). Les électrons excités (e^-) dans la bande de conduction sont maintenant dans un état purement 3d et en raison d'une parité différente, la probabilité de transition des e^- vers la bande de valence diminue, conduisant à une réduction de la probabilité de recombinaison (e^-/h^+) [118]. Le TiO_2 est un semi-conducteur à large bande, il présente une absorption de la lumière visible à une longueur d'onde $\lambda = 380$ nm, avec une bande interdite de 3,2 eV pour la phase anatase [119]. Le bord d'absorption de TiO_2 synthétisé est décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du TiO_2 massif. Ce « *blue-shift* » est due à la faible taille des cristallites de TiO_2 synthétisé.

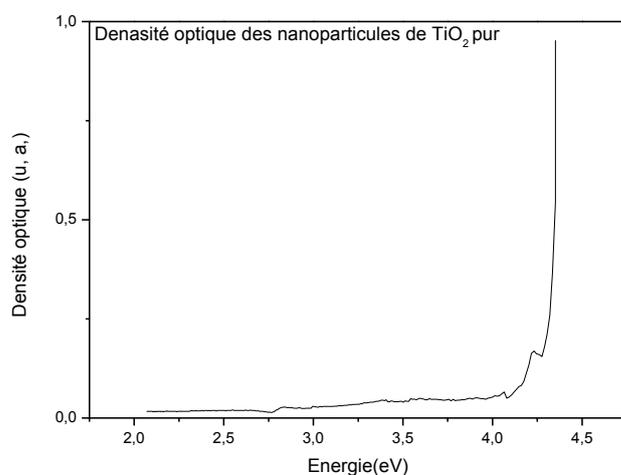


Figure IV-2 Spectre de densité optique des nanoparticules de TiO₂ pur

La figure IV-3 montre le spectre de transmittance optique des nanoparticules de TiO₂. Ces dernières présentent une transparence assez élevée de 70%.

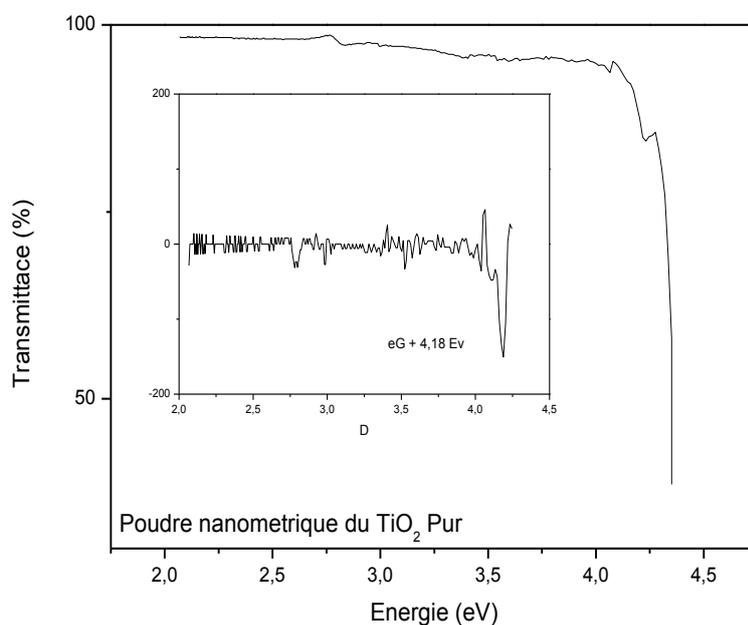


Figure IV-3 Spectre de Transmittance optique des nanoparticules de TiO₂ pur
La figure inset représente le dérivé premier de la transmission optique

L'énergie de la bande interdite (E_g) des nanoparticules a été déterminée par la méthode basée sur la dérivée première de la transmission par rapport à l'énergie E (dT/dE), en tenant compte

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

du fait que le TiO_2 est un semi-conducteur à gap indirect (figure IV-3 inset). Cette technique précise a été également utilisée par Wang et al [28]. L'analyse indique que E_g des nanoparticules de TiO_2 pur est de 4.18 eV. Cette valeur est supérieure à celle du cristal massif de TiO_2 ($E_g = 3.26$ eV). Cette augmentation de l'énergie du gap ($\Delta E_g (\text{TiO}_2) = 0.92$ eV) est dû à la très faible taille des cristallites qui a induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap du semi-conducteur. On note donc un shift vers les hautes énergies de 0.92 eV.

VI.2.2.2 Spectres UV-Visible des nanocomposites PSu/ TiO_2 , PSu- TiO_2 -Fe et PSu/ TiO_2 -Cu

Le but de cette partie est de quantifier l'influence de l'ajout des nanoparticules de TiO_2 pur et dopé dans la matrice polymère PSu sur les propriétés optiques du nanocomposite préparé. Le polymère PSu est transparent dans le domaine UV-visible. La transmittance, mesurée dans le domaine UV-visible, correspondra donc aux nanoparticules de TiO_2 pur et dopés au fer et au cuivre.

VI.2.2.2.1 Spectres UV-Visible des nanocomposites PSu/ TiO_2

La figure (IV.4) illustre Transmittance UV-Visible du polysulfone nanocomposite PSu/ TiO_2 (5 et 10%)

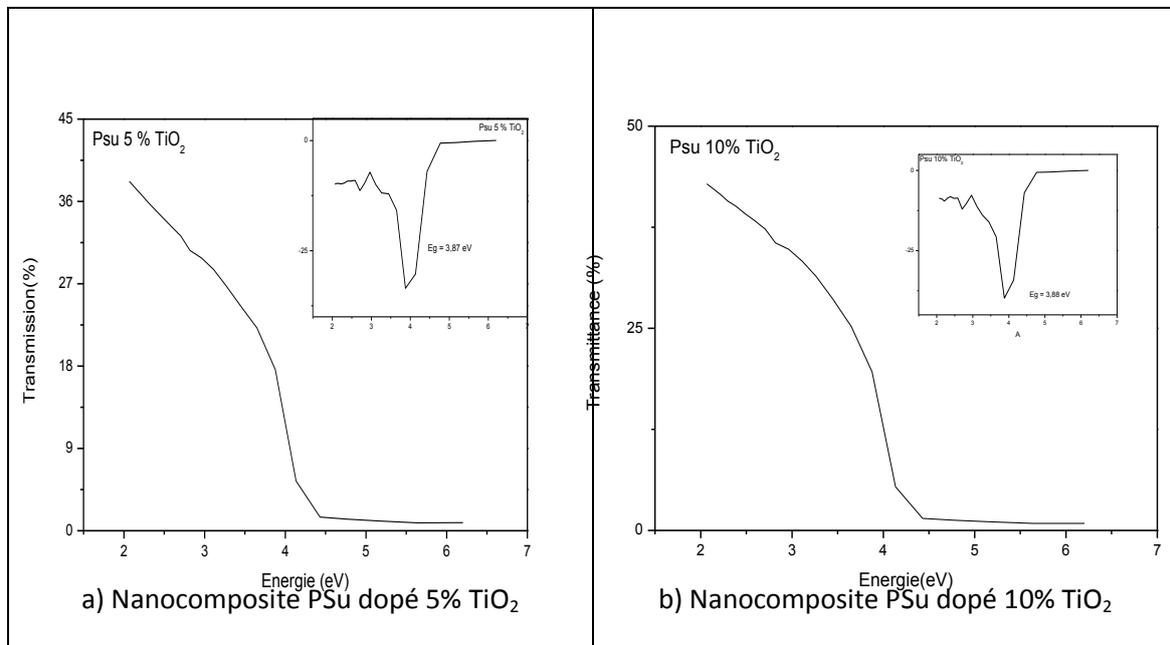


Figure IV-4 Spectre UV-Visible du nanocomposite PSu/ TiO_2
a) à 5% TiO_2 b) à 10% TiO_2

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

On remarque que la transmittance des nanoparticules de TiO_2 dans le nanocomposite PSu/ TiO_2 (5 et 10% TiO_2) diminue de 70 à 40%. Le nanocomposite absorbe plus de lumière que les nanoparticules de TiO_2 pur. Les gaps d'énergie des nanocomposite PSu/5% TiO_2 et PSu/10% TiO_2 sont 3.87 eV et 3.88 eV respectivement. Ils diminuent par rapport au gap des nanoparticules de TiO_2 pur mais ils restent toujours supérieurs celui du TiO_2 massif. Donc, on est toujours en présence du confinement quantique.

VI.2.2.2 Spectres UV-Visible des nanocomposites PSu- TiO_2 -Fe

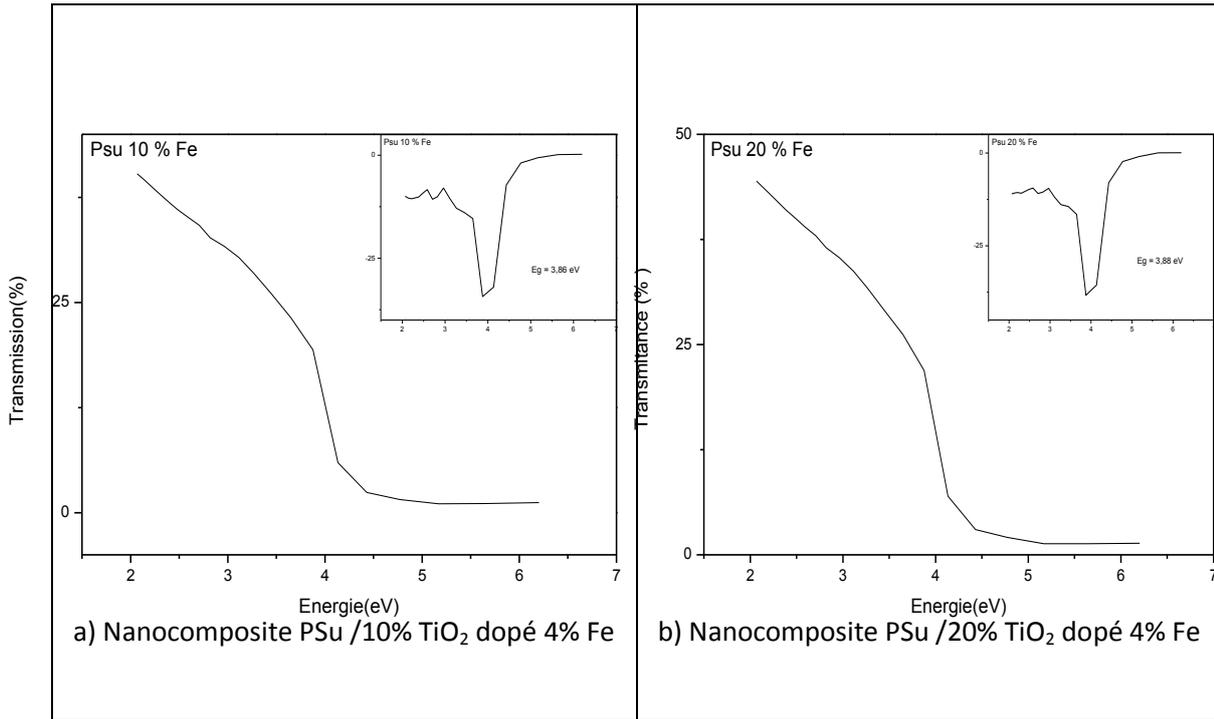


Figure IV-5 Spectre UV-Visible du nanocomposite PSu/ TiO_2

a) à 10% TiO_2 dopé 4% Fe b) à 20% TiO_2 dopé 4% Fe

La figure IV-5 représente la transmittance des nanoparticules de TiO_2 dopé 4% Fe dans le nanocomposite PSu/ TiO_2 (10% TiO_2 dopé 4% Fe et 20% TiO_2 dopé 4% Fe). On constate aussi que la transmittance diminue de 70 à 45%. Ce qui signifie que le nanocomposite formé par le polysulfone et le TiO_2 dopé 4% Fe absorbe plus de lumière que les nanoparticules de TiO_2 pur. Les gaps d'énergie des nanocomposite PSu/5% TiO_2 et PSu/10% TiO_2 sont 3.86 eV et 3.88 eV respectivement. Ils sont du même ordre que celui du composite PSu/ TiO_2 mais ils restent toujours supérieurs celui du TiO_2 massif. Donc, on est toujours en présence du confinement quantique.

VI.2.2.2 Spectres UV-Visible des nanocomposites PSu/TiO₂-Cu

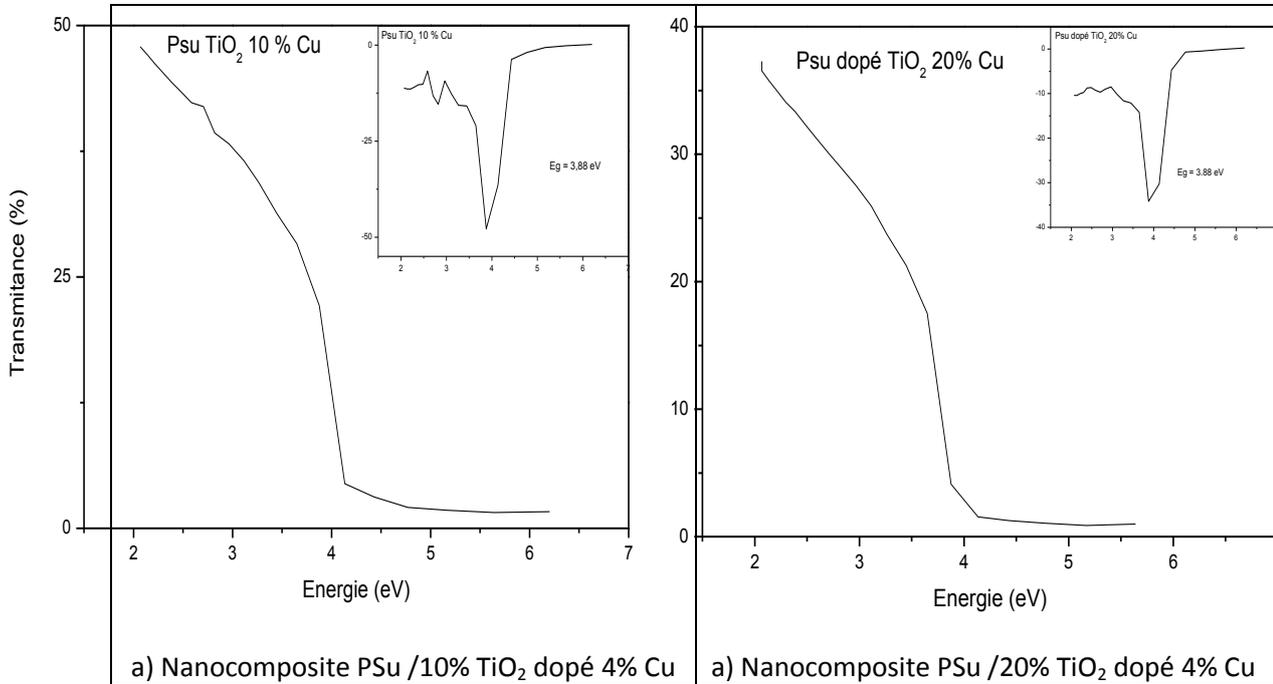


Figure IV-6 Spectre UV-Visible du nanocomposite PSu/TiO₂

a) à 10% TiO₂ dopé 4% Cu b) à 20% TiO₂ dopé 4% Cu

La figure IV-6 représente la transmittance des nanoparticules de TiO₂ dopé 4% Cu dans le nanocomposite PSu/TiO₂ (10% TiO₂ dopé 4% Cu et 20% TiO₂ dopé 4% Cu). On observe les mêmes constats que dans le cas des nanocomposite PSu/5%TiO₂, PSu/10%TiO₂, PSu/10%TiO₂ dopé 4% Fe et PSu/20% TiO₂ dopé 4% Fe, A savoir, la diminution de la transmittance optique de 70% à 45%. On remarque aussi que les gaps d'énergie des nanocomposites PSu/10% TiO₂ dopé 4% Cu et PSu/20% TiO₂ dopé 4% Cu sont du même ordre que ceux des PSu/5%TiO₂, PSu/10%TiO₂, PSu/10%TiO₂ dopé 4% Fe et PSu/20% TiO₂ dopé 4% Fe. Les valeurs trouvées sont 3.88 eV et 3.88 eV respectivement. On peut dire que les films de PSu peuvent être matrices hôtes pour les nanoparticules de semi-conducteurs en particulier le TiO₂. Ces nanocomposites peuvent avoir des applications dans le domaines de l'optoélectronique tels que les capteurs UV

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

[109] En plus, le shift du bord d'absorption du TiO_2 vers les courtes longueurs d'onde (grandes énergies) permet d'utiliser ces nanocomposites dans la photocatalyse.

VI.3. Étude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en solution aqueuse

La photocatalyse hétérogène est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire et la décomposition des micropolluants organiques dans l'eau et dans l'air. Durant cette partie de la thèse, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) en présence du semi-conducteur TiO_2 pur et dopé au fer et au cuivre.

Les cinétiques de dégradation et l'influence d'un certain nombre de facteurs sur l'efficacité du système photocatalytique ont été examinées. A savoir le type du semi-conducteur, sa concentration et la concentration du substrat. L'adsorption à l'obscurité du MB en fonction du temps de contact avec le semi-conducteur pur et dopé au fer et au cuivre a été examinée. Il est nécessaire avant d'entamer l'irradiation à 365 nm de mettre par précaution les suspensions polluants /semi-conducteur sous agitation à l'obscurité pendant 30 minutes, cette durée est largement suffisante pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption (formation des complexes).

VI.2.3.1 Effet de la masse des nanoparticules de TiO_2

Plusieurs études ont montré que pendant l'étude photochimique du système TiO_2/UV , la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du catalyseur en suspension. Mais à partir d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient indépendante de la concentration du catalyseur; un excès de concentration en photocatalyseur empêche la lumière d'atteindre tous les grains de TiO_2 .

VI.2.3.2 Dégradation de MB par les nanoparticules de TiO_2 pur

De plus, l'activité photocatalytique des nanoparticules a été étudiée par photo-dégradation du bleu de méthylène (MB). La valeur d'absorbance obtenue pour chaque point qui reflète la concentration en MB à ce moment-là a été reportée en fonction du

temps d'irradiation pour obtenir la vitesse de décoloration, comme le montre la figure IV.7.

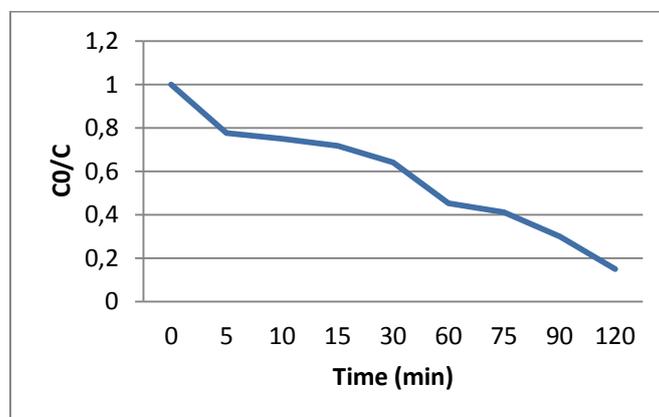


Figure IV-7 Cinétique de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par les nanoparticules de TiO_2 sous irradiation UV

Lorsque la solution a été irradiée en l'absence de TiO_2 , il n'y avait pas de dégradation observable du bleu de méthylène, ce qui indique qu'aucune photolyse directe n'a lieu pour le MB. Cependant, dans une solution non irradiée, il y avait une légère perte de MB due à l'adsorption sur les nanoparticules de TiO_2 . L'irradiation en présence de TiO_2 conduit à une dégradation rapide du MB. La diminution de concentration atteint 80% après irradiation pendant 90 min.

La dégradation de MB est due exclusivement à la photocatalyse. La photo-réactivité plus élevée de la phase anatase par rapport aux phases de rutile ou de brookite est due à la plus faible capacité d'adsorption de l'oxygène, à sa bande interdite et à un degré d'hydroxylation plus élevé [120, 121].

VI.2.3.3. Dégradation de MB par les nanoparticules de TiO_2 dopées par le Fe (III) et Cu(II)

Afin d'améliorer l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 , on a procédé à leur dopage au Fe(III) et au Cu(II) (métaux de transition). Nous avons mesuré l'activité photocatalytique, de ces nanoparticules dopées au fer et au cuivre, en surveillant la décoloration de BM en solution aqueuse sous la lumière UV. Les courbes d'absorption des nanoparticules de TiO_2 pur et dopés sont représentées sur la figure (IV.8).

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

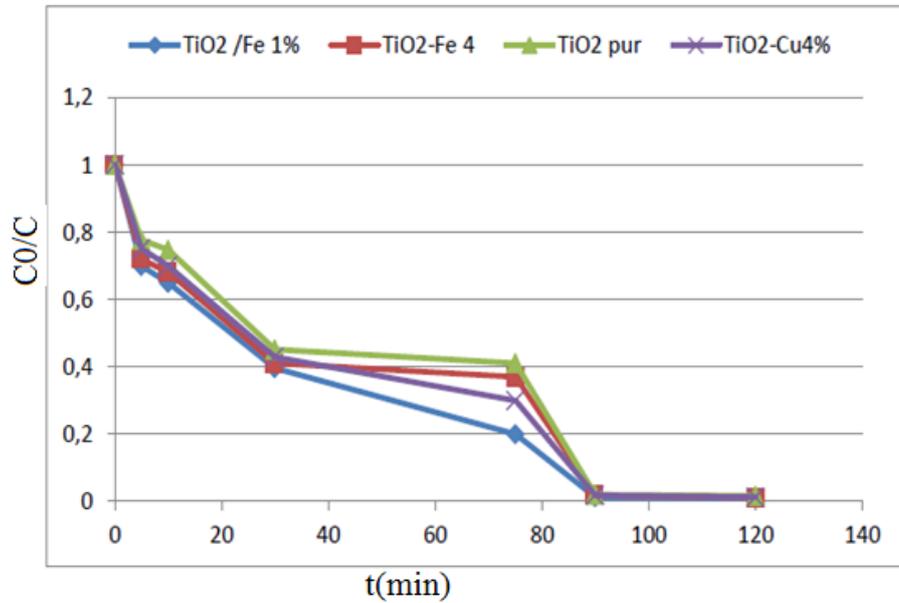


Figure IV-8 Activité photocatalytique de TiO₂ pur et dopé par le Fe et le Cu à différentes teneurs sur la dégradation de bleu de méthylène à $\lambda = 664\text{nm}$.

Pour les photocatalyseurs synthétisés, le pourcentage de la photo-dégradation de BM a été évalué par l'équation suivante :

$$D = (C_0 - C_t / C_0) * 100 \dots \dots \dots \quad (\text{IV.2})$$

Où : C₀ et C_t sont les concentrations des réactifs à t = 0 et à l'instante t.

D'après les calculs et à partir de la figure(IV.8), nous pouvons observer que l'efficacité de la décomposition de BM pendant toute la durée de l'irradiation augmente. Après 75 min de radiation, la poudre de titane dopée par 1% de fer assure une dégradation de 80.00% , la poudre TiO₂ pur une dégradation de 66.60%. Tandis que lorsque la concentration du dopant augmente (4% du fer), la dégradation diminue et passe de 80% à 67%. La diminution de la capacité photocatalytique a un certain pourcentage de dopant dépasse les (4 %) peut être expliquée par l'augmentation de la concentration de dopant ce qui piège plusieurs porteurs de charges et augmente la probabilité de la recombinaison électron-trou en accord avec d'autre études Ali [107] et F. Bensouici[122] et d'un autre coté le pourcentage élevé du dopant rend opaque la suspension et interfère sur l'irradiation de TiO₂ .Comparant les résultats avec celle de TiO₂ pur une amélioration de l'activité photocatalytique est observée ,l'augmentation de

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

l'effet peut être attribué à la diminution de la recombinaison des paires électrons /trous par le métal à la surface[123].

Nous remarquons que pour le même pourcentage de dopant (4% Cu), on enregistre une dégradation de 70.20%. Le dopage des nanoparticules de TiO_2 au cuivre améliore l'activité photocatalytique mieux que le dopage au fer.

IV.2.1 Dégradation de MB par les nanocomposite de PSu/ TiO_2 .

On a évalué l'activité photocatalytique des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé au fer et au cuivre. On a essayé de mesurer cette activité dans le cas des nanocomposites PSu/ TiO_2 et de voir si le PSu influe sur cette dernière ou non. La figure IV.9 représente la variation de la concentration du MB en fonction du temps d'irradiation UV, en présence de différentes nanocomposites.

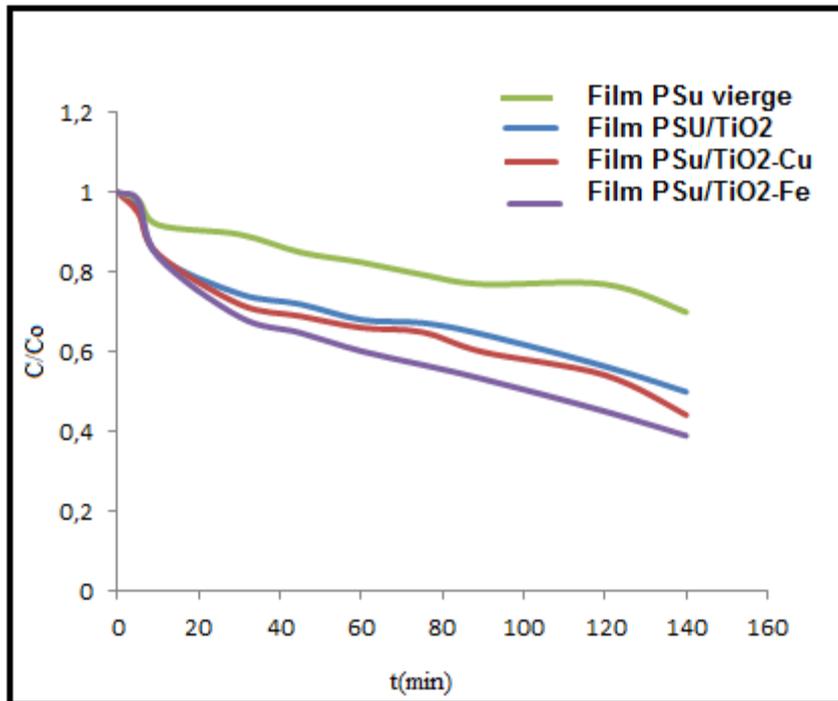


Figure IV-9 L'activité photo-catalytique de films de PSu vierge et dopés par TiO_2 pur et TiO_2 -Fe et TiO_2 - Cu sur la dégradation de bleu de méthylène à $\lambda = 664\text{nm}$.

Chapitre IV : Propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques

On remarque bien, d'après les figures, que l'efficacité des nanopoudres seules est largement supérieure à celles des nanocomposites. Il faut relativiser cette différence. Pour les poudres, l'activité est mesurée en utilisant une concentration des nanoparticules de 2g/l dispersées dans 50ml de MB. Tandis que la concentration des TiO₂ sur les films et de l'ordre de 0.1 à 0.2 g/l. L'activité photocatalytique du PSu pur est très inférieure aux différents nanocomposites.

IV.3 Conclusion:

Cette partie d'étude nous a permis de focaliser la lumière sur les propriétés thermiques, optiques et photocatalytiques. Les résultats obtenus ont montré que la stabilité thermique ainsi que les propriétés optiques et la réactivité photocatalytique des nanocomposites sont significativement améliorées surtout dans le cas de TiO₂ dopés au Fe et au Cu par rapport à la matrice vierge.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le but de cette étude était d'étudier l'effet des nanoparticules de TiO_2 sur le comportement et les propriétés de la matrice de polysulfone.

Afin d'atteindre ce but, l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites à base de polysulfone (PSu) était établie. Des nanoparticules de TiO_2 pur et dopé par des métaux de transitions ont été synthétisés pour les utiliser dans le dopage de la matrice polymérique.

Deux types de nanocomposites ont été élaborés : les films nanocomposites PSu/ TiO_2 et les films nanocomposites PSu/M- TiO_2 (M= Fe^{3+} et Cu^{2+}). Ces composites sont obtenus par la méthode ex-situ. Les nanocomposites PSu/ TiO_2 ont été préparées à base de poudre de TiO_2 avec différents pourcentages allant de 0% à 20%. La méthode d'élaboration a permis d'obtenir des films minces homogènes. Les nanocomposites PSu/M- TiO_2 ont été obtenus à partir des films de polysulfone (PSu) chargé par l'oxyde déjà dopé par des métaux de transition préparé par la méthode Sol-Gel.

L'étude de la morphologie des films de PSu/ TiO_2 a montré que la cristallinité de la matrice de polymère s'améliore avec l'ajout de TiO_2 .

Les spectres Infrarouge obtenus ont bien montré l'incorporation des nanoparticules de TiO_2 dans la matrice de polysulfone. Un bon accord avec les données de l'analyse DRX. Les micrographies MEB confirment la bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymérique avec un état surfacique sans fissuration mais avec des agglomérations, cette dernière diminue avec le dopage de TiO_2 par les métaux de transition et le meilleur résultat est obtenu dans le cas de dopage par le Fer.

Conclusion générale

.L'analyse thermique a montré que le dopage de PSu par le TiO_2 améliore la stabilité thermique avec l'augmentation de pourcentage en TiO_2 et le bon résultat est obtenu pour le nanocomposite de PSu/ TiO_2 (80/20).

La photocatalyse montre que le photo-catalyseur TiO_2 pur élaboré a un pouvoir photo-catalytique important et la dégradation de méthylène bleu est de 70 % après 90 min d'exposition à la lumière UV. Cette activité est améliorée et le pourcentage de dégradation de MB atteint les 80 % après 75 min avec le TiO_2 dopé par 1% de Fer. Ainsi que l'activité photo-catalytique des films nanocomposites est améliorée par rapport à la matrice de PSu vierge, ce qui prouve que ces films peuvent être utilisés comme des filtres ou des membranes aussi dans la fabrication de matériel médical.

Références Bibliographiques

Cette partie a été réalisée à l'aide du logiciel EndNote X5 (Bld 5487)

*(<https://www.endnote.com/>) en respectant les abréviations des titres des journaux selon les instructions mentionnées dans le site *Chemical Abstract Services Source Index* :*

<http://cassi.cas.org/search.jsp>

Références:

- [1] Michel et al Wautlet, . "Les nanotechnologies "Préface de Jean-Marie Lehn., DUNOD, Paris, 2006, pp. 248.
- [2] José Coelho, Organisation à longue distance par un réseau de dislocations faiblement enterré de nanostructures de semiconducteurs III-V auto-assemblées sur substrat d'arséniure de gallium, Université Paris Sud-Paris XI, 2004.
- [3] Barkahoum Harieche, Etude des propriétés optiques des nanocristaux au semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂, (2006).
- [4] Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, Mostafa A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, Chemical Reviews, 105 (2005) 1025-1102.
- [5] Xin Zhao, Lu Lv, Bingcai Pan, Weiming Zhang, Shujuan Zhang, Quanxing Zhang, Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review, Chemical Engineering Journal, 170 (2011) 381-394.
- [6] R. Sharmila Devi, R. Venkatesh, et al. (2014). "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by sol-gel technique." Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol 3(8): 15206-15211.
- [7] David Reyes-Coronado, G Rodríguez-Gattorno, ME Espinosa-Pesqueira, C Cab, R d de Coss, G Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile, Nanotechnology, 19 (2008) 145605.
- [8] Mayank Saxena, Saroj Sharma, A Bhattacharya, Recycling of polysulfone: study properties of membranes, Int J Membr Sci, 2 (2015) 39-46.
- [9] Pooja Saxena, MS Gaur, Thermally stimulated depolarization study in polyvinylidene fluoride-polysulfone polyblend films, Journal of applied polymer science, 118 (2010) 3715-3722.
- [10] Lina E. Karlsson, Patric Jannasch, Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones, Journal of Membrane Science, 230 (2004) 61-70.
- [11] Gigliola Lusvardi, Corrado Barani, Federica Giubertoni, Giulia Paganelli, Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles for the Reduction of Water Pollutants, Materials, 10 (2017) 1208.
- [12] Walid Bahloul, Flavien Mélis, Véronique Bounor-Legaré, Philippe Cassagnau, Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an in situ sol-gel method, Materials Chemistry and Physics, 134 (2012) 399-406.
- [13] Rustum Roy, Sridhar Komarneni, D. M. Roy, Multi-Phase Ceramic Composites made by Sol-Gel Technique, 1984.
- [14] Fa Bergaya, Christian Detellier, Jean-François Lambert, G. Lagaly, Introduction to Clay-Polymer Nanocomposites (CPN), 2013.
- [15] T. Balaganapathi, B. KaniAmuthan, S. Vinoth, P. Thilakan, Synthesis, characterization and dye adsorption studies of porous brookite and mixed brookite with rutile TiO₂ using PEG assisted sol-gel synthesis process, Materials Research Bulletin, 91 (2017) 114-121.
- [16] Y Bessekhoud, D Robert, JV Weber, Preparation of TiO₂ nanoparticles by sol-gel route, International journal of photoenergy, 5 (2003) 153-158.
- [17] Walid Bahloul, Véronique Bounor-Legaré, Laurent David, Philippe Cassagnau, Morphology and viscoelasticity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by in situ sol-gel method, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 48 (2010) 1213-1222.
- [18] Jiang-Ping He, Hua-Ming Li, Xia-Yu Wang, Yong Gao, In situ preparation of poly (ethylene terephthalate)-SiO₂ nanocomposites, European Polymer Journal, 42 (2006) 1128-1134.
- [19] Walid Bahloul, Véronique Bounor-Legaré, Flavien Mélis, Philippe Cassagnau, Olivier Oddes, Bruno Vergnes, In situ synthesis of titanium dioxide in a molten polypropylene matrix by hydrolysis-condensation reactions in a twin screw extruder, Regional Congress of The Polymer Processing Society, 2009.
- [20] Eric Gaffet, Nanomatériaux: différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés, Actualité et dossier en santé publique, 64 (2008) 183.

Références Bibliographiques

- [21] Cristina Buzea, Ivan I. Pacheco, Kevin Robbie, Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, *Biointerphases*, 2 (2007) MR17-MR71.
- [22] M.-A. Guitou, Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels : l'exemple du TiO₂, U.F.R DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES, Thèse de doctorat, Université Bordeaux: (2014) 20.
- [23] Myriam Ricaud, Olivier Witschger, Les nanomatériaux: définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, INRS2009.
- [24] Guozhong Cao, Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications, Imperial college press2004.
- [25] Clément Sanchez, Chimie des matériaux hybrides, L'annuaire du Collège de France. Cours et travaux, (2012) 177-209.
- [26] E MARECHAL JP MERCIER, Chimie des Polymères : Synthèses, réactions, dégradations, 1996.
- [27] A BESSI, A MEGHEZZI, ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET CARACTERISATION DES MELANGES A BASE DE POLYSTYRENE (PS)-POLYETHYLENE (PE) Thèse de magister Université de Biskra(2004).
- [28] J. M. Lehm, « Chimie et physico-chimie des polymères », 2001.
- [29] Michael Cava Norman Allinger, , Don C De Jongh, Carl R Johnson, Norman Lebel, Calvin Stevens, chimie organique, Paris, 1983.
- [30] Agnes F. Vandome Frederic P. Miller Polyéthylène: Polyoléfine, Synthèse chimique, Polypropylène, Polychlorure de vinyle, Polystyrène, Point de fusion, Température de transition vitreuse, Homopolymère, Alphascript Publishing2010.
- [31] M.Madkour, « Polymères, synthèse macromoléculaire », Office des publications universitaires O.P.U, Alger, 1982.
- [32] V.Potapovet, and S. Tatarinich "Chimie Organique Edition MIR, Moscou, 1981.
- [33] Christain Oudet, Polymères structure et propriétés, Introduction, édition Masson Milan Barcelone paris 1994, Les sites web, (2006) 130.
- [34] Alain-Boudet, Voyage au coeur de la matière plastique, CNRS Editions2003.
- [35] Michel Fontanille, Yves Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod2014.
- [36] Thierry Hamaide, Laurent Fontaine, Jean-luc Six, Chimie des polymères (2° Éd.) : Exercices et problèmes corrigés, 2014.
- [37] Rolf Mülhaupt, Thomas Duschek, Bernhard Rieger, Functional polypropylene blend compatibilizers, *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, 1991, pp. 317-332.
- [38] Christian Ngô and Hélène Ngô, Introduction à la physique des semi-conducteurs, Dunod Paris(1998).
- [39] Christian Ngô, Hélène Ngô, Physique des semi-conducteurs-4e édition, Dunod2012.
- [40] Florent Moisy, Etude des modifications induites dans les semiconducteurs Al_xGa_{1-x}N par irradiation aux ions lourds de haute énergie, Caen, 2016.
- [41] « TITANE » Léon SÉRAPHIN, Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 09 octobre 2017. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/titane>.
- [42] Michael Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414 (2001) 338.
- [43] S. M. and M. Tripathi Gupta, A review of TiO₂ nanoparticles., *Chinese Science Bulletin*, 56 (2011) 1639.
- [44] M Landmann, E Rauls, WG Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *Journal of physics: condensed matter*, 24 (2012) 195503.
- [45] Yucheng Lan, Yalin Lu, Zhifeng Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy*, 2 (2013) 1031-1045.
- [46] Brian T Holland, Christopher F Blanford, Thang Do, Andreas Stein, Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 795-805.

Références Bibliographiques

- [47] B Poudel, WZ Wang, C Dames, JY Huang, S Kunwar, DZ Wang, D Banerjee, G Chen, ZF Ren, Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires, *Nanotechnology*, 16 (2005) 1935.
- [48] YQ Wang, GQ Hu, XF Duan, HL Sun, QK Xue, Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 365 (2002) 427-431.
- [49] Zhong-Yong Yuan, Jean-François Colomer, Bao-Lian Su, Titanium oxide nanoribbons, *Chemical physics letters*, 363 (2002) 362-366.
- [50] Yong Tao, Zhenan Han, Zuolian Cheng, Qishan Liu, Fengxia Wei, Kok Eng Ting, Xi Jiang Yin, Synthesis of nanostructured TiO₂ photocatalyst with ultrasonication at low temperature, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3 (2015) 29.
- [51] A Richel, NP Johnson, DW McComb, Observation of Bragg reflection in photonic crystals synthesized from air spheres in a titania matrix, *Applied Physics Letters*, 76 (2000) 1816-1818.
- [52] Feng Li, Jiao Xu, Long Chen, Binbin Ni, Xiaoning Li, Zhengping Fu, Yalin Lu, Nanosheet array assembled by TiO₂ nanocrystallites with {116} facets parallel to the nanosheet surface, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 225-228.
- [53] Sulaiman I. Al-Mayman, Meshal S. Al-Johani, Mohamed Mokhtar Mohamed, Yousef S. Al-Zeghayer, Shahid M. Ramay, Abdulrahman S. Al-Awadi, Moustafa A. Soliman, TiO₂ZnO photocatalysts synthesized by sol-gel auto-ignition technique for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 5016-5025.
- [54] VK Ashith, Gowrish K Rao, R Smitha, Sahana N Moger, Study of micro-structural, optical and electrical properties of TiO₂ films obtained from micro-controller based SILAR method, *Ceramics International*, 44 (2018) 17623-17629.
- [55] Yury V. Kolen'ko, Kirill A. Kovnir, Anton I. Gavrillov, Alexei V. Garshev, Johannes Frantti, Oleg I. Lebedev, Bulat R. Churagulov, Gustaaf Van Tendeloo, Masahiro Yoshimura, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 4030-4038.
- [56] Hua Gui Yang, Gang Liu, Shi Zhang Qiao, Cheng Hua Sun, Yong Gang Jin, Sean Campbell Smith, Jin Zou, Hui Ming Cheng, Gao Qing Lu, Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant {001} facets, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 4078-4083.
- [57] Xiaobo Chen and samuel.s cheo, synthesis of dioxide de titanium materials, *journal of nanoscience and nanotecnologie*, 6 (2006) 906-925.
- [58] T. Ghaitaoui, M. Lounis, et al. "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques". *Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar* (2011) 87 – 92. .
- [59] R. Corriu, T. A. Nguyễn, et al. (2008). *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*. Palaiseaux, Ecole polytechnique.
- [60] JACQUES Livage, Marc Henry, Clément Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in solid state chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [61] Yassine Bessekhoad, Didier Robert, Jean Victor Weber, Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 47-53.
- [62] Walid Bahloul, Véronique Bounor-Legaré, Gérard Seytre, P. Cassagnau, Influence of a non-polar medium (alkane and molten polypropylene) on the titanium n-butoxide hydrolysis-condensation reactions, 2011.
- [63] «élaboration et caractérisation de matériaux hybrides à base de nanocelluloses et de nanoparticules inorganiques » Chloé Maury, mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie extensionnée, l'université du Québec à Montréal, 2014, 22 p..
- [64] Jacques Livage, Les matériaux céramiques bénéficient des procédés sol-gel, *Matériaux & Techniques*, 82 (1994) 23-32.
- [65] lilian et al BADER, Livre technique "Le traitement sol-gel appliqué aux matériaux métalliques", 2007-2013.

Références Bibliographiques

- [66] T Phonkhokong, T Thongtem, S Thongtem, A Phuruangrat, W Promnopas, Synthesis and characterization of TiO₂ nanopowders for fabrication of dye sensitized solar cells, *Dig J Nanomater Biostruct*, 11 (2016) 81-89.
- [67] Walid Bahloul, In situ synthesis of titanium dioxide by hydrolysis-condensation reactions in molten polypropylene matrix, Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.
- [68] Adnan Saleh, Fadhil Abd Rasin, Majida Ali Ameen, TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel, *Journal of Materials Science and Engineering*, 3 (2009) 81.
- [69] A Karami, Synthesis of TiO₂ nano powder by the sol-gel method and its use as a photocatalyst, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7 (2010) S154-S160.
- [70] Xiaobo Chen, Samuel S Mao, Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6 (2006) 906-925.
- [71] Chabert. . France Elaboration de membranes pour piles a combustible par extrusion. , Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG,, (2004) 265.
- [72] Said Benkhaya, Ahmed El Harfi, Synthèse d'une nouvelle membrane asymétrique et semi préalable à base d'un mélange du polysulfone (PSU) et polyétherimide (PEI): Application à l'élimination des solutions colorées [Synthesis of a new asymmetric membrane and semi prior based on a mixture of polysulfone (PSU) and polyether imide (PEI): Application to the removal of coloring solution], *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 10 (2015) 285.
- [73] Mitsuru Tanahashi, Development of Fabrication Methods of Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers, *Materials*, 3 (2010) 1593-1619.
- [74] Julia Puseletso Mofokeng, Adriaan Stephanus Luyt, Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂ as nanofiller, *Thermochimica Acta*, 613 (2015) 41-53.
- [75] Anjna Thakur, Priya Thakur, Kamlesh Yadav, Morphological, Optical and Thermal Properties of (TiO₂) x Embedded (PVC/PE) 1- x (Where x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) Blend Nanocomposites, *Recent Trends in Materials and Devices*, Springer2017, pp. 89-100.
- [76] M Dhanasekar, V Jenefer, Reshma B Nambiar, S Ganesh Babu, S Periyar Selvam, B Neppolian, S Venkataprasad Bhat, Ambient light antimicrobial activity of reduced graphene oxide supported metal doped TiO₂ nanoparticles and their PVA based polymer nanocomposite films, *Materials Research Bulletin*, 97 (2018) 238-243.
- [77] Isabel Nieto Pozo, Dania Olmos, Belén Orgaz, Dušan K. Božanić, Javier González-Benito, Titania nanoparticles prevent development of *Pseudomonas fluorescens* biofilms on polystyrene surfaces, *Materials Letters*, 127 (2014) 1-3.
- [78] Shima Javdaneh, Mohammad Reza Mehrnia, Maryam Homayoonfal, Engineering design of a biofilm formed on a pH-sensitive ZnO/PSf nanocomposite membrane with antibacterial properties, *RSC Advances*, 6 (2016) 112269-112281.
- [79] Jorge Teno, Gustavo González-Gaitano, Javier González-Benito, Nanofibrous polysulfone/TiO₂ nanocomposites: Surface properties and their relation with *E. coli* adhesion, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 55 (2017) 1575-1584.
- [80] Z. Chen, C. Yin, S. Wang, K. Ito, Q. M. Fu, Q. R. Deng, P. Fu, Z. D. Lin, Y. Zhang, Antifouling enhancement of polysulfone/TiO₂ nanocomposite separation membrane by plasma etching, *Journal of Physics: Conference Series*, 791 (2017) 012025.
- [81] Yanan Yang, Peng Wang, Qingzhu Zheng, Preparation and properties of polysulfone/TiO₂ composite ultrafiltration membranes, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (2006) 879-887.
- [82] Qiao Wang, Chunyan Yang, Guangshan Zhang, Limin Hu, Peng Wang, Photocatalytic Fe-doped TiO₂/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 319 (2017) 39-47.
- [83] A. Bessi, B. Boudine, C. Boudaren, Fabrication and Characterization of TiO₂ Nanoparticles, in: B. Abdelbaki, B. Safi, M. Saidi (Eds.) *Proceedings of the Third International Symposium on Materials and Sustainable Development*, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 296-300.

Références Bibliographiques

- [84] A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [85] Jean LAGNEAU Frédéric SERNA, Jean-Marc CARPENTIER. . « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », *CHIMIE NOUVELLE* N° 116 -2014.
- [86] Laurent Servant, Gwenaëlle Le Bourdon, Thierry Buffeteau, Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre, *Photoniques*, (2011) 68-73.
- [87] D Benedetto, Philippe Breuil, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, *Techniques de l'Ingenieur*, 2595 (2007) doc 1-2.
- [88] J Winkler, Titanium dioxide, European coatings literature, Vincentz Network, Hannover, (2003).
- [89] François Brisset, Microscopie électronique à balayage et microanalyses, EDP sciences 2012.
- [90] John Mitchell, Jen Chiu, Analysis of high polymers, *Analytical Chemistry*, 47 (1975) 289-327.
- [91] J. Verdu, « Analyse physico-chimique des polymères, Introduction », , *Technique de l'ingénieur A3270*, (1988).
- [92] A.Pauli J.Pastor, C.Arff « Analysis », n°6. (1978) 121.
- [93] B.Kever, «Newer Methods of polymer characterization », Wiley Inter science, (1964).
- [94] Akira Fujishima, Kenichi Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [95] Minghua Zhou, Jiaguo Yu, Bei Cheng, Huogen Yu, Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 159-163.
- [96] Adriana Zaleska, Doped-TiO₂: a review, *Recent patents on engineering*, 2 (2008) 157-164.
- [97] S. M. Reda, M. Khairy, M. A. Mousa, Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO₂ nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel process, *Arabian Journal of Chemistry*, (2017).
- [98] Adriana Zaleska, “ Doped-TiO₂: A Review”, *Recent Patents on Engineering*, 2 (2008) 157.
- [99] Dandan Zhou, Shuangshi Dong, Junlong Shi, Xiaochun Cui, Dongwon Ki, Cesar I Torres, Bruce E Rittmann, Intimate coupling of an N-doped TiO₂ photocatalyst and anode respiring bacteria for enhancing 4-chlorophenol degradation and current generation, *Chemical Engineering Journal*, 317 (2017) 882-889.
- [100] Kheamrutai Thamaphat, Pichet Limsuwan, Boonlaer Ngotawornchai, Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM, *Kasetsart J.(Nat. Sci.)*, 42 (2008) 357-361.
- [101] Shuang Yang, Nian Huang, Yong Mei Jin, Hui Qing Zhang, Yong Hua Su, Hua Gui Yang, Crystal shape engineering of anatase TiO₂ and its biomedical applications, *CrystEngComm*, 17 (2015) 6617-6631.
- [102] MS Gaur, Pramod Kumar Singh, RS Chauhan, Structural and thermal properties of polysulfone-ZnO nanocomposites, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111 (2013) 743-751.
- [103] Nabawia A El-Zaher, Mohamed S Melegy, Osiris W Guirguis, Thermal and structural analyses of PMMA/TiO₂ nanoparticles composites, *Natural Science*, 6 (2014) 859.
- [104] Ali Olad, Sepideh Behboudi, Ali Akbar Entezami, Effect of polyaniline as a surface modifier of TiO₂ nanoparticles on the properties of polyvinyl chloride/TiO₂ nanocomposites, *Chinese journal of polymer science*, 31 (2013) 481-494.
- [105] Salim Hammani, Ahmed Barhoum, Mikhael Bechelany, Fabrication of PMMA/ZnO nanocomposite: effect of high nanoparticles loading on the optical and thermal properties, *Journal of Materials Science*, 53 (2018) 1911-1921.
- [106] Halimeh Moradi, Akbar Eshaghi, Seyed Rahman Hosseini, Kamal Ghani, Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32 (2016) 314-319.
- [107] T Ali, P Tripathi, Ameer Azam, Waseem Raza, Arham S Ahmed, Ateeq Ahmed, M Muneer, Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation, *Materials Research Express*, 4 (2017) 015022.

Références Bibliographiques

- [108] Justin Chun-Te Lin, Khajornsak Sopajaree, Thidarat Jitjanesuwan, Ming-Chun Lu, Application of visible light on copper-doped titanium dioxide catalyzing degradation of chlorophenols, *Separation and Purification Technology*, 191 (2018) 233-243.
- [109] Varadharajan Krishnakumar, Singaram Boobas, Jeyaram Jayaprakash, Mani Rajaboopathi, Bing Han, Marjatta Louhi-Kultanen, Effect of Cu doping on TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2016) 7438-7447.
- [110] Xiao-qing Chen, Juan-yu Yang, Jun-shan Zhang, Preparation and photocatalytic properties of Fe-doped TiO₂ nanoparticles, *Journal of Central South University of Technology*, 11 (2004) 161-165.
- [111] L Chen, WN Cheng, BB Zhang, PCK Cheung, Structural and thermal analysis of a hyper-branched exopolysaccharide produced by submerged fermentation of mushroom mycelium, *RSC Advances*, 6 (2016) 112260-112268.
- [112] Ajith James Jose, Muthukaruppan Alagar, Abi Santhosh Aprem, Thermal and barrier properties of organoclay-filled polysulfone nanocomposites, *International Journal of Polymeric Materials*, 61 (2012) 544-557.
- [113] P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, C. G. C. E. van Sittert, V. Djoković, A. S. Luyt, Characterization of polystyrene filled with HgS nanoparticles, *Materials Letters*, 58 (2004) 361-364.
- [114] Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Thermal degradation of bisphenol A polysulfone by high-resolution thermogravimetry, *Reactive and Functional Polymers*, 42 (1999) 59-64.
- [115] Gábor Molnár, András Botvay, László Pöpl, Kornél Torkos, József Borossay, Árpád Máthé, Tünde Török, Thermal degradation of chemically modified polysulfones, *Polymer degradation and stability*, 89 (2005) 410-417.
- [116] D. Olmos, S. G. Prolongo, J. González-Benito, Thermo-mechanical properties of polysulfone based nanocomposites with well dispersed silica nanoparticles, *Composites Part B: Engineering*, 61 (2014) 307-314.
- [117] VP Muhamed Shajudheen, K Vishwanathan, K Anitha Rani, A Uma Maheswari, S Saravana Kumar, A simple chemical precipitation method of titanium dioxide nanoparticles using polyvinyl pyrrolidone as a capping agent and their characterization, *Int. Sci. Index Chem. Mol. Eng.*, 10 (2016).
- [118] Xuemin Li, Zhengkai Guo, Tao He, The doping mechanism of Cr into TiO₂ and its influence on the photocatalytic performance, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 20037-20045.
- [119] Yong Cheol Hong, Chan Uk Bang, Dong Hun Shin, Han Sup Uhm, Band gap narrowing of TiO₂ by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma, *Chemical Physics Letters*, 413 (2005) 454-457.
- [120] Shipra Mital Gupta, Manoj Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 56 (2011) 1639.
- [121] Fozia Z. Haque, Ruchi Nandanwar, Purnima Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles for organic compounds, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 128 (2017) 191-200.
- [122] F Bensouici, M Bououdina, AA Dakhel, Razika Tala-Ighil, M Tounane, A Iratni, T Souier, S Liu, W Cai, Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO₂ thin films, *Applied Surface Science*, 395 (2017) 110-116.
- [123] Hiroaki Tada, Hisao Honda, Photocatalytic activity of TiO₂ film coated on internal lightguide, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 3438-3443.

