

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE SAAD DAHLED DE BLIDA 1**

**Faculté des Sciences**

Département de Chimie



Projet de fin d'étude

**MEMOIRE DE MASTER**

Spécialité : Chimie Appliquée

**ELABORATION DES NANOPARTICULES Ag/TiO<sub>2</sub>**

Présenté Par

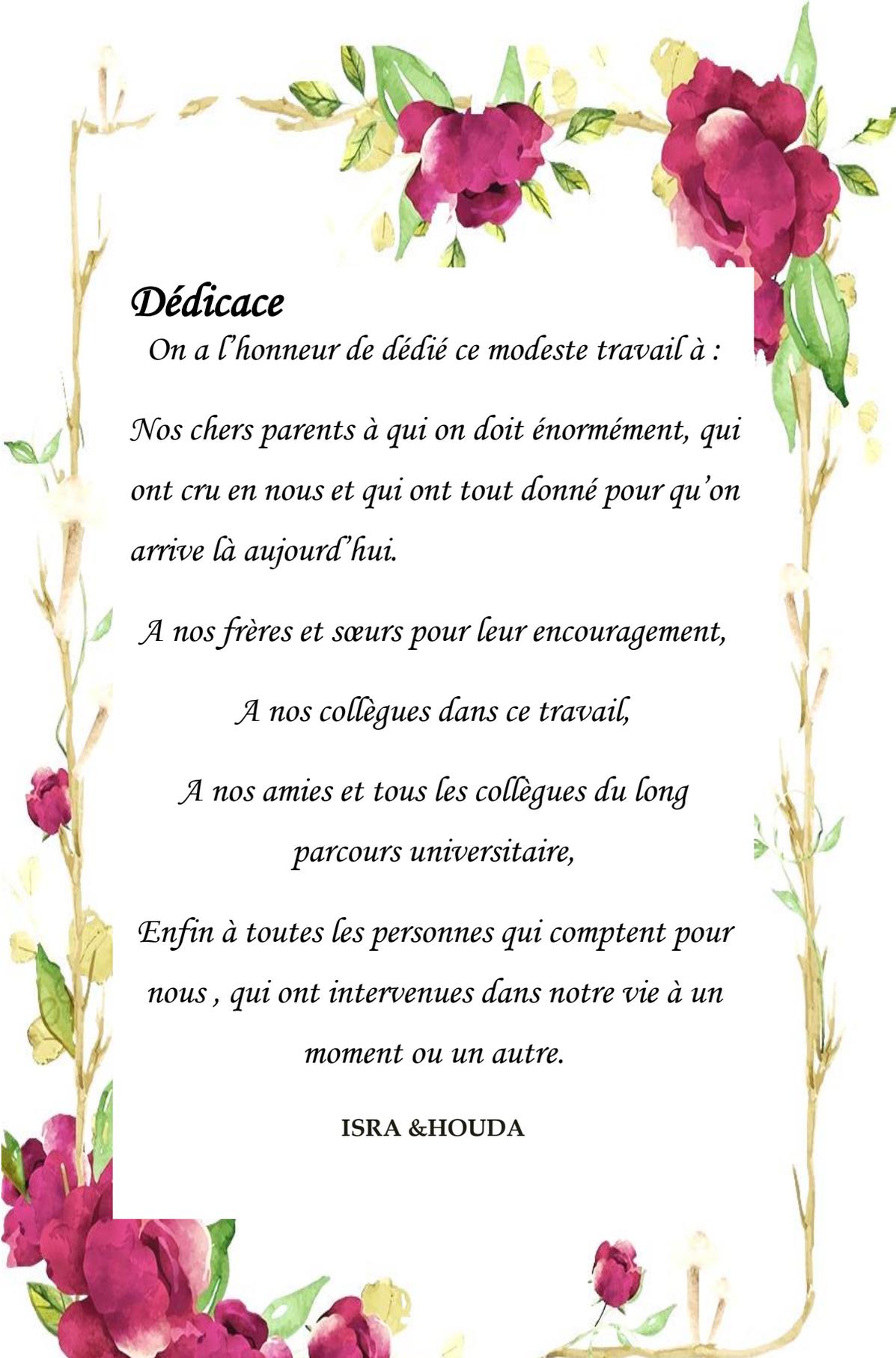
**DERBAL Houda et BENCHEIKH Isra**

Devant le jury composé de :

S. Hammani	Maître de conférences (A), USD, Blida	Président
A. Ouradi	Maître de conférences (B), USD, Blida	Examineur
T. Benkacem	Maître de conférences (B), USD, Blida	Encadrant

Blida 2020





## *Dédicace*

*On a l'honneur de dédié ce modeste travail à :*

*Nos chers parents à qui on doit énormément, qui ont cru en nous et qui ont tout donné pour qu'on arrive là aujourd'hui.*

*A nos frères et sœurs pour leur encouragement,*

*A nos collègues dans ce travail,*

*A nos amies et tous les collègues du long  
parcours universitaire,*

*Enfin à toutes les personnes qui comptent pour nous , qui ont intervenues dans notre vie à un moment ou un autre.*

**ISRA &HOUDA**



## **Remerciements**

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier vivement notre promotrice **Mme T. BENKACEM** pour nous avoir tout d'abord proposé ce sujet très intéressant et de nous avoir guidé avec patience et de nous avoir fait profiter de son savoir et son expérience. Ses précieux conseils et son aide tout au long de la préparation de ce mémoire ainsi que la confiance qu'elle nous a témoigné ont été d'une importance capitale.*

*Nos sincères remerciements vont également aux membres du jury :*

***Mr S. HAMMANI** et **Mr A. OURADI** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et en acceptant de le juger.*

*Un très grand merci et une reconnaissance éternelle à tous nos professeurs, qui ont contribué à notre formation.*

*Enfin, nous tenons également à remercier tous nos collègues et toute la promotion 2020 ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## **RESUME**

L'objectif de ce travail est d'une part de connaître les conditions d'obtention du  $\text{TiO}_2$  par le procédé sol-gel du dioxyde de titane à partir de l'isopropoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) et d'autre part de contribuer à la réalisation de nanoparticules  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , de type (métal – oxyde cristallin) qui seront utilisés en tant que photocatalyseurs dans la dépollution de l'eau chargée en polluants organiques.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales de la poudre  $\text{TiO}_2$  obtenue à partir de l'isopropoxyde de titane.

Les matériaux obtenus par calcination de ces gels ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse : FTIR et la diffraction des rayons X.

Ensuite, nous avons préparé des composites d'argent supportés sur le dioxyde de titane en proportions variables (1%, 2%, 5% massique d'argent). Ces composites présentent un intérêt évident dans le domaine de la catalyse hétérogène.

**Mot clés** : nanoparticules,  $\text{TiO}_2$ , Ag, métal/support ; composites, technique sol-gel

## **ABSTRACT**

The objective of this work is on the one hand to know the conditions for obtaining titanium dioxide by the sol-gel process from titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) and on the other hand to contribute to the production of nanoparticles Ag /  $\text{TiO}_2$ , type (metal - crystalline oxide) which will be used as photocatalysts in the depollution of water loaded with organic pollutants.

First, we studied the structural properties of  $\text{TiO}_2$  powder obtained from titanium isopropoxide.

The materials obtained by calcining these gels were characterized by different analysis methods: FTIR, X-ray diffraction.

The second phase, we prepared silver composites supported on titanium dioxide in varying proportions (1%, 2%, 5% by weight of silver). These composites are of obvious interest in the field of heterogeneous catalysis.

**Keywords:** nanoparticles,  $\text{TiO}_2$ , Ag, metal / support; composites, sol-gel.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو معرفة شروط الحصول على ثاني أكسيد التيتانيوم باستعمال-تقنية الصول-جل من خلال توليفثنائي أكسيد التيتانيوم باستعمال كوحولات ثنائي بروبوكسيدالتيتان  $(\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4)$  و من ناحية أخرى للمساهمة في تحقيق الجسيماتالنانومترية  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ، النوع (معدن - أكسيد بلوري) والذي سوف يستخدم كمحفزات ضوئية لإزالة تلوث المياه المحملة بالملوثات العضوية.

أولاً ، درسنا الخصائص الهيكلية لمسحوق  $\text{TiO}_2$  الذي تم الحصول عليه من أيزوبروبوكسيد التيتانيوم تمت دراسة خصائص هذه المواد التي تم الحصول عليها عن طريق تكليس هذه المواد الهلامية بطرق تحليلية مختلفة: الأشعة تحت الحمراء ، (FTIR)حيود الأشعة السينية(XRD) بعد ذلك ، قمنا بإعداد مركبات الفضة المدعمة بثاني أكسيد التيتانيوم بنسب متفاوتة (1% ، 2% ، 5% بوزن الفضة). هذه المركبات لها أهمية واضحة في مجال الحفز غير المتجانسة.

**الكلمات الرئيسية:** الجسيمات النانومترية،  $\text{TiO}_2$ ، Ag ، المعدن / الدعم ؛ المواد المركبة، تقنية الصول-جل.

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
Ag	Argent
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
E <sub>g</sub>	Energie de gap(eV)
D	La viscosité (pa.s)
G	Le module de coulomb
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
DRX	Diffraction des rayons X
N	Ordre de diffraction
$\lambda$	Longueur d'onde
d (hkl)	Distance inter-réticulaire :distance qui sépare les phases d'indices(hkl)
$\theta$	Ongle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié
$\rho$	Masse volumique (g / cm <sup>3</sup> )
FWHM(°)	Full Width at Half Maximum

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1. 1 : à gauche la structure de TiO <sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge) à droite la de l’octaèdre constitutif de l'anatase. ....	19
Figure 1. 2 : à gauche la structure de TiO <sub>2</sub> rutile (Ti en bleu, O en rouge) à droite la structure de l’octaèdre constitutif du rutile .....	20
Figure 1. 3 : à gauche la structure de TiO <sub>2</sub> brookite (Ti en rouge, O en bleu) à droite la structure de l’octaèdre constitutif de la brookite .....	21
Figure 1. 4 : Evolution de l’enthalpie de l’Anatase (trait gras), du Rutile (trait fin) et de la Brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux.....	22
Figure 1. 5 : Différents procédés d’élaboration de nanopoudres .....	28
Figure 1. 6 : Schéma de principe de la synthèse sol–gel d’un oxyde cristallin .....	30
Figure 1. 7 : Évolution avec le temps, de la viscosité et de la constante élastique du gel..	32
Figure 2. 1 : organigramme de la préparation de nano poudres Ag/TiO <sub>2</sub> par procédé Sol-Gel.....	37
Figure 3. 1: Aspect externe des poudres obtenues en fonction de la concentration d’Ag...	41
Figure 3. 2 : Diffractogrammes de rayons X de de TiO <sub>2</sub> et TiO <sub>2</sub> -550 (A= anatase,R=rutile,B=brookite).....	42
Figure 3. 3 : Diffractogrammes de rayons X de TiO <sub>2</sub> et de TiO <sub>2</sub> traitée à différents pourcentages molaires de Ag.....	43
Figure 3. 4 : Influence de la concentration du dopant sur la taille des grains.....	45
Figure 3. 5 : Spectres FTIR des nanopoudres de TiO <sub>2</sub> pur et dopé Ag .....	45
Tableau 1. 1 : Principales caractéristiques des formes cristallines de TiO <sub>2</sub> . ....	18
Tableau 1. 2 : Caractéristique des phases anatase et rutile. ....	22
Tableau 1. 3 : Quelques propriétés optiques de TiO <sub>2</sub> . ....	24
Tableau 1. 4 : Propriétés physiques et chimiques de l’argent métal.....	27
Tableau 2. 1 : Données physico-chimiques des produits utilisés .....	35
Tableau 3. 1: Valeurs des tailles des grains (nm) de TiO <sub>2</sub> et de TiO <sub>2</sub> traitée à différents pourcentages molaires de Ag.....	44

# SOMMAIRE

Remerciements

RESUME

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE ..... 13

Chapitre I

I.1 INTRODUCTION ..... 16

I.2 DEFINITIONS..... 16

I.2.1 Nano-composite ..... 16

I.2.2 Nano-objets ..... 16

I.2.3 Nanoparticules ..... 16

I.3 CLASSIFICATION DES NANOPARTICULES..... 17

I.3.1 Origine naturelle ..... 17

I.3.2 Origine humaine ..... 17

I.4 LE DIOXYDE DE TITANE..... 17

I.5 LES DIFFERENTES FORMES DUDIOXYDE DE TITANE ..... 17

I.6 STABILITE DE STRUCTURES DE  $TiO_2$  A L'ECHELLE NANOMETRIQUE.. 21

I.7 PROPRIETES OPTIQUES..... 23

I.8 PROPRIETES ELECTRONIQUES ..... 24

I.9 APPLICATIONS DE  $TiO_2$  ..... 24

I.10 DOPAGE DE  $TiO_2$  ..... 25

I.10.1 Dopage anionique ..... 26

I.10.2 Dopage cationique ..... 26

I.10.3 Composites Ag/ $TiO_2$ ..... 27

• L'argent..... 27

• Propriétés ..... 27

I.11 NANOCOMPOSITE D'Ag/ $TiO_2$  ..... 28

I.12	METHODES D'ELABORATION DES NANOPOUDRES.....	28
I.13	LA METHODE SOL-GEL.....	29
I.13.1	Définition.....	29
I.13.2	Le principe.....	29
I.13.3	Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel.....	30
I.13.4	La synthèse du « Sol ».....	30
I.13.5	La formation du « Gel ».....	30
I.13.6	La réaction d'hydrolyse.....	31
I.13.7	La condensation.....	31
I.13.8	La transition Sol-Gel.....	31
I.13.9	Avantages et inconvénients du Sol-Gel.....	32
<b>Chapitre II</b>		
II. 1	ELABORATION DES NANOPARTICULES TiO <sub>2</sub> .....	35
II. 1.1	Produits chimiques utilisés.....	35
II. 1.2	Préparation des échantillons.....	35
II. 1. 2. 1	Le dioxyde de Titane.....	35
II. 1. 2. 2	Composites Ag/TiO <sub>2</sub> .....	36
II. 2	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....	38
II. 2. 1	La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	38
II. 2. 2	Diffraction des rayons X (DRX).....	38
<b>Chapitre III</b>		
III.1	INTRODUCTION.....	41
III.2	Aspect de la poudre.....	41
III.3	La diffraction des rayons X.....	42
III. 3. 1	Détermination de la taille des grains.....	43
III. 3. 2	Analyse par FTIR:.....	45
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		48
Référence bibliographique.....		51

# **Introduction générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Les progrès spectaculaires réalisés dans les nanosciences ont permis le développement de plusieurs applications de nanomatériaux dans divers domaines. En particulier, les nanoparticules de semi-conducteurs représentent des systèmes d'une grande importance dans les domaines des nanotechnologies et de la biologie[1]. Comme l'oxyde de titane qui trouve des applications dans plusieurs domaines pour son coût modéré et de ses propriétés physique et chimique intéressantes. Il est utilisé en photocatalyse depuis déjà plusieurs décennies.

Ces nanoparticules semi-conductrices possèdent en effet des propriétés remarquables, différentes de celles du matériau à l'état massif[1].

Et parce qu'aujourd'hui, il est nécessaire de minimiser ces effets néfastes causés par l'irrigation et l'industrialisation massives, qui déversent dans l'eau des produits organiques d'origines diverses. Ce type de pollution conduit à de graves répercussions aussi bien pour la santé humaine que pour nos ressources naturelles. De nombreuses méthodes sont utilisées pour la dépollution de l'eau, à titre d'exemple peuvent être citées les techniques traditionnelles telles que l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc ... et la photocatalyse. La photocatalyse utilisée pour la purification de l'eau sont surtout développés autour du dioxyde de titane. Cependant l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  pur nécessite l'utilisation d'une irradiation ultra-violette. Une des solutions à ce problème consiste à l'enrichir en métaux de transition afin de déplacer la réactivité du  $\text{TiO}_2$  vers le domaine du visible. L'argent (Ag) constitue l'un des candidats les plus prometteurs[2].

C'est ainsi que notre travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation des oxydes métalliques nanométriques sous forme de poudre de type Ag-  $\text{TiO}_2$ , en vue de les utiliser en tant que photocatalyseurs dans la dépollution de l'eau chargée en polluants organiques.

Les méthodes de synthèse souvent élaborées vont du mélange direct à des techniques plus élaborées (Imprégnation, Sol-Gel, Laser pulsé).

L'objet de ce travail est l'élaboration de composites métalliques nanométriques d'Ag/  $\text{TiO}_2$  par la méthode Sol-Gel, et de les caractériser par diverse technique d'investigation telles que la diffraction des rayons X (DRX) et l'absorption infrarouge à transformée de fourrier.

Cette étude se divise en trois parties; elles sont présentées selon le plan suivant :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique. Celle-ci comprend la présentation des nanoparticules de façon générale, ainsi des différentes propriétés des composants de notre nano-composite puis l'élaboration du composite Ag/TiO<sub>2</sub>

Le deuxième chapitre résume les matériels et méthodes utilisés dans notre travail. Les principales techniques expérimentales de caractérisations utilisées au cours de ce travail seront décrites.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus pour cette étude et leur discussion.

**Chapitre I**  
**Revue bibliographique**

## **I.1 INTRODUCTION**

Dans un premier temps nous allons présenter des définitions sur les nano-composites, nano-objets et les nanoparticules, Suivi par la classification de ces derniers. Ensuite nous allons traiter l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  en générale et particulièrement les propriétés remarquables des phases anatase, rutile et brookite et les propriétés optiques et électroniques. Dans un deuxième temps seront traités différents nano-composites Ag/ $\text{TiO}_2$ .

### **I.1 DEFINITIONS**

#### **I.1.1 Nano-composite**

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients[3 ;4]. Un nano-composite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nano-composite est complétée par Sanchez [5] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : Nous appellerons matériaux hybrides tout système organo-minéral ou biominéral dans laquelle une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et des dizaines de nanomètres.

#### **I.1.2 Nano-objets**

Ce sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories : nanoparticules, nanofibre, nanofeuillet[6].

#### **I.1.3 Nanoparticules**

« Nano » est un préfixe tiré du mot latin nanus, signifiant « nain ». Dans le système métrique, il désigne la milliardième partie de l'unité. Une nanoparticule est selon la norme ISO TS/27687 est un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ[7].

## **I.2 CLASSIFICATION DES NANOPARTICULES**

### **I.2.1 Origine naturelle**

- ✓ Biologique (dont l'ADN - diamètre de l'ordre de 2,5 nm, plusieurs bactéries - 30 nm à 10 µm, plusieurs virus 10 à 60 nm).
- ✓ Minérale ou environnementale (la fraction fine du sable du désert, les fumés originaires d'activités volcanique ou de feux de forêt et certaines poussières atmosphériques).

### **I.2.2 Origine humaine**

- ✓ Les « nanoparticules manufacturées », qui sont les nanomatériaux fabriqués dans un but d'application technologique comme les particules ultrafines d'oxyde de titane et des métaux ultrafins, les pigments de peinture, etc.
- ✓ Les « bulk nanoparticules » : le noir de carbone, la fumée de silice, la fumée d'huile, le « smog », les particules diesel [7].

## **I.3 LE DIOXYDE DE TITANE**

Le dioxyde de titane ou  $\text{TiO}_2$  est un matériau populaire qui a de nombreuses applications dans différents domaines : il sert habituellement de substrat de support pour les particules métalliques en catalyse hétérogène; sa stabilité en fait un matériau de revêtement anticorrosion parfait; ses propriétés diélectriques en font un matériau important dans les appareils électroniques; la nature semi-conductrice en fait également un capteur de gaz potentiel; il est également utilisé comme un bon pigment blanc dans la peinture et les cosmétiques pour son indice de réfraction élevé [8].

## **I.4 LES DIFFERENTES FORMES DU DIOXYDE DE TITANE**

Le dioxyde de titane est caractérisé par trois structures cristallines : rutile, anatase et brookite et plus rarement la variété bronze ( $\text{TiO}_2\text{-B}$ ). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'étant jamais employée du fait de sa rareté. Le

**Tableau 1.1** ci-dessous présente les principales caractéristiques structurales et physicochimiques de ces différentes phases.

Le **Tableau 1.1** montre que la compacité diminue suivant la séquence : rutile >brookite> anatase. L'anatase est la moins compacte des trois formes [9].

**Tableau 1. 1: Principales caractéristiques des formes cristallines de TiO<sub>2</sub>.**

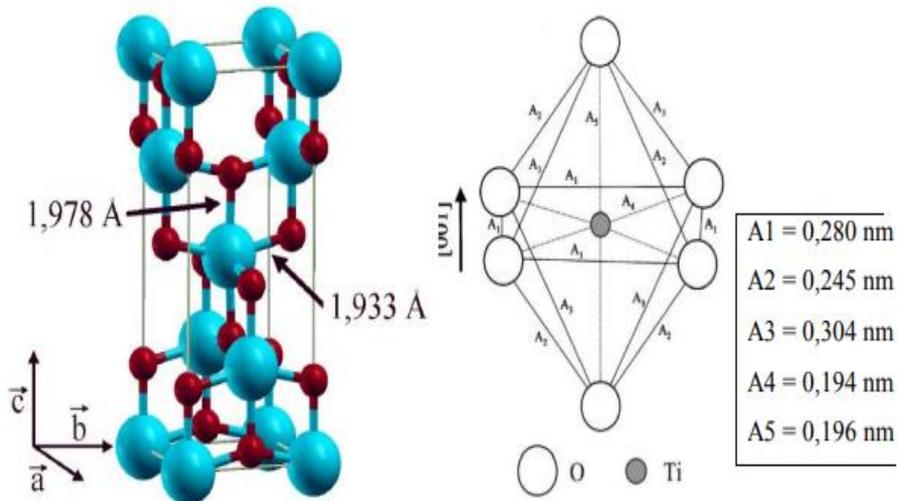
Phase	Rutile	Anatase	Brookite
<b>Système cristallin</b>	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
<b>Paramètres de maille (nm)</b>			
<b>a</b>	0,4587	0,3782	0,9184
<b>b</b>	-	-	0,5447
<b>c</b>	0,2954	0,9502	0,5145
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4,23	3,79	4,12

### ❖ TiO<sub>2</sub> anatase

L'anatase est une structure tétraédrique (**Figure 1.1 à gauche**) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (**Figure 1.1 à droite**). Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV[8 ;9]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation de la rutile et encore de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutilles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux

d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [10 ;11].

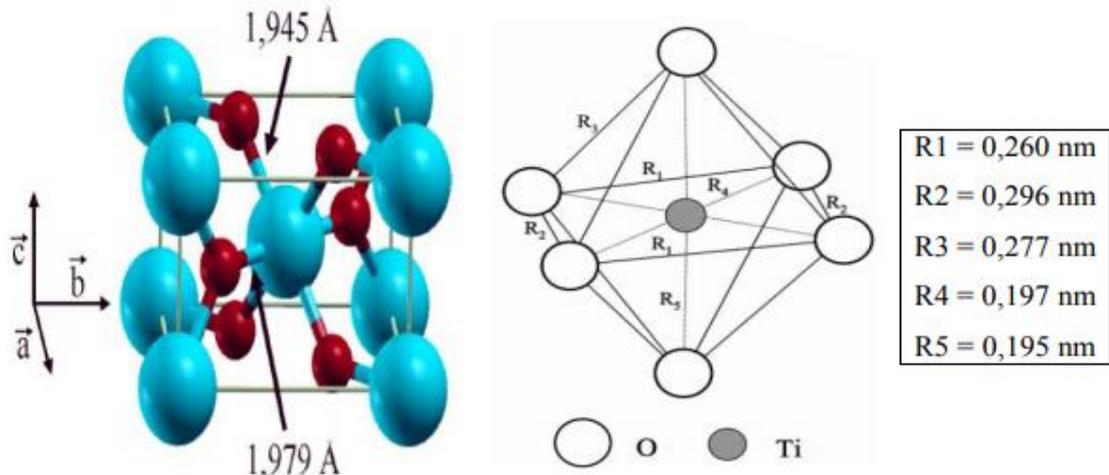


**Figure 1. 1: à gauche la structure de TiO<sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge) à droite la structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase[12].**

### ❖ TiO<sub>2</sub> rutile

La structure TiO<sub>2</sub> rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (**Figure 1.2 à gauche**), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti<sup>4+</sup>. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont : a = 0,45937 nm et c = 0,29581 nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO<sub>2</sub> rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultraviolette ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [13] sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n[14]. De plus,

la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du  $\text{SiO}_2$  couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant[15 ;16].



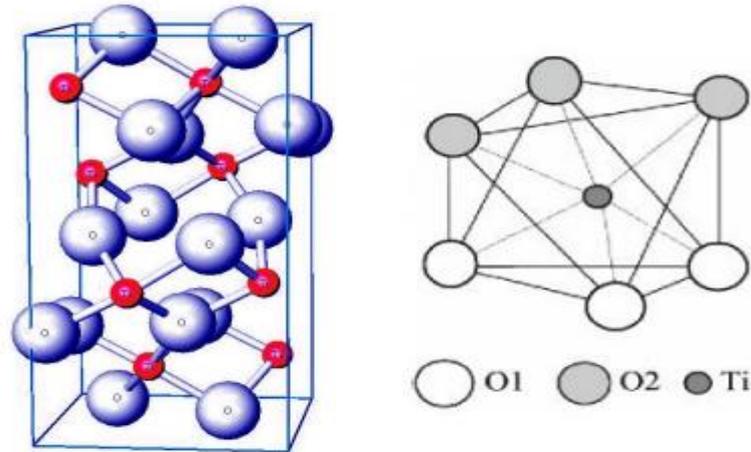
**Figure 1. 2:** à gauche la structure de  $\text{TiO}_2$  rutile (Ti en bleu, O en rouge) à droite la structure de l'octaèdre constitutif du rutile [12].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre (figure 1. 2 à droite) légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

### ❖ $\text{TiO}_2$ brookite

La troisième forme cristalline métastable du  $\text{TiO}_2$  est la brookite de structure orthorhombique (**Figure 1.3**); ses paramètres de maille sont :  $a = 0,546 \text{ nm}$ ;  $b = 0,918 \text{ nm}$ ;  $c = 0,514 \text{ nm}$ . La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du  $\text{TiO}_2$  brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique  $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$ , intermédiaire entre celle de l'anatase ( $\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$ ) et du rutile ( $\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$ ).

La brookite a un groupe de symétrie  $D_{2h}$ [17 ;18].il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres  $TiO_6$  sont disposés en chaînes parallèles à la direction [19].



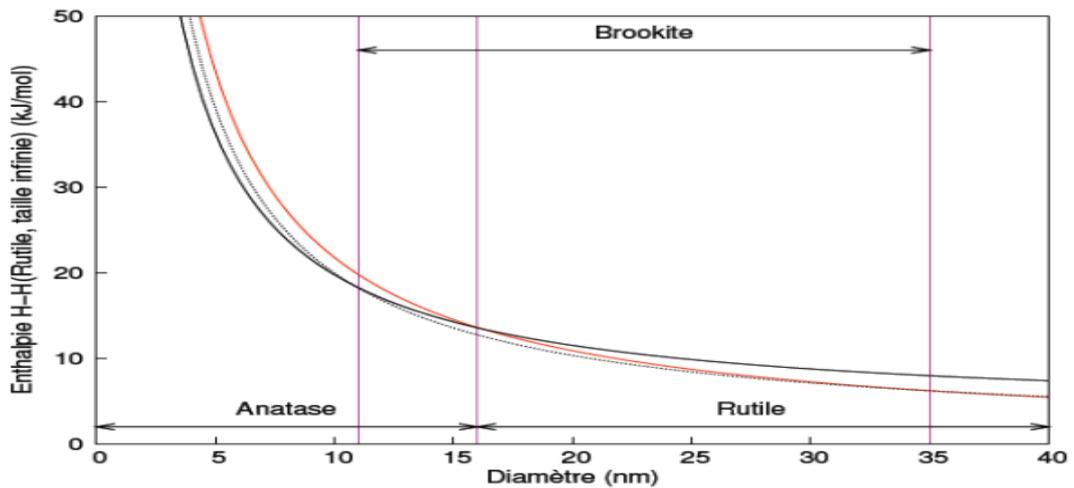
**Figure 1. 3:à gauche la structure de  $TiO_2$ brookite (Ti en rouge, O en bleu) à droite lastructure de l’octaèdre constitutif de la brookite[12].**

## **I.5 STABILITE DE STRUCTURES DE $TiO_2$ A L’ECHELLE NANOMETRIQUE**

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane dans les conditions standards. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s’inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang et al [20] ont montré que l’anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Banfield et al [21] ont montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est la plus stable. Entre 11 et 35 nm, la phase la plus stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est la plus stable (**Figure 1. 4**).

Les analyses expérimentales ajoutées aux calculs thermodynamiques et aux calculs basés sur la structure confirment, que lorsque la taille des cristallites diminue suffisamment, l’énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l’anatase. Ainsi la stabilité relative des phases s’inverse et l’anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s’explique par la différence d’énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D’après Gribb et al [22]l’anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle

du rutile et devient donc la forme stable de  $\text{TiO}_2$  lorsque les cristaux sont de taille nanométrique.



**Figure 1. 4: Evolution de l'enthalpie de l'Anatase (trait gras), du Rutile (trait fin) et de la Brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux[23].**

Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le **Tableau 1.2**

**Tableau 1. 2: Caractéristique des phases anatase et rutile.**

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^\circ\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nanostructuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (Davantage de recombinaisons)

Largeur de la bande interdite : $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

## I.6 PROPRIETES OPTIQUES

Lorsque la lumière, d'une énergie suffisante, interagît avec un matériau, elle induit une transition électronique des états occupés.

Il existe deux principaux types de transition de bande interdite dans les semi-conducteurs. Pour les semi-conducteurs à bande interdite directe, la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction est autorisée, l'absorption électronique et l'émission sont généralement fortes. Pour les semi-conducteurs à bande interdite indirecte, la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction est interdite et la transition est assistée par phonon, ce qui implique que l'énergie et la quantité de mouvement de la paire électron-trou sont modifiées dans la transition.

TiO<sub>2</sub> présente à la fois une bande interdite directe et indirecte pour l'anatase et le rutile respectivement. Les propriétés optiques de ces phases dépendent de la disposition des atomes de titane et d'oxygène dans les octaèdres de TiO<sub>6</sub>.

- La bande interdite directe pour le rutile apparaît à 3,031 eV et celle indirecte à 3,049 eV.
- La bande interdite de l'anatase TiO<sub>2</sub> est décalée vers le bleu par rapport à sa valeur de 3,2 eV [8].

TiO<sub>2</sub> est un matériau ayant un indice de réfraction élevé (**Tableau 1.3**) et parmi les trois phases cristallines stables :

C'est la rutile qui possède le plus grand indice. Aussi le coefficient de diffusion de la lumière visible élevé.

Et cela fait de la rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique). Aussi ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent d'être employé comme écran antiUV pour les crèmes solaires [8].

**Tableau 1. 3: Quelques propriétés optiques de TiO<sub>2</sub> [8].**

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Densité	4.13	3.79	3.99
Indice de réfraction	2.605-2.903	2.561- 2.488	2.583-2.700
Energie du gap/eV	3	3.20	3.14

## **I.7 PROPRIETES ELECTRONIQUES**

La détermination de la structure des bandes électroniques, les densités d'états totale partielle et le gap d'énergie jouent un rôle important pour la connaissance des propriétés électronique des matériaux.

Les propriétés du dioxyde de Titanes varient selon le polymorphe étudié, même les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour.

Le TiO<sub>2</sub> est ainsi un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite du rutile de l'anatase et de la brookite et sont donc indirects et ont pour valeur 3.0 eV (413nm); 3.2eV (387nm); et 3.10 eV (399nm) respectivement.

Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultra-violet[24].

## **I.8 APPLICATIONS DE TiO<sub>2</sub>**

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO<sub>2</sub> nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les dentifrices, la protection solaire ; ou photo-induits : la photocatalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque[8 ;25].

Sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV-A et B, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du  $\text{TiO}_2$  pour l'environnement ou pour les êtres humains.

Bien sûr, l'une des applications les plus importantes du  $\text{TiO}_2$  concerne la destruction de nombreux polluants atmosphériques, de polymères, de bactéries et même de cellules tumorales. Le  $\text{TiO}_2$  est considéré comme le photocatalyseur le plus efficace et le moins polluant pour l'environnement. Cette application fait appel à son fort pouvoir oxydant sous irradiation.

Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du  $\text{TiO}_2$  est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972, qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).

Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le  $\text{TiO}_2$  est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [25].

## **I.9 DOPAGE DE $\text{TiO}_2$**

Une des applications les plus importantes du  $\text{TiO}_2$  est la photocatalyse. Mais, en raison de la largeur de bande interdite et de l'absorption uniquement dans la région UV, ce semi-conducteur ne peut pas être utilisé dans la photocatalyse à la lumière visible. Le dopage est une méthode permettant de créer des états intermédiaires dans la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  afin de déplacer le bord d'absorption vers la zone visible d'éclairage. L'incorporation d'impuretés augmente la capacité d'absorption de la lumière visible en réglant la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  pur.

La structure de bande des semi-conducteurs peut être modifiée par le processus de dopage. Pour le  $\text{TiO}_2$ , le procédé est habituellement mis en œuvre afin d'étendre sa plage de réponse optique dans la région visible en remplaçant les ions  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{O}^{2-}$  dans la structure par des substituants métalliques ou non métalliques. Les sites de dopage ne sont pas limités à la substitution d'atomes dans le réseau mais peuvent également être situés entre les sites  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ , en positions interstitielles [26 ; 27]. Les espèces dopantes sont généralement incorporées dans la structure pour réduire la valeur  $E_g$  en abaissant le bord supérieur de la bande de

conduction ou en élevant le bord inférieur de la bande de valence. Cela a pour effet de sensibiliser le  $\text{TiO}_2$  aux longueurs d'onde de la gamme visible.

### **I.9.1 Dopage anionique**

La plupart des éléments non métalliques tels que B, C, N et F ont également été utilisés comme dopants de  $\text{TiO}_2$ . Une série de techniques comprenant la synthèse sol-gel, le dépôt par pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur, avec des études approfondies sur l'activité de la lumière visible d'une large gamme de composés à base de  $\text{TiO}_2$  dopés avec des éléments non métalliques sont réalisés [28 ;29].

Parmi les dopants anioniques, non métalliques, N s'est peut-être révélé le plus prometteur en termes d'amélioration de la photo-activité de  $\text{TiO}_2$  dans le visible [30]. L'azote peut être facilement introduit dans le réseau de  $\text{TiO}_2$  car il est similaire en taille atomique à l'oxygène, est très stable et a une faible énergie d'ionisation [31]. Les premières études du dopage par l'azote a été effectué par Sato en 1986, lorsqu'il a rapporté la réponse à la lumière visible d'un photocatalyseur au  $\text{TiO}_2$  préparé en utilisant du  $\text{NH}_4\text{OH}$  pendant l'étape de calcination.

### **I.9.2 Dopage cationique**

Différents métaux ont été employés pour doper le  $\text{TiO}_2$  par des méthodes de chimie en voie humide [32]. de traitements à haute température, ou d'implantation d'ions [33]. D'après la littérature, on peut citer des dopages avec les ions métalliques V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W, ... les lanthanides La, Ce, Nd, ... [34]. ou encore avec les alcalins Li, Na, K [35]. Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées : la photoréactivité et le taux de recombinaison des charges, la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts de surface [36]. La structure électronique s'en trouve donc modifiée via la densité d'états. Des calculs de bandes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré la formation d'un niveau électronique occupé dans la bande interdite du  $\text{TiO}_2$  dont la position varie selon le dopant et sa concentration [37]. D'autres auteurs ont montré la réduction du gap du  $\text{TiO}_2$  de 0,55 eV grâce à la substitution avec des ions  $\text{Nd}^{3+}$  et la création d'un nouveau niveau non-occupé au dessus de la BV du  $\text{TiO}_2$  [38], ainsi que le comportement de semi-métal de  $\text{TiO}_2$  dopé Nd ou V grâce à la présence des états électroniques Nd 4f et V 3d en bas de la BC [39 ;40].

Finalement, ce sont les propriétés optiques qui vont être bouleversées avec, en général, un décalage vers le rouge dans le seuil d'absorption[35-38]. Encore une fois, la valeur du décalage peut varier avec la concentration du dopant. Ce décalage du gap est attribué à une transition électronique entre le niveau électronique d du métal et la BC du TiO<sub>2</sub>. D'autres auteurs ont constaté non pas un décalage du gap mais l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible se présentant comme un épaulement sur la courbe d'absorption du TiO<sub>2</sub> dû à la formation d'un niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques [41].

### **I.9.3 Composites Ag/TiO<sub>2</sub>**

#### **L'argent**

L'argent n'est pas spécialement reconnu pour la force de son pouvoir catalytique en comparaison avec d'autres métaux nobles comme l'or, le platine, le palladium... etc. Pourtant son coût plus faible a incité les chercheurs à l'utiliser dans diverses réactions catalytiques. Il est assez ductile et malléable, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie[42].

#### **Propriétés**

Le **Tableau 1.4** présente les propriétés physiques et chimiques de l'argent.

**Tableau 1. 4: Propriétés physiques et chimiques de l'argent métal[42].**

<b>Numéro atomique</b>	47
<b>Masse atomique</b>	107.87
<b>Configuration électronique</b>	[Xe] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
<b>Structure</b>	CFC
<b>Rayon métallique (nm)</b>	0.153
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	10.5
<b>Température de fusion (K)</b>	1235.43
<b>Température d'ébullition (K)</b>	2485
<b>Première d'énergie d'ionisation (kJ/mol)</b>	758

## I.10 NANOCOMPOSITE D'Ag/TiO<sub>2</sub>

Plusieurs méthodes ont été développées en utilisant des interactions électriques, mécaniques, physiques ou chimiques ont été développées pour associer l'argent au dioxyde de titane afin d'obtenir un nouveau matériau composite dont les fonctionnalités sont plus efficaces que celles de chaque constituant pris séparément.

Plusieurs études ont été menées sur le TiO<sub>2</sub> dopé à l'argent (avec des nanoparticules d'argent métallique dispersées dans la matrice du TiO<sub>2</sub>). Le matériau composite Ag/TiO<sub>2</sub> présente une bonne absorption dans la région visible (aux alentours de 400 nm), ainsi qu'une activité photocatalytique significativement améliorée en présence d'un rayonnement solaire [44-46].

Stathatos et al [43], Ilisz et al [44] et Kothhao et al [45] dans leurs travaux présentent les multiples utilisations de composites Ag/TiO<sub>2</sub> dans l'adsorption et/ou la dégradation de polluants organiques.

## I.11 METHODES D'ELABORATION DES NANOPOUDRES

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux peuvent être subdivisés en trois grandes catégories : physique, mécanique ou chimique (**Figure 1. 5**) [50].



**Figure 1. 5: Différents procédés d'élaboration de nano-poudres**

Nous allons décrire plus précisément le procédé mis en œuvre dans notre travail pour fixer l'argent sur le  $\text{TiO}_2$  : le procédé sol-gel.

## **I.12 LA METHODE SOL-GEL**

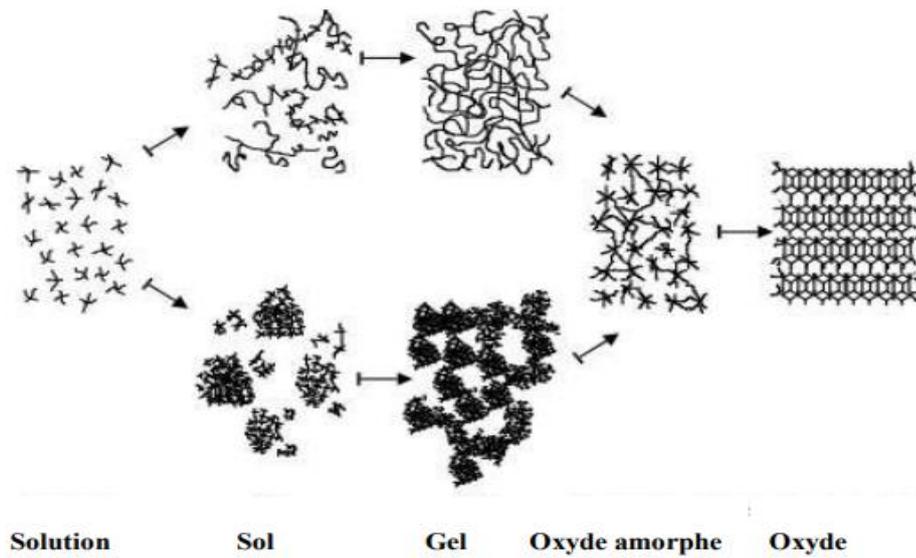
### **I.12.1 Définition**

Les procédés «sol-gel», correspondant à l'abréviation solution-gélification.

C'est un procédé souple de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , elle consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement un alkoxyde de Ti(IV)) suivie d'une condensation. Une suspension colloïdale est alors formée (le sol) puis on observe une transition vers un gel solide après perte du solvant et polymérisation totale. En ajustant les conditions de réactions (pH, solvant, ajout d'amines), plusieurs nanostructures peuvent être formées : nanoparticules de taille et forme contrôlées [46 ;47]; nano-cubes [48]nanobâtonnets,nanofils[49].

### **Le principe**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [50].Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ "le sol" polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la **figure 1. 6**.



**Figure 1. 6: Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin[51].**

### **I.12.2 Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel**

La réaction sol-gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « Gel » :

#### **I.12.3 La synthèse du « Sol »**

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

#### **I.12.4 La formation du « Gel »**

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel[52-53].

### **I.12.5 La réaction d'hydrolyse**

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :

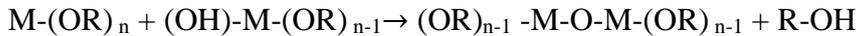


L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [54].

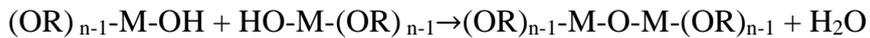
### **I.12.6 La condensation**

La seconde étape est la condensation. Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître :

#### 1. Réaction de déalcoolisation



#### 2. Réaction de déshydratation

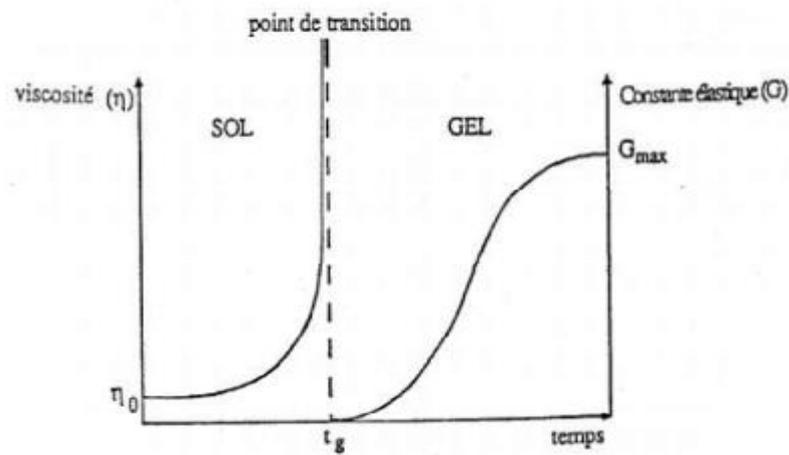


Le gel est constitué d'un réseau plus ou moins dense de liaisons M-O-M et contient les solvants à l'intérieur d'un système de pores ouverts ou fermés. Les réactions d'hydrolyse et de condensation tendent à se produire simultanément [55] et de nombreux facteurs (pH, température, nature du solvant, type de l'alkoxyde précurseur, rapport [eau / M-(OR)<sub>n</sub>], ...) influencent les cinétiques d'hydrolyse et de condensation.

### **I.12.7 La transition Sol-Gel**

La transition sol-gel est définie par la croissance de la taille des amas polymériques avec le temps. L'amas infini est qualifié de **fraction gel**. Ce fragment continue de grossir par incorporation d'autres groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Macroscopiquement, durant cette transition, la solution est caractérisée par sa viscosité  $\eta$  et le gel est caractérisé par son module de Coulomb  $G$  qui est en fait la divergence de sa viscosité [56].

Les évolutions, avec le temps, de la viscosité  $\eta$  et du module de Coulomb  $G$  sont présentées schématiquement sur **la figure 1. 7**. A la fin de la transition, formation complète du gel, la viscosité devient infinie et la constante tend vers sa valeur maximale. L'amas solide ainsi formé peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure à trois (3) dimensions, solide et désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées[56].Leurs éliminations se fait par évaporation.



**Figure 1. 7: Évolution avec le temps, de la viscosité et de la constante élastique du gel. (Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition Sol- Gel est atteinte).**

### **I.12.8 Avantages et inconvénients du Sol-Gel**

Le procédé sol-gel est souvent préféré aux autres voies traditionnelles pour ses avantages, à savoir[56]:

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être obtenus à basse température ;
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ;
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexant, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation

et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée ;

- Grande pureté et homogénéité du matériau.

Cette technique présente certains inconvénients tels que[57]:

- Coût élevé pour la majorité des précurseurs ;
- Le temps du procédé est long ;
- La production est volatile.

# **Chapitre II**

## **Matériels et Méthodes**

## II.1 ELABORATION DES NANOPARTICULES TiO<sub>2</sub>

### II. 1.1 Produits chimiques utilisés

Le fournisseur et la pureté des molécules utilisées sont rassemblées dans le **Tableau II.1**

**Tableau 2. 1: Données physico-chimiques des produits utilisés**

Produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté
<b>Tétraisopropoxyde de Titane</b>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Ti	284.22	Aldrich	Non indiqué
<b>Éthanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	Aldrich	99%
<b>Acide nitrique</b>	HNO <sub>3</sub>	63.01	Panreac	65%
<b>Nitrate d'argent</b>	AgNO <sub>3</sub>	169.87	Non indiqué	Non indiqué

### II. 1.2 Préparation des échantillons

#### II. 1. 2. 1 Le dioxyde de Titane

Le précurseur organométallique utilisé est l'isopropoxyde de titane Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, c'est un liquide transparent.

Afin de définir les conditions d'hydrolyse, nous nous sommes basés sur les travaux de Benkacem et al [58].

- Hydrolyse et gélification du Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

L'hydrolyse s'effectue dans l'eau en présence d'acide nitrique comme catalyseur et l'éthanol comme solvant.

Afin d'éliminer les effets de séparation de phases et de précipitation, l'hydrolyse a été menée en deux étapes (**Figure 2. 1**).

### ➤ Première étape

On maintient sous agitation pendant 30 mn, un mélange de  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  dilué dans un volume égal d'éthanol, on ajoute de l'eau déionisée avec un rapport molaire (eau/alcoxyde =200).

### ➤ Deuxième étape

On ajoute à la solution de la première étape, portée à  $60^\circ\text{C}$ , de l'acide nitrique dont le rapport molaire ( $\text{H}^+ / \text{Ti} = 0,2$ ). Ces conditions permettent tout d'abord d'activer la réaction d'hydrolyse. Inversement, elles ralentissent les réactions de polycondensation via un mécanisme de peptisation, c'est-à-dire de répulsion électrostatique entre espèces hydrolysées fortement protonées par les conditions acides. Cette séparation entre les deux mécanismes réactionnels permet de mener l'hydrolyse à son terme avant que la polycondensation ne prenne place de façon notable. La suspension est maintenue sous agitation. Le solvant est éliminé par simple évaporation. La matière obtenue est séchée à l'étuve pendant 24 heures. Une dernière étape consiste en un traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  dans un four à moufle **Nabertherm**, avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et un palier de trois (3) heures à la température  $550^\circ\text{C}$ , pour assurer l'élimination des groupements organiques (**Figure 2. 1**).

## II. 1. 2. 2 Composites Ag/TiO<sub>2</sub>

Les composites Ag/TiO<sub>2</sub> ont été préparés par le procédé suivant :

**1<sup>ère</sup> étape :** La solution a été préparée comme expliquer précédemment : On maintient sous agitation un mélange  $\text{Ti}(\text{Oipr})_4$ , éthanol et eau, pendant 30 minutes. Le mélange est maintenu à  $60^\circ\text{C}$  on ajoute l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , on poursuit l'agitation pendant 10 mn. Une solution colloïdale trouble est formée à laquelle une quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajoutée. Une solution transparente orange est obtenue.

**2<sup>ème</sup> étape :** On ajoute immédiatement une quantité d' $\text{AgNO}_3$  dont les rapports molaire ( $\text{AgNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{TiO}_2$  sont de 0,0037:2:1) (**Figure 2. 1**).

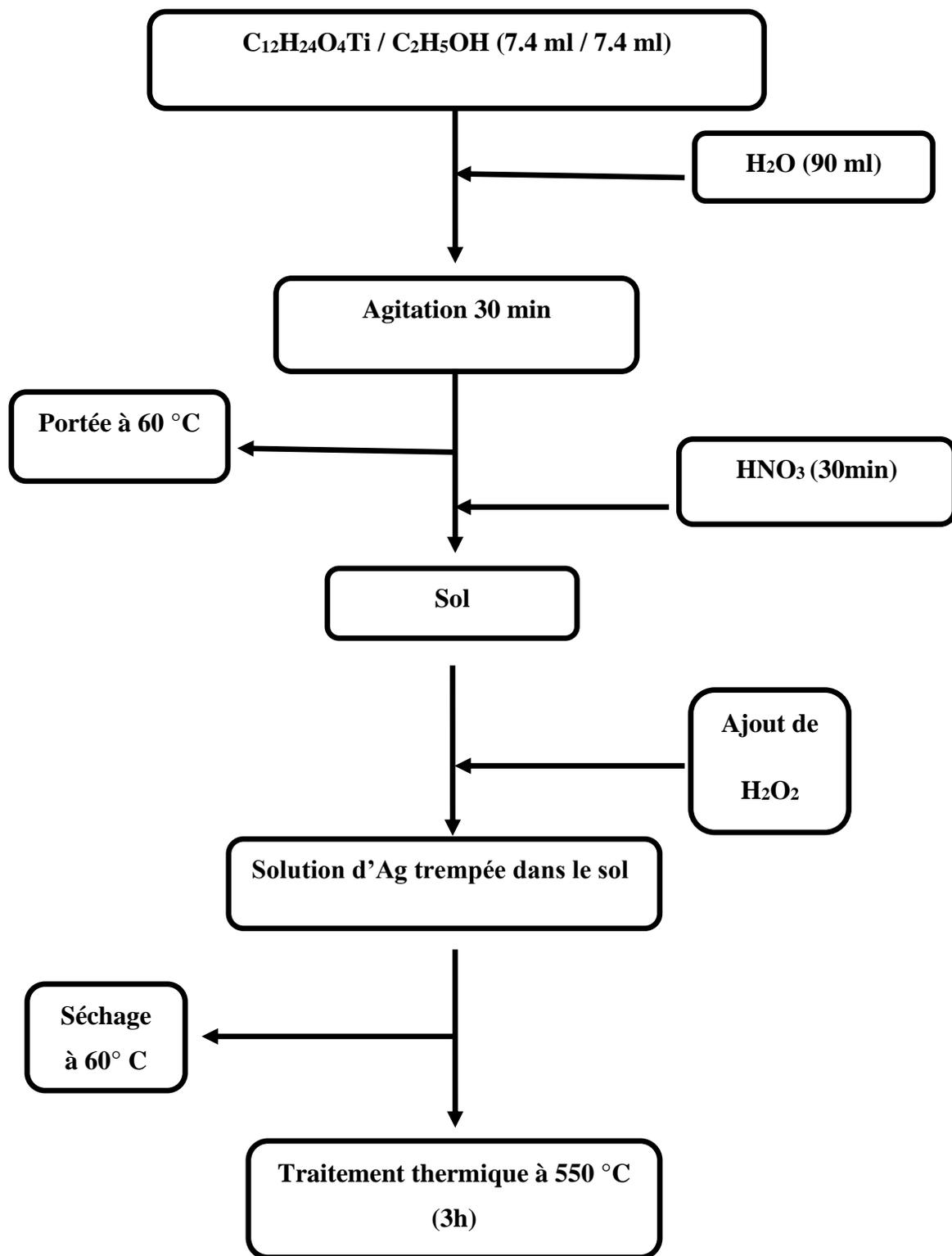


Figure 2. 1 :organigramme de la préparation de nano poudres Ag/TiO<sub>2</sub> par procédé Sol-Gel.

## **II. 2 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS**

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation de nos matériaux obtenus dans les conditions décrites précédemment.

### **II. 2. 1 La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'étude des interactions entre un rayonnement et la matière. Bien que le spectre IR soit spécifique d'une molécule donnée, cette technique est plutôt exploitée pour l'identification de groupes fonctionnels.

L'étude par spectroscopie infra rouge a été réalisée sur un appareil de moyen infrarouge à transformée de fourrier (MIR-TF), modèle Nicole Is 10 de Thermo scientific (USA). L'analyse (directe) a été réalisé en mode de réflexion totale atténuée (ATR) en utilisant un accessoire SMART ITR avec cristal dimantémonoréflexion sur ZnSe. Les spectres ATR-IRTF ont été enregistrés dans la gamme spectrale entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$  en accumulant 16 scans par spectre avec une résolution de 5 $\text{cm}^{-1}$ .

### **II. 2. 2 Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure cristalline du solide. Cette technique consiste à faire interagir un rayonnement X avec l'échantillon. L'absorption qui en résulte induit des transitions d'électrons des couches internes des atomes. Les différentes directions de diffraction et l'intensité diffractée permettent l'obtention d'un diffractogramme dont les pics dépendent de la structure cristalline, de la taille des cristallites et des déformations de la maille. Nous avons utilisé cette technique pour l'identification des différentes phases constituant nos échantillons.

L'analyse a été réalisée au moyen d'un appareil type **D2 PHASER BRUKER**. L'échantillon est balayé par un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$  produit par une anticathode de cuivre. Les données sont collectées dans une gamme angulaire comprise entre 10-80 ( $2\theta$ ). L'analyse des données est faite à l'aide du logiciel MATCH et ORIGIN PRO

L'échantillon à analyser se présentant sous forme de poudre, est tassé dans un porte-échantillon de façon à bien lisser la surface pour que la réflexion se fasse correctement à la surface de l'échantillon.

La distance inter-réticulaires  $d(hkl)$  caractéristique d'échantillons déduite de la valeur  $2\theta$  (l'angle de diffraction) de la loi de Bragg (1) (eq. 2. 1) :

$$2. d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad 2.1$$

Ou :

$n$  : ordre de diffraction et est un nombre entier,

$\lambda$  (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

$d(hkl)$  (nm) : distance inter-réticulaire du plan (hkl),

$\theta$  (°) : angle de diffraction.

Pour la taille des grains, elle a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer [59] (eq. (2. 2) :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.2$$

$\lambda$  : longueur d'onde,

$k$  : facteur qui dépend de la forme des cristallites pris égale à 0.9 dans notre cas en supposant qu'on a des grains pratiquement sphériques.

$\theta$  : abscisse angulaire du maximum de la raie.

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$

Si on utilise la largeur intégrale, largeur du rectangle ayant même surface et même hauteur que la raie, le diamètre calculé est un diamètre moyen.

# **Chapitre III**

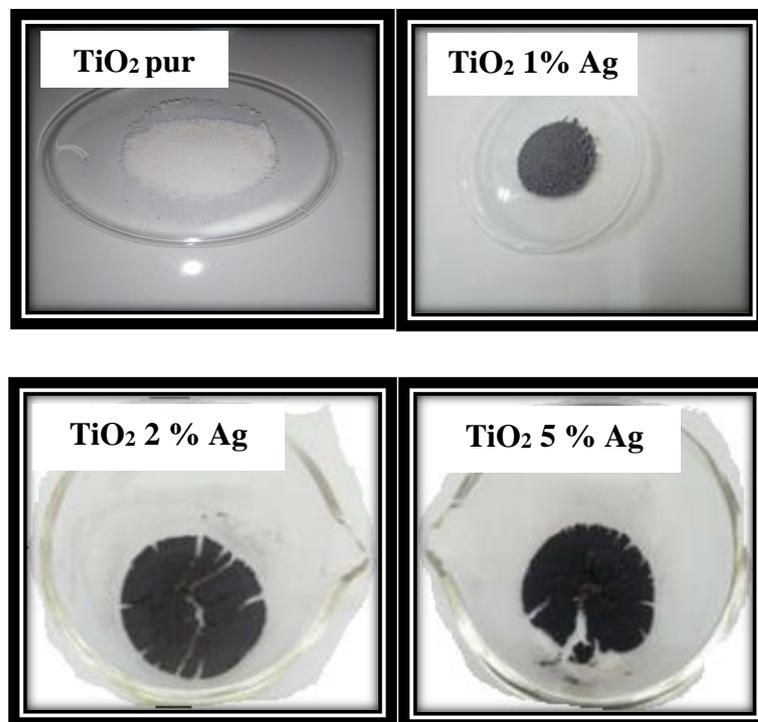
## **Résultat et discussions**

### III.1 INTRODUCTION

Dans cette partie, nous présentons les résultats issus de la caractérisation des matériaux;  $\text{TiO}_2$  portée à  $60^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2$  calciné à  $550^\circ\text{C}$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ; obtenus par le procédé sol-gel. Les différents échantillons préparés sont désignés par  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-}550$  où 550 exprime la température de calcination et  $\text{AgX-TiO}_2$ , X exprime la fraction molaire de Ag utilisée, X= 1, 2 ou 5%.

### III.2 Aspect de la poudre

Le seul paramètre pouvant donner une différence, à l'œil nu, est la couleur de la poudre. En ce qui concerne nos poudres on remarque (**Figure 3. 1**) que la couleur des poudres change en fonction de la concentration en Ag, elle passe du blanc pour le  $\text{TiO}_2$  pur au gris plus ou moins foncé pour le  $\text{TiO}_2$  dopé, donc il y a un assombrissement dès que la concentration en Ag prend des proportions plus grandes. Cette constatation peut trouver une explication dans le fait que l'argent pur est de couleur grisâtre, donc il influe sur la couleur blanchâtre de  $\text{TiO}_2$ , et donc plus la concentration en Ag augmente plus la couleur s'approche du noir. Ce résultat est très intéressant dans la mesure où le  $\text{TiO}_2$  noir est très convoité à cause de tendance à absorber dans le visible.



**Figure 3. 1: Aspect externe des poudres obtenues en fonction de la concentration d'Ag.**

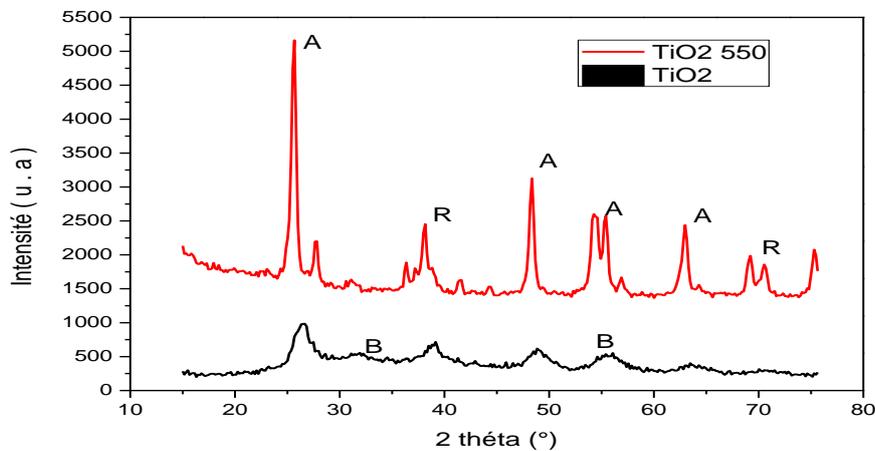
### III.3 La diffraction des rayons X

La caractérisation par DRX de nos poudres de  $\text{TiO}_2$  pur et dopées à l'argent avec comme concentrations respectives 1%, 2% et 5% nous a permis de déterminer leur structure d'une part et d'autre part d'estimer la taille des grains.

Rappelons que la transformation Anatase  $\rightarrow$  Rutile est irréversible [60].

Généralement la transformation de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  en phase rutile s'observe dans le domaine de température 600 -1000°C[61]. Très peu de travaux ont été rapportés sur la transition entre la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  et la phase rutile par voie sol-gel. D'après quelques auteurs la cristallisation de  $\text{TiO}_2$  commence dès 60°C, l'anatase se forme aux environs de 600°C, au-dessus de cette température il y a coexistence des deux phases (Anatase / Rutile), au dessus de 700 °C la poudre se transforme en rutile[62]. Certains auteurs comme J. Ovenstone et autres[63], ont montré que les premières cristallites de la phase rutile s'observent après calcination à 800 °C.

La figure 3.2 regroupe les diffractogrammes de rayons X de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ -550.

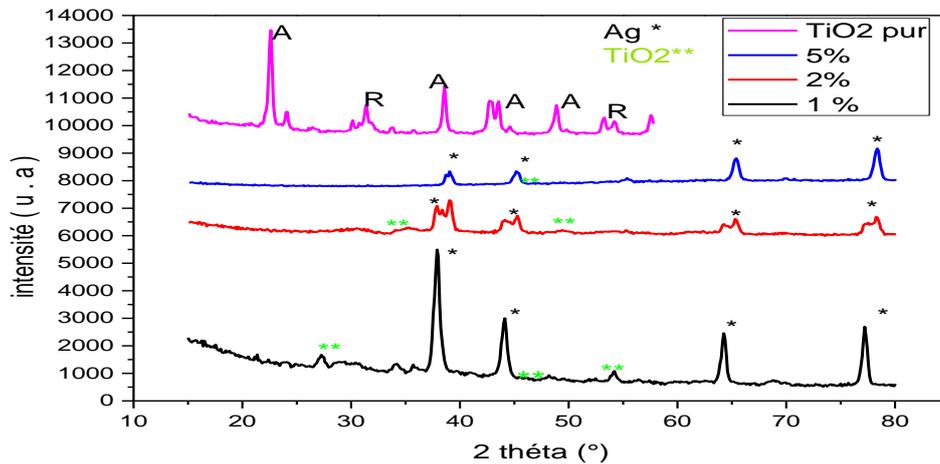


**Figure 3.2: Diffractogrammes de rayons X de de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ -550 (A= Anatase, R = Rutile, B = Brookite)**

Dans notre cas les diffractogrammes obtenus montrent que l'on est en présence des trois structures connues de  $\text{TiO}_2$ , en l'occurrence : l'anatase, rutile et la brookite. La diffraction des rayons X réalisée sur le  $\text{TiO}_2$  non calciné, permet d'identifier la phase brookite de

structure orthorhombique. Après calcination à 550 °C, le TiO<sub>2</sub> est essentiellement composé de l'anatase et de la rutile.

**La figure 3. 3** regroupe les diffractogrammes de rayons X de TiO<sub>2</sub> dopés avec différents pourcentages molaires de l'argent.



**Figure 3. 2 : Diffractogrammes de rayons X de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> traitée à différents pourcentages molaires de Ag.**

**La figure 3. 3** montre la présence des raies caractéristiques de l'argent et des phases cristalline anatase et rutile de TiO<sub>2</sub>. Lorsque la proportion de Ag augmente, il y a déplacement des raies vers les grands angles, ce qui signifie que l'introduction de Ag dans la matrice de TiO<sub>2</sub> induit une déformation dans la maille cristalline.

En ce qui concerne la cristallinité, on a enregistré une légère diminution dans l'intensité des pics des poudres dopées avec 2% et 5%, ce qui indique que celles-ci présentent une qualité cristalline moins bonne que celle de TiO<sub>2</sub> pur et dopé avec 1% Ag.

### **III. 3. 1 Détermination de la taille des cristallites**

Les valeurs de la taille des grains calculée à partir de l'équation de Scherrer sont regroupées dans le **Tableau 3. 1**.

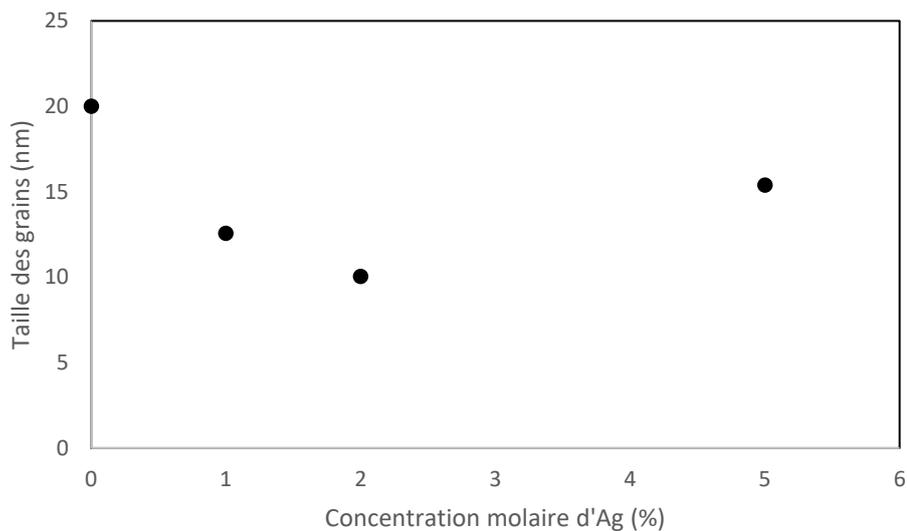
**Tableau 3. 1: Valeurs des tailles des cristallites (nm) de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> traitée à différents pourcentages molaires d'Ag.**

Echantillons	Phases	2 théta °	Intensite	FWHM(°)	D (nm)	D moyenne
TiO <sub>2</sub>	Orthorombique	26,38187	1095,785	1,81446	4,496974	2,252764
		30,29334	2366,984	8,85995	0,928922	
		39,36848	1880,026	6,33246	1,332395	
TiO <sub>2</sub> -550	Tétragonale	25,61894	2802,659	0,48149	16,99922	19,99445
		48,32953	1420,819	0,50451	27,77326	
		62,97077	750,5962	0,52354	15,21086	
Ag /TiO <sub>2</sub>	1%	37,89457	4598,748	0,60679	13,09232	12,57543
		44,08347	2504,161	0,65881	12,05854	
		77,222	1911,912	0,53037		
Ag /TiO <sub>2</sub>	2%	38,94764	2144,431	0,78666	10,71152	10,0419
		45,09727	1390,685	0,98242	8,755791	
		65,18668	822,4535	0,88468	10,65838	
Ag /TiO <sub>2</sub>	5%	65,26272	790,8328	0,56811	16,60464	15,38431
		65,2609	1236,921	0,76102	12,39542	
		78,22298	1191,926	0,5969	17,15286	

De manière générale, il faut bien noter que les poudres obtenues sont toutes de tailles nanométriques.

**La figure 3. 4** représente l'influence de la concentration en Ag sur la taille des cristallites.

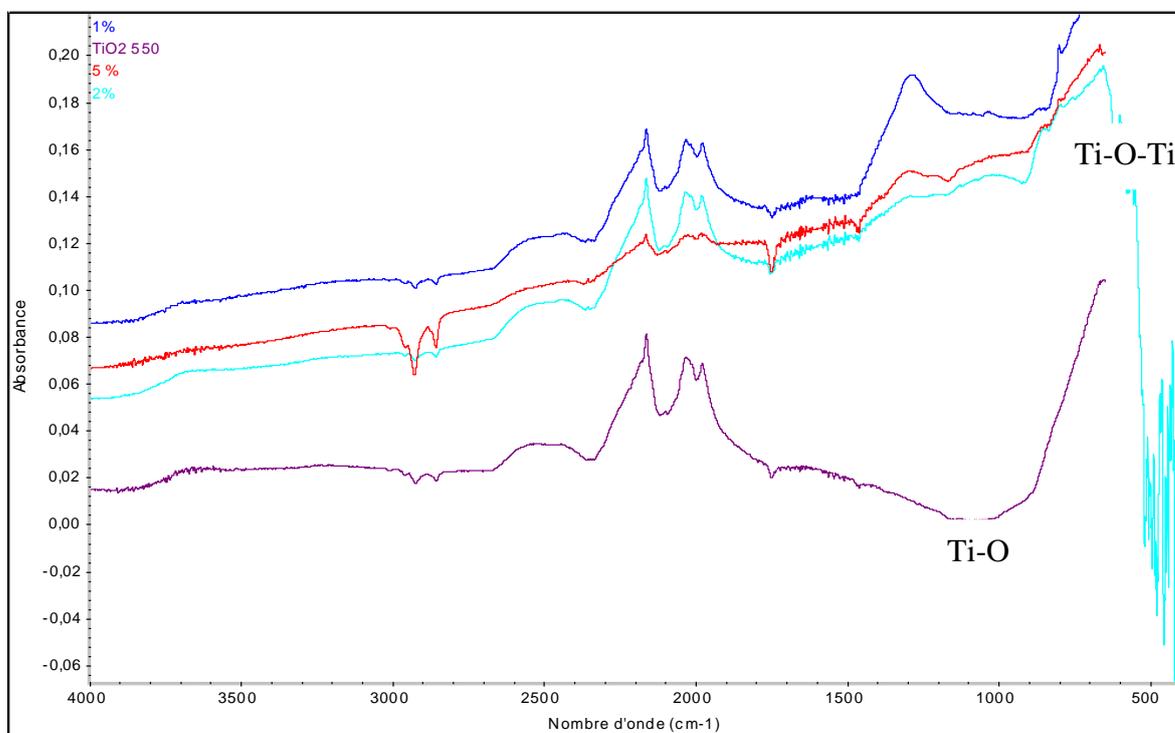
Nous constatons globalement une diminution de la taille des grains puis une augmentation pour la concentration 5 %. L'explication que nous proposons à cet effet est basée sur le fait bien connu [63] que pour les concentrations élevées d'Ag on assiste au passage de la structure anatase à la structure rutile, ce qui peut influencer sur la taille des cristallites. Cependant nos spectres ne montrent pas beaucoup de pics liés à la structure rutile, ceci peut trouver une explication dans le fait qu'on est peut-être au début de la transformation, raison pour laquelle l'intensité des pics est très faible et n'est donc pas décelable.



**Figure 3. 3 : Influence de la concentration du dopant sur la taille des cristallites**

### III. 3. 2 Analyse par FTIR:

Les spectres d'infrarouge obtenues pour différents échantillons ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus sol-gel et de voir les changements qui peuvent intervenir en fonction du pourcentage de l'Ag.



**Figure 3. 4: Spectres FTIR des nanopoudres de TiO<sub>2</sub> pur et dopé Ag**

En plus de la bande lié à  $\text{TiO}_2$ , donné par la liaison Ti-O-Ti les spectres indiquent l'apparition de vibrations liées à des molécules classiques (vers les 2300) avec une intensité des bandes presque la même pour tous les échantillons.

Il est cependant important de signaler le fait qu'on n'a pas décelé de liaisons faisant intervenir l'Ag, ce qui indique que cet élément n'introduit aucune phase nouvelle dont il est la source [45].

## **Conclusion générale et perspectives**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif l'élaboration de nano-poudres de  $\text{TiO}_2$  pur et dopé par l'argent, préparées par le procédé sol-gel, en vue de leur application dans la dépollution de l'eau chargée en polluants organiques.

Nous avons choisi d'étudier cet oxyde pour l'intérêt qu'il peut apporter dans le domaine de la photocatalyse, grâce à sa grande inertie chimique, à sa stabilité et sa résistance mécanique.

L'Ag a été utilisé dans le but d'augmenter la performance de  $\text{TiO}_2$ , et déplacer son activité vers le domaine du visible.

Deux techniques d'analyse : la Diffraction de RX et la spectroscopie Infrarouge, ont été utilisées afin d'étudier la caractérisation de nos matériaux obtenus.

La première constatation faite est liée à la couleur des poudres qui passe du blanc pour le  $\text{TiO}_2$  pur au gris plus ou moins foncé pour le  $\text{TiO}_2$  dopé, résultat très important puisque le  $\text{TiO}_2$  noir est très intéressant à cause de sa capacité à absorber dans le visible.

L'étude par DRX des poudres de  $\text{TiO}_2$  pur montre la coexistence des deux phases anatase et rutile. La phase prépondérante est l'anatase.

Après dopage à l'argent il y a coexistence des phases anatase et rutile de  $\text{TiO}_2$  et des raies caractéristiques de l'argent.

Les matériaux obtenus sont toutes de tailles nanométriques. Elle varie entre 9 nm et 15 nm, Nous constatons une diminution de la taille des grains jusqu'à 2 % en Ag puis une augmentation pour la concentration de 5 %. Cette augmentation trouve son explication dans une probable transformation anatase-rutile.

La spectroscopie Infrarouge, a permis de mettre en évidence toutes les liaisons chimiques qui existent dans les nano-poudres de  $\text{TiO}_2$  pures et dopées par l'argent, l'absence de bandes à l'argent, confirme que celui-ci ne contribue pas à la formation de phase le faisant intervenir.

A la suite de ce travail, différentes perspectives s'ouvrent à nous :

- D'un point de vue analyse :

Mettre en œuvre des techniques complémentaires pour caractériser les nanocomposites d'Ag- $\text{TiO}_2$  synthétisés.

- ✓ La Microscopie électronique à balayage (MEB).

- ✓ Mesure de tailles de particules.
- ✓ RMN pour juger de la formation de liaisons Ag-Ti si chimisorption

➤ D'un point de vue procédés :

La dégradation photocatalytique de polluant organiques sous lumière visible en présence des poudres  $\text{TiO}_2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  sera réalisée

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1]Mehadjebi, Sara. "La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseurCuSO4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques." (2015).
- [2] Sayah, Imane. "*Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.*" Diss. Belfort-Montbéliard, (2014).
- [3] Kelly, Anthony, ed. *Concise encyclopedia of composite materials*. Elsevier, (2012)
- [4] Callister, William D. "*Materials science and engineering an introduction*". John Wiley, (2007).
- [5] Sanchez, Clément, and François Ribot. "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry." *New Journal of Chemistry* 18.10 (1994): 1007-1047.
- [6] Déniel-Babin, Maureen. *Spectroscopies infrarouge et Raman de microalgues: "étude des interactions avec des micro et nanoparticules"*. Diss. Le Mans, (2020).
- [7] BOUAFIA, Khadra. *Etude du comportement physique des nanostructures pour les matériaux graduée (FGM)*. Diss. (2017)
- [8] **Rabie, AMRAOUI.**"*Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane*". guelma ,( 2019)
- [9]**C. Sarantopoulos.**"*Institut National Polytechnique de Toulouse* ": Thèse de doctorat, (2007).
- [10]Berger, H., H. Tang, and F. Lévy. "Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> anatase single crystals." *Journal of crystal growth* 130.1-2 (1993): 108-112.
- [11] Tang, H., et al. "Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films." *Journal of applied physics* 75.4 (1994): 2042-2047.
- [12] **Bokhimi,X.,,et al** "*International Journal of Hydrogen Energy*",,. Pedraza, . (2001): 26-1279.

- [13] Marucco, Jean-Francis, et al. "Thermodynamic properties of titanium dioxide, niobium dioxide and their solid solutions at high temperature." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46.6 (1985): 709-717.
- [14] Göpel, W., et al. "Surface defects of TiO<sub>2</sub> (110): a combined XPS, XAES and ELS study." *Surface science* 139.2-3 (1984): 333-346.
- [15] West, Robert C., and Melvin J. Astle. "CRC handbook of chemistry and physics." *CRC Process, Boca Raton, Fl, 1987, p. D-71* (1979).
- [16] Lin, L. B., S. D. Mo, and D. L. Lin. "Electronic structure of rutile (TiO<sub>2</sub>)." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54.8 (1993): 907-912.
- [17] Dehdouh, Heider. "*Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration*". Diss. Université de Constantine 1, (2009).
- [18] Pradhan, M. P., and J. B. Joshi. "Absorption of NO<sub>x</sub> gases in aqueous NaOH solutions: selectivity and optimization." *AIChE journal* 45.1 (1999): 38-50.
- [19] Pere Rocai Cabarrocas. *Thèse de Doctorat*. Paris VII : ( 1988).
- [20] Zhang, Hengzhong, and Jillian F. Banfield. "Polymorphic transformations and particle coarsening in nanocrystalline titania ceramic powders and membranes." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.18 (2007): 6621-6629.
- [21] Zhang, Hengzhong, and Jillian F. Banfield. "Aggregation, coarsening, and phase transformation in ZnS nanoparticles studied by molecular dynamics simulations." *Nano Letters* 4.4 (2004): 713-718.
- [22] J. F. B. Amy A. Gribb *Am. Mineral.* (1997): 717.
- [23] J. F. B. Amy A. Gribb *Am. Mineral*, ..(1997): 82- 717.
- [24] S, AMAIRIA. "*étude des propriétés de Tio,Nio,O*". guelma . (2018).
- [25] Simon, Pardis. *Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique*. Diss. Paris 11, (2011).
- [26] E. Shojaee, M. Abbasnejad, M. Saeedian, and M. Mohammadizadeh *Physical Review B*, 17.5(2011): 1-10.
- [27] AMRAOUI, Rabie. *Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium*. Diss. (2019).

- [28] Wang, Yihui. "Characterization of Antimicrobial Compounds Secreted by *Burkholderia thailandensis* Outer Membrane Vesicles". Diss. Tulane University, Graduate Program in Biomedical Sciences, (2019).
- [29] Sheng, Yonggang, et al. "Hydrothermal Preparation of Visible-Light-Driven N-Br-Codoped Photocatalysts." *International Journal of Photoenergy* (2008).
- [30] Enríquez, Juan Manuel Hernández, et al. "Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Pt/TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Applied in n-Hexane Isomerization." *Open Journal of Metal* (2013).
- [31] Katsumata, Ken-ichi, Nobuhiro Matsushita, and Kiyoshi Okada. "Preparation of TiO<sub>2</sub>-fullerene composites and their photocatalytic activity under visible light." *International Journal of Photoenergy* (2012).
- [32] Takeuchi, Masato, et al. "Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst." *Catalysis Letters* 67.2-4 (2000): 135-137.
- [33] Wang, Yanqin, et al. "Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrodes." *Thin Solid Films* 349.1-2 (1999): 120-125.
- [34] Bessekhoud, Y., et al. "Effect of alkaline-doped TiO<sub>2</sub> on photocatalytic efficiency." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167.1 (2004): 49-57.
- [35] Li, F. B., X. Z. Li, and M. F. Hou. "Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension for odor control." *Applied catalysis B: environmental* 48.3 (2004): 185-194.
- [36] Umebayashi, Tsutomu, et al. "Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63.10 (2002): 1909-1920.
- [37] Li, W., et al. "Band gap tailoring of Nd<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles." *Applied Physics Letters* 83.20 (2003): 4143-4145.
- [38] Wang, Y., and D. J. Doren. "Electronic structures of V-doped anatase TiO<sub>2</sub>." *Solid State Communications* 136.3 (2005): 142-146.
- [39] Wang, Y., and D. J. Doren. "First-principles calculations on TiO<sub>2</sub> doped by N, Nd, and vacancy." *Solid State Communications* 136.3 (2005): 186-189.
- [40] Anpo, Masakazu, and Masato Takeuchi. "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation." *Journal of catalysis* 216.1-2 (2003): 505-516.
- [41] CHAKER, HANANE. *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO<sub>2</sub> mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*. Diss. (2016).

- [42] Seery, Michael K., et al. "Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189.2-3 (2007): 258-263.
- [43] Ilisz, István, and András Dombi. "Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution." *Applied Catalysis A: General* 180.1-2 (1999): 35-45.
- [44] K. KOTLHAO, F. M. MTUNZI, V. PAKADE, I. P. EJIDIKE, M. J. KLINK. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 3.7 - September( 2018): 835– 846.
- [45] S. Gazout, S. Djebabra, "Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO<sub>2</sub> pur et dopées par Ag préparées par Sol-Gel". Oum el Bouaghi (2018) : Mémoire de Master .
- [46] T. Sugimoto. "Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel–sol method 4. Shape control," *Journal of Colloid and Interface Science* 1( 2003): 53-61.
- [47] Miao, Lei, et al. "Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO<sub>2</sub> nanorods by a heating-sol–gel template process." *Journal of crystal growth* 264.1-3 (2004): 246-252.
- [48] Lin, Y., et al. "Fabrication and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays made by sol–gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes." *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.17 (2003): 2917.
- [49] G. Westin. *Chemical Communications, Universite Stockholm*. (1994).
- [50] Essadaoui, Mohamed. "Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique (IMIST)." *HEGEL* (2013).
- [51] K. ZANOUNE. *Thèse de Magister, Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de membranes composites à base d'oxyde de titane*, Université Hassiba Ben Bouali –Chlef,, (2011).
- [52] Bradley, D. C. "A structural theory for metal alkoxide polymers." *Nature* 182.4644 (1958): 1211-1214.
- [53] Yoldas, Bulent E. "Modification of polymer-gel structures." *Journal of Non-Crystalline Solids* 63.1-2 (1984): 145-154.
- [54] Gacoin, Thierry, Laurent Malier, and Jean-Pierre Boilot. "Sol–gel transition in CdS colloids." *Journal of Materials Chemistry* 7.6 (1997): 859-860.
- [55] Rabaste, Sebastien. *Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe*. Diss. Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.

- [56] Pandey, Manju, et al. "Role of Annealing Temperature on Morphology of Alumina Thin Film Prepared by Wet-Chemical Method." *Sensors & Transducers* 186.3 (2015): 173-176.
- [57] H. Dislich. "*processes and products*," s.l. : Sol-gel - science, Journal of Non-Crystalline Solids".
- [58] Agoudjil, N., and T. Benkacem. "Synthesis of porous titanium dioxide membranes." *Desalination* 206.1-3 (2007): 531-537.
- [59] Scherrer, P. "Nanoscience and the scherrer equation versus the scherrer-gottingen equation." *Nach. Ges. Wiss. Göttingen* 26.9 (1918): 98-100.
- [60] Ovenstone, James, and Kazumichi Yanagisawa. "Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination." *Chemistry of materials* 11.10 (1999): 2770-2774.
- [61] Shannon, E.D. et Pask, J.A. *Am.Ceram.Soc.*(1965):48-391.
- [62] L.Gomathi, G .M.Krishanaiah, *Chemistry* 121(1999)141-145.
- [63] Mogal, Sajid I., et al. "Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: influence of silver on structural, textural, and photocatalytic properties." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.14 (2014): 5749-5758.
- [64] CHAKER, HANANE. "*Synthèse et Modification post-synthétique de TiO<sub>2</sub> mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*". Diss. 2016.
- [65] Li, Mingguang, et al. "Physiologically based pharmacokinetic modeling of nanoparticles." *ACS nano* 4.11 (2010): 6303-6317.