

MA-540-154-2

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Université SAAD DAHLAB Blida



Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire

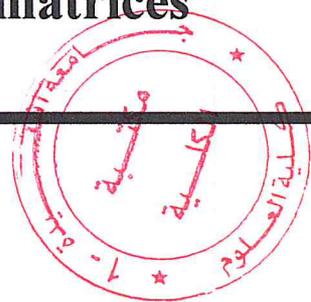
De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de master

Spécialité : Chimie appliquée

Présentée par : Bourouba Lamiset Belkacem Hadjer

Thème

Elaboration et caractérisation des nanoparticules et leur utilisation pour le dopage des matrices polymériques de PSU



Soutenu le 12/10/ 2017, devant le jury composé de :

Mr. Kars	Maitre de conférence	USD Blida 1	président
Mr. Hammani	Maitre de conférence	USD Blida 1	Examineur
Mme. Bessi	Maitre de conférence	USD Blida 1	promotrice

Blida, octobre 2017

Résumé

En raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux. Les nano-objets sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique.

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de TiO₂ et leur utilisation pour le dopage des matrices polymériques de polysulfone.

La première partie est consacrée à la synthèse de TiO₂ par le procédé sol-gel et avec des différents solvants (éthanol et méthanol) afin de retenir le produit adéquat. la poudre obtenue a été caractérisée par (FTIR) et DRX.

Par l'analyse de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) nous avons noté l'apparition des bandes de vibration de Ti-O dans le domaine de 430 cm^{-1} . Les spectres de DRX montrent que la phase cristalline de TiO₂ préparée dans les deux solvants est l'anatase, on a trouvé aussi que la taille moyenne des cristallites est de 16,35 nm pour le TiO₂ synthétisé dans l'éthanol et de 21,44 nm pour le TiO₂ synthétisé dans le méthanol.

La deuxième partie est réservée à l'élaboration des nanocomposites (PSU/TiO₂) à des différents pourcentages du dopant (1%, 5%, 7%, 10%, 20% et 30%). Diverses techniques de caractérisations ont été utilisées sur les films polymériques obtenus : l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF), la spectroscopie UV-Visible, Le microscope électronique à balayage et la mesure de résistivité à l'aide d'un micro-ohmmètre à quatre pointe. Les micrographes MEB permettrait de confirmer la bonne dispersion de TiO₂ dans la matrice polymère PSU. une amélioration de la conductivité électrique du PSU était détectée en se basant sur les résultats de la résistivité des films dopés par 20% et 30% de TiO₂.

Mots-clés : nanoparticules, nanocomposites, dioxyde de titane, polysulfone.

Abstract

Due to technological advances in the development and characterization of nanomaterials, nano-objects are increasingly being used in new applications and occupying an increasingly important place in our lives. They are the basis of a new scientific and technological revolution.

The objective of this work is the development and characterization of TiO₂ nanoparticles and their use for the doping of polysulfone polymer matrices.

The first part is devoted to the synthesis of TiO₂ by the sol-gel process and with different solvents (ethanol and methanol) in order to retain the adequate product. The powder obtained was characterized by (FTIR) and DRX.

By the analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) we noted the appearance of Ti-O vibration bands in the range of 430 cm^{-1} . The DRX spectra show that the crystalline phase of TiO₂ prepared in both solvents is anatase, it has also been found that the average grain size is 16.35 nm for TiO₂ synthesized in ethanol and 21,44 nm for the TiO₂ synthesized in methanol.

The second part is reserved for the preparation of the nanocomposites (PSU / TiO₂) at different percentages of the dopant (1%, 5%, 7%, 10%, 20% and 30%). Various characterization techniques have been used on the polymer films obtained: Fourier transform infrared (FTIR), UV-Visible spectroscopy, Scanning electron microscopy and resistivity measurement using a micro -ohmometer with four points. SEM micrographs would confirm the good dispersion of TiO₂ in the PSU polymer matrix. An improvement in the electrical conductivity of the PSU was detected, based on the resistivity results of the 20% and 30% TiO₂ doped films.

Keywords: nanoparticles, nanocomposites, titaniumdioxide, polysulfone.

ملخص

بسبب التقدم التكنولوجي في تطوير ووصف المركبات النانومترية. تستخدم جسيمات النانو على نحو متزايد في التطبيقات الجديدة وتحتل مكانا متزايدا الأهمية في حياتنا. إنها أساس ثورة علمية و تكنولوجية جديدة.

الهدف من هذا العمل هو تطوير ووصف الجسيمات النانومترية لثاني اكسيد التيتانيوم واستخدامها في اعداد المركبات النانومترية.

يخصص الجزء الأول في استخلاص ثاني اكسيد التيتانيوم بواسطة عملية سول-جيل ومع مختلف المذيبات (الإيثانول والميثانول) من أجل اختيار المنتج المنسب (ثاني اكسيد التيتانيوم). تم تحليل المسحوق المنتج Ti-O بواسطة الأشعة تحت الحمراء و انعكاسات اشعة اكس.

عن طريق تحليل الأشعة تحت الحمراء سجلنا ظهور ذبذبات مسؤولة عن الرابطة الكيميائية التي تمثل ثاني اكسيد التيتانيوم في المجال 430 cm^{-1} . اما التحليل عن طريق انعكاسات اشعة اكس اكدت ان المرحلة البلورية لثاني اكسيد التيتانيوم الذي تم اعداده في المذيبين هي اناتاس. و لقد وجدنا ايضا ان متوسط حجم البلورات هي 16,35 نانومتر من اجل ثاني اكسيد التيتانيوم المحلل في الايثانول و 21,44 نانومتر لثاني اكسيد التيتانيوم المحلل في الميثانول.

الجزء الثاني مخصص لإعداد المركبات النانومترية (ثاني اكسيد التيتانيوم/البولي سلفون) بنسب مختلفة (1%، 5%، 7%، 10%، 20% و 30%). وقد استخدمت تقنيات مختلفة لدراسة الشرائط البوليمرية التي تم الحصول عليها : الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية، المجهر الإلكتروني الماسح الضوئي و قياس المقاومة الكهربائية بواسطة الميكرو اوم متر . دراسة المورفولوجيا تؤكد احتواء البوليمر (بولي سلفون) على جسيمات ثاني اكسيد التيتانيوم. تحسين التوصيل الكهربائي للبولي سلفون تم الكشف عنه على أساس نتائج المقاومة الكهربائية للمركبات النانومترية ذات النسبة المئوية 20% و 30% لثاني اكسيد التيتانيوم.

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانومترية, المركبات النانومترية, ثاني اكسيد التيتانيوم , البولي سلفون.

Remerciement

Tout d'abord, on remercie Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous tenons à exprimer notre très sincère gratitude envers notre encadreur Madame **BESSI Assia**, pour la confiance qu'elle nous a témoignée, et pour sa qualité humaine, et pour le suivi ainsi que pour ses conseils.

Nous tenons également à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous adressons de chaleureux remerciements à nos enseignants et enseignantes du département de chimie pour leurs conseils avisés et leur écoute, qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail.

Nous remercions aussi les ingénieurs des laboratoires de chimie, Université de Saad Dahleb, Blida, pour leur aide afin de réaliser les analyses effectuées pendant notre travail.

On remercie également tous nos camarades surtout la promotion 2016/2017 (PCMDF) pour leur aide au cours de ces années, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Ce modeste travail est dédié à :

❖ *Nos très chers parents pour leurs sacrifices et aide moral.*

❖ *Nos adorables sœurs : Zahia, Ayed e Dina.*

❖ *Tous nos amis (es).*

❖ *Et à tous ceux qui nous sont chers.*

Mille mercis.

Table des matières

Résumé

Remerciement

Dédicaces

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Symboles

Abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....2

I.2. Les nanosciences et La nanotechnologie.....2

I.3. Les nanomatériaux.....2

I.4. Les nanoparticules3

I.4.1. Définition des nanoparticules.....3

I.4.2. Classification des nanoparticules.....4

I.4.3. Synthèse des nanoparticules.....4

I.4.4. Propriétés des nanoparticules.....6

I.4.5. Application des nanoparticules.....7

I.5. Les nanoparticules de Dioxyde de Titane.....8

I.5.1. Généralité sur le dioxyde de titane.....8

I.5.2. Les principaux types cristallographiques de TiO₂.....8

I.5.3. Les procédés d'élaboration de dioxyde de titane.....9

I.5.4. Les propriétés de TiO₂.....10

I.5.5. Les applications du TiO₂.....11

I.6. Les polymères12

I.7. Les polymères semi-conducteurs.....	12
I.8. Les polysulfones.....	12
I.8.1. Les structures chimiques des polysulfones	12
I.8.2. Les propriétés des PSU.....	13
I.8.3. Les utilisations des PSU.....	14
I.9. Les nanocomposites.....	14
I.9.1. Définition des nanocomposites.....	14
I.9.2. Les nanocomposites à base de polymères.....	15
I.9.3. Propriétés des nanocomposites	15
I.9.4. Applications des nanocomposites.....	16

Chapitre II : Méthodes de préparations et de caractérisations

II.1.Introduction.....	17
II.2.Procédé sol-gel.....	17
II.2.1.Introduction	17
II.2.2.Principe du procédé sol-gel.....	17
II.2.3.Avantages du procédé sol-gel.....	19
II.2.4.Domaines d'activité où le procédé sol-gel est applicable.....	19
II.3.Les techniques de caractérisation.....	20
II.3.1.La diffraction des rayons X (DRX)	20
II.3.1.1.Principe.....	20
II.3.1.2.Conditions d'analyse	21
II.3.2.Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT- IR)	22
II.3.2.1.Principe	22
II.3.2.2.Conditions d'analyse.....	22
II.3.3.Spectroscopie UV-Visible.....	22
II.3.3.1.Principe.....	22
II.3.3.2.Conditions d'analyse.....	23
II.3.4.mesure de résistivité.....	24

II.3.4.1.principe.....	24
II.3.4.2.Conditions d'analyse	24
II.3.5.Le microscope électronique à balayage (MEB)	25
II.3.5.1.principe.....	25
II.3.5.2.Conditions d'analyse.....	25

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

III.1.Introduction.....	27
III.2.Synthèse du TiO ₂ par la méthode sol-gel.....	27
III.2.1.Produits utilisés	27
III.2.2.Mode opératoire.....	27
III.3.Préparation des nanocomposites PSU/TiO ₂	29
III.3.1.Produits utilisés	29
III.3.2.Mode opératoire	30

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1.Introduction.....	32
IV.2.Analyse des spectres des rayons X (DRX)	32
IV.3.Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IRTF)	34
IV.4.analyse des spectres UV-Visible.....	36
IV.5.Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	37
IV.6 Mesure de la résistivité électrique.....	38
IV.7.Conclusion.....	40
Conclusion générale.....	41

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1: Classification des nanomatériaux.....	3
Figure I.2 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.	3
Figure I.3 : applications des nanoparticules dans divers domaines.....	7
Figure I.4: Structures cristallines des phases de l'anatase et rutile.	8
Figure I.5 : Structure du brookite.	9
Figure I.6 : Schéma de la préparation des nanoparticules de TiO ₂ par la méthode sol-gel...	10
Figure I.7: Composition d'un matériau composite.....	15
Figure II.1 : Représentation schématique des différentes étapes du procédé sol-gel.....	18
Figure II.2: Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.....	21
Figure II.3: DRX (Burker D2 Phaser).....	21
Figure II.4 : Spectromètre infrarouge à transformé de fourrier.....	22
Figure II.5 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.....	23
Figure II.6 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	23
Figure II.7 : schéma représentant la mesure de la résistivité par la méthode a 4 points.....	24
Figure II.8 : équipement utilisé pour la mesure de la résistivité.....	25
Figure II.9: photo du microscope électronique à balayage utilisé.....	26
Figure III.1 : la solution de TiO ₂ avant le séchage.	28
Figure III.2 : le TiO ₂ après le séchage.....	28
Figure III.3 : la poudre de TiO ₂ final.....	28
Figure III.4 : schéma représentant le protocole utilisé pour la préparation du nanocomposite PSU/TiO ₂ à 1%.....	30
Figure III.5 : Le PSU dissout dans le solvant.	31
Figure III.6 : la dissolution du TiO ₂ dans le PSU.	31
Figure III.7 : Le film de PSU/TiO ₂ fini.....	31
Figure IV.1 : spectre de diffraction des rayons X du TiO ₂ préparé dans l'éthanol.....	32
Figure IV.2 : image de la structure du TiO ₂ anatase.....	33
Figure IV.3 : spectre de diffraction des rayons X du TiO ₂ préparé dans le méthanol.....	34
Figure IV.4 : spectre infrarouge du TiO ₂ synthétisé.....	34
Figure IV.5: spectre infrarouge du polysulfone.....	35
Figure IV.6 : spectre infrarouge du nanocomposite PSU/TiO ₂	36
Figure IV.7 : spectre UV-Visible du polysulfone pur et nanocomposite PSU/TiO ₂ à 30%	37

Figure IV.8: Micrographies MEB d'un nanocomposite PSU/TiO₂ chargé : a) 10% et b) 20% en poids de TiO₂.....38

Figure IV.9 : résistivité de quelques polymères et composites.....39

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Données techniques de Burker D2 Phaser.21.....

Tableau III.1 : produits utilisés dans la synthèse du dioxyde de titane.....27

Tableau III.2 : les masses finales du TiO₂ synthétisé avec les différents solvants.....29

Tableau III.3 : produits utilisés dans la préparation des nanocomposites.....29

Tableau III.4 : Les nanocomposites préparés avec différents teneurs de TiO₂ dans le solvant.....31

Tableau IV.1 : tableau récapitulatif de différentes tailles de la poudre de TiO₂ préparé dans l'éthanol.....33

Tableau IV.2: tableau récapitulatif des différentes résistivités des deux films nanocomposite 20 et 30% de TiO₂.....38

Symboles

Nm : nanomètre

μm : micromètre

eV : électronvolt

m^2 : mètre carré

Kbar : kilo bar

$^{\circ}\text{C}$: degré Celsius

d : distance interréticulaire

θ : l'angle d'incidence des rayons X

λ : la longueur d'onde

mg : milligramme

E : énergie

ν : fréquence

h : constante de Planck

J : joule

s : seconde

C : la vitesse

Cm : centimètre

ρ : la résistivité

V : la chute de tension entre les sondes de mesure de tension

A : la surface perpendiculaire au passage du courant

I : le courant circulant dans l'échantillon

L : la distance entre les sondes de mesure de tension

mol : mole

ml : millilitre

min : minute

mPa.s : milli pascale

Ωm : ohm mètre

A : ampère

Abréviations

NP : Nanoparticules

TiO₂ : Dioxyde de Titane

TiTIP : isopropoxyde de titane

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

UV: ultra-violet

ZnO : Oxyde de Zinc.

PSU : polysulfone

CEA : Le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

KBr : Bromure de potassium

pH : Potentiel hydrogène

Meb : Microscope électronique à balayage

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]. Si ces derniers sont à l'échelle nanométrique on parle dans ce cas des nanocomposites.

Les nanotechnologies et les nanoparticules sont considérées comme l'objet de la prochaine révolution industrielle. Les nanomatériaux démontrent souvent des propriétés caractéristiques telles une force extraordinaire, des propriétés électriques, physiques ou chimiques insoupçonnées et totalement différentes de celles des mêmes produits ayant des dimensions plus importantes [2].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur très utile et il présente des caractéristiques uniques Tels que les coûts bas, la manipulation facile, la non-toxicité et la résistance à l'érosion photochimique et chimique [3]. Les nanomatériaux de dioxyde de titane (TiO_2) sont utilisés dans une large Gamme d'applications telles que la (photo) catalyse, les séparations, les dispositifs de détection, les peintures. Les propriétés de nanoparticules de TiO_2 sont fonction de la structure cristalline, la taille et la morphologie des nanoparticules [4].

C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés à élaborer des nanocomposites à base de polysulfone dopés par le TiO_2 , pour avoir un film semi-conducteur. Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous développerons une étude bibliographique détaillée sur les nano particules et plus précisément sur leurs propriétés très importantes, sur le dioxyde de titane (structures, synthèse, applications et ses propriétés semi-conductrices) ainsi que les nanocomposites à base de polymère et leurs diverses applications et le polysulfone et ses utilisations dans différents domaines.

Dans le second chapitre, nous procéderons à une revue détaillée de la méthode sol-gel pour la synthèse du dioxyde de titane, ainsi que les différentes techniques de caractérisation qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR), la spectroscopie UV-Visible et la méthode des quatre pointes.

Le troisième chapitre est réservé à la partie expérimentale, pour la synthèse du TiO_2 par la méthode sol-gel et pour la préparation des nanocomposites PSU/ TiO_2 avec différents pourcentages du dopant.

Dans le quatrième chapitre, nous exposons et discutons en détail les résultats expérimentaux obtenus et à leurs interprétations.

Enfin, on termine ce manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I.1. Introduction

Le développement de nanoparticules et de nanotechnologies représente un des domaines de recherche actuellement les plus actifs à travers le monde. La nanotechnologie s'intéresse à la création ou à la manipulation de particules et de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique, normalement de moins de 100 nm. Les nanoparticules peuvent être produites par une série de procédés biologiques, chimiques ou physiques dont plusieurs sont connus depuis longtemps et d'autres utilisent de nouvelles technologies. [2]

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique des plastiques [5].

I.2. Les nanosciences et la nanotechnologie

La nanoscience est l'étude des phénomènes et de la manipulation des matériaux à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent de façon significative de celles à des échelles plus grandes. La nanotechnologie est la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique.

Actuellement, au premier stade de l'innovation, elles suscitent de fortes attentes pour de nouvelles applications dans les domaines de l'électronique, l'énergie, la médecine ou la défense.

L'un des fondateurs de la nanotechnologie est le physicien Richard Feynman, prix Nobel de physique en 1965. [6]

I.3. Les nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. [7]

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux (figure I.1) :

1. Les nano-objets 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.
2. Les matériaux nanostructurés sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

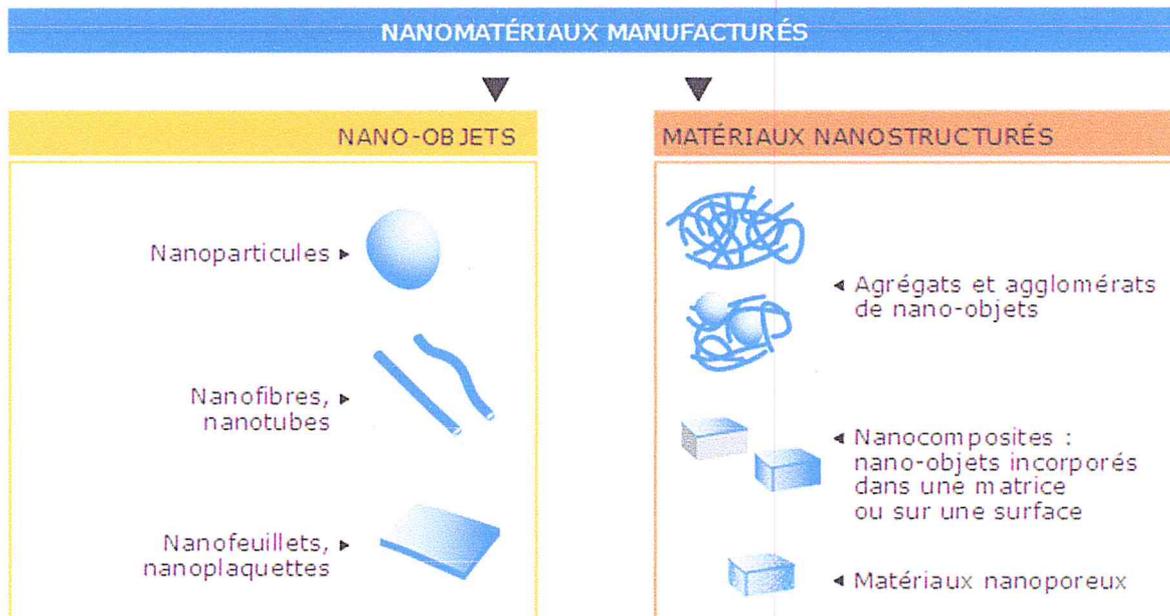


Figure I.1: Classification des nanomatériaux [8].

I.4. Les nanoparticules

I.4.1. Définition des nanoparticules

Les particules ayant un diamètre inférieur à la dimension micron : en règle générale, inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ (100 nm). Une définition plus rigoureuse de nanoparticule ne considère que les particules dont les propriétés dépendent directement de leur taille. Les exemples sont, optiques, électriques ou magnétiques. Par conséquent, dans de nombreux cas, la dernière définition limite les nanoparticules à des particules de taille inférieure à 100 nm . [9]

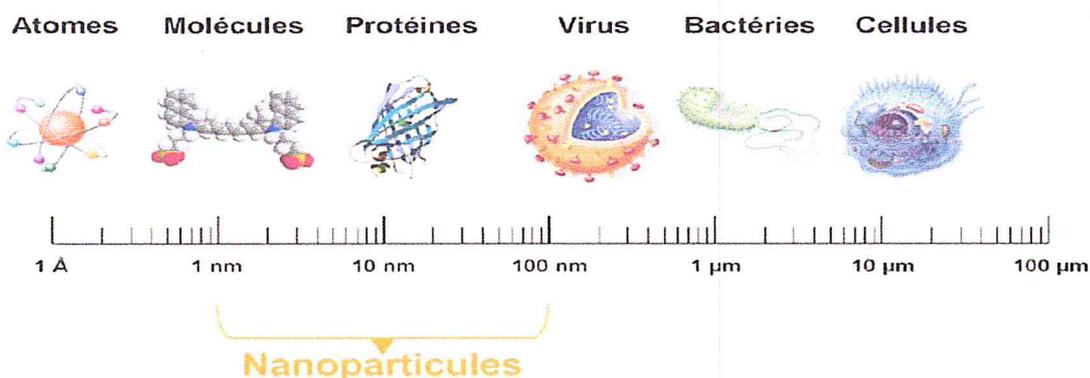


Figure I.2 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques. [10]

I.4.2. Classification des nanoparticules

On peut classer les nanoparticules selon le nombre de leurs dimensions nanométriques.

Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

Dans cette catégorie, on retrouve un grand nombre de nanoparticules, tels que les agrégats d'atomes, les nanoparticules métalliques, amorphes ou cristallines (or, platine, argent, cuivre, cobalt, fer, etc.), les fullerènes (variété allotropique sphérique ou pseudo-sphérique du carbone), les nanoparticules isométriques dérivées d'oxydes, de sulfures, de séléniures, de nitrures, de carbures...telles que, par exemple, les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), de sulfure ou de séléniure de cadmium (CdS et CdSe). Un effet de renfort mécanique n'est généralement pas recherché, mais plutôt le bénéfice des propriétés particulières (optique, conductrice, magnétique, etc.) lorsque ces nanoparticules sont dispersées dans un matériau organique dont on peut facilement déterminer la forme.

Nanoparticules à deux dimensions nanométriques

Lorsque deux des dimensions de la nanoparticule sont de l'ordre de quelques nanomètres, la troisième étant beaucoup plus grande, les objets sont creux (nanotubes) ou pleins (nanofils, nanowhiskers).

Nanoparticules à une dimension nanométrique

Lorsque la nanoparticule ne présente plus qu'une seule dimension nanométrique, les deux autres dimensions étant de plus de 100nm, la géométrie de cette particule s'apparente à un feuillet (nanofeuillet). La plupart de ces nanofeuillets sont caractérisés par la présence de charges positives ou négatives localisées en surface. [1]

I.4.3. Synthèse des nanoparticules

Les NP peuvent être synthétisées selon différentes approches : essentiellement par la méthode ascendante ou la méthode descendante. Par l'approche ascendante (bottom-up), les NP sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Dans l'approche descendante (topdown), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée, jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les principaux procédés de synthèse des NP sont : les procédés chimiques, les procédés physiques et les procédés mécaniques.

- **Principaux procédés chimiques**

- Les réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.);
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes);
- les réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes);
- Les techniques sol-gel (la plupart des oxydes);

- Les fluides super-critiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures);
- Les réactions par coprécipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques);
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons);
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électrofilage (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons). [11]

- **Principaux procédés physiques**

- L'évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive (Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd, Pt, oxydes);
- La pyrolyse au laser (Si, SiC, SiCN, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, oxydes métalliques, etc.);
- La synthèse au plasma ou des méthodes à arc électrique (oxydes métalliques);
- La combustion à la flamme (oxydes métalliques);
- Le fluide supercritique sans réaction chimique (matériaux pour la vectorisation de principes actifs);
- Les micro-ondes (Ni, Ag);
- L'irradiation ionique ou électronique (production de nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice);
- Le recuit à basse température (alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments à base d'Al, de Zr et de Fe.);
- Le plasma thermique (des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des siliciures (MoSi₂), des oxydes dopés (TiO₂) ou complexes (HA, YIG, pérovskites);
- Le dépôt physique en phase vapeur (des dépôts de TiN, CrN, (Ti, Al) N, notamment).

- **Principaux procédés mécaniques**

- Les procédés de mécanosynthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres (tous les types de matériaux (céramiques, métaux, oxydes métalliques, polymères, semi-conducteurs));
- La consolidation et la densification;
- La forte déformation par torsion, laminage ou friction (oxydes métalliques). [11]

I.4.4. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent avoir des propriétés physiques et chimiques très différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle macroscopique :

➤ Propriétés physiques

Les nanoparticules possèdent des propriétés physiques communes qui découlent notamment de leur dimension. Lorsque la taille diminue, la surface spécifique augmente, le nombre d'atomes en surface devenant plus important. Cela a pour conséquence une modification des propriétés optiques, électriques, magnétiques, physiques (abaissement de la température de fusion), catalytiques (réactivité accrue) du matériau sous forme nano-particulaire par comparaison au même matériau à l'échelle microscopique. [12]

➤ Propriétés chimiques

Par rapport à un matériau massif macroscopique, la réduction de la taille pourrait rendre la surface d'une nanoparticule thermodynamiquement instable en raison de la haute énergie de surface. Ainsi, les propriétés physicochimiques particulières des NPs changent non seulement la structure de la surface et sa forme mais aussi sa réactivité chimique.

➤ Réactivité catalytique

Les NPs sont largement utilisées dans les différents domaines du traitement chimique à cause de cette réactivité de surface très élevée. Elles peuvent catalyser plusieurs types de réactions telles que l'hydrogénation, l'oxydation et les réactions de couplage croisé.

➤ Propriétés photocatalytiques

Lorsque les NPs semi-conducteurs, telles que le TiO₂, sont irradiées par une lumière d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, il y a une transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en créant un trou dans la bande de valence. Ainsi, le TiO₂ est largement utilisé dans les différents procédés de traitement environnementaux (dépollution d'eau) à cause de sa bande interdite relativement large (3 eV) situé dans le domaine de la lumière UV.

➤ Adsorption

Les NPs sont caractérisées par leur grande réactivité qui est liée à leur taille. D'une manière générale, lorsque la taille d'une particule sphérique diminue, le rapport surface/volume (S/V) augmente. Cela signifie que pour un volume ou une masse donnée m , la surface spécifique ($m^2 g^{-1}$) est plus importante lorsque la granulométrie des particules est plus petite. [13]

➤ Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanoparticules s'avèrent également très intéressantes. De par leurs dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), elles réduisent l'absorption de la lumière modifiant ainsi les propriétés optiques de certains matériaux. Sous forme de fine couche, elles apparaissent comme transparentes. Certaines

nanoparticules comme les oxydes métalliques (ZnO, TiO₂) de diamètre compris entre 30 et 80 nm sont ainsi utilisées en tant que filtres solaires grâce à leur capacité d'absorption des rayonnements ultra-violet tout en restant transparentes à l'œil nu. Ces propriétés sont à l'origine de leurs nombreuses applications en dermo-cosmétique

➤ **Propriétés mécaniques**

Les nanoparticules possèdent des propriétés mécaniques intéressantes qui peuvent se traduire par un phénomène de « superplasticité ». Elles permettent ainsi d'améliorer la résistance de matériaux composites sans compromettre leur ductilité, c'est-à-dire leur capacité à se déformer facilement. [12]

I.4.5. Applications des nanoparticules

Les propriétés uniques des nanomatériaux encouragent la conviction qu'ils peuvent être appliqués à un large éventail de domaines, à partir des applications médicales jusqu'aux sciences de l'environnement. [14]

La figure I.3 ci-dessous présente quelques applications des nanoparticules dans différents domaines.

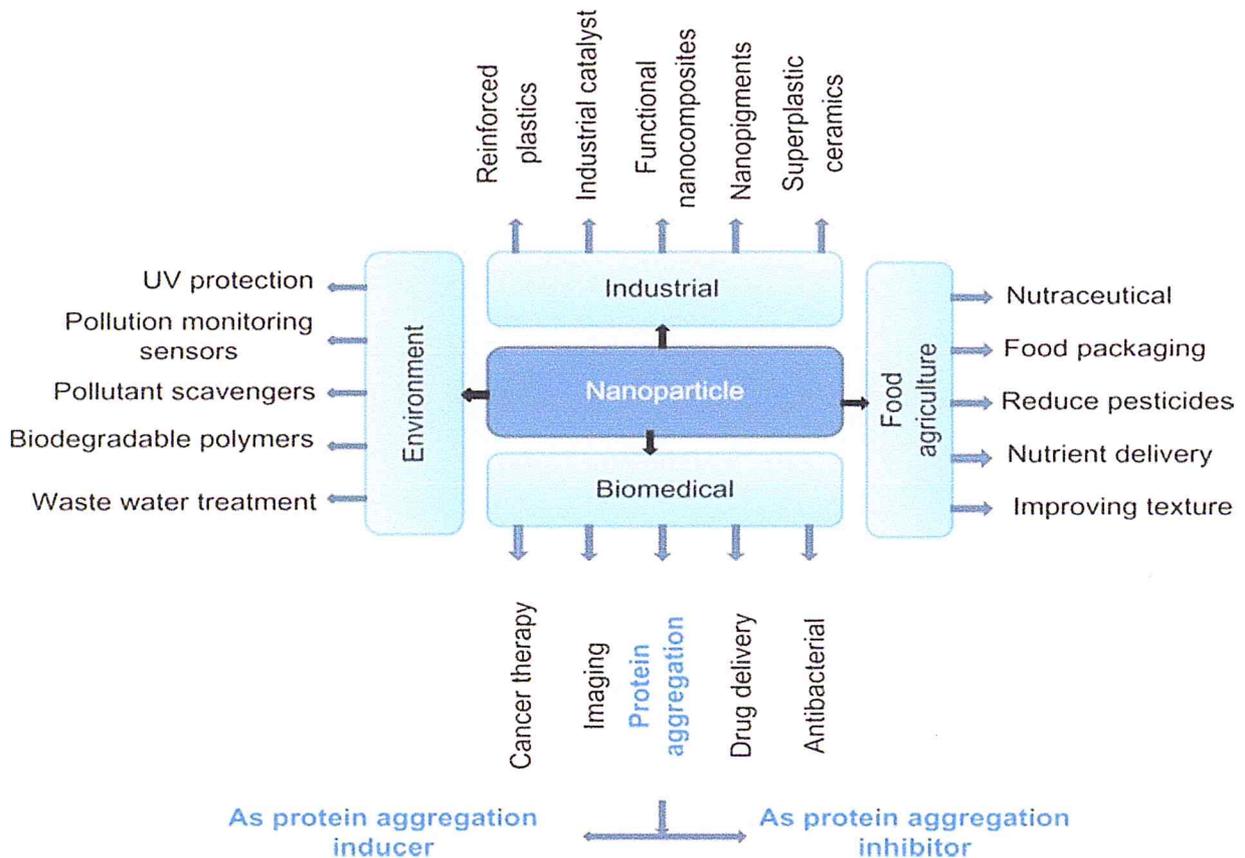


Figure I.3 : applications des nanoparticules dans divers domaines.[15]

I.5. Les nanoparticules de Dioxyde de Titane

I.5.1 Généralité

Les nanomatériaux de dioxyde de titane (TiO_2) sont utilisés dans une large gamme d'applications telles que La photocatalyse, la séparation, Dispositifs de détection, pigments, et Les cellules solaires à colorant. Les propriétés matérielles de nanoparticules de TiO_2 sont fonction de la structure cristalline, la taille et la morphologie des nanoparticules et, par conséquent, sont fortement dépendants de la méthode de synthèse. TiO_2 existe en trois phases principales : l'anatase brookite, et le rutile. [4]

I.5.2. Les principaux types cristallographiques de TiO_2

TiO_2 appartient à la famille des oxydes de métaux de transition. Il y a quatre communément connu sous les polymorphes de TiO_2 trouvés dans la nature : anatase (tétragonal), brookite (système orthorhombique), rutile (tétragonale), et TiO_2 (B) (monoclinique).

-Rutile: Le rutile TiO_2 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 TiO_2 (II) devient la phase thermodynamiquement favorable.

-Anatase : TiO_2 Anatase a également une structure tétragonale mais la distorsion de l'octaèdre de TiO_6 est légèrement plus grande pour la phase anatase.

-Brookite : 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. [16]

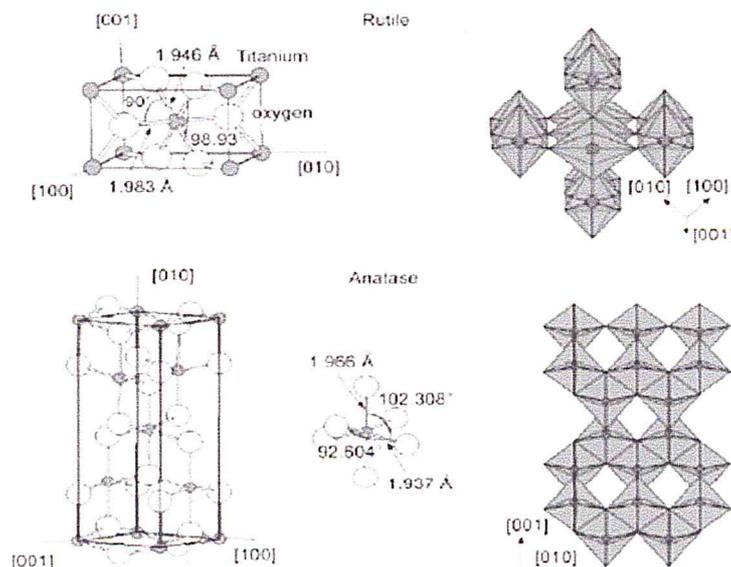


Figure I.4: Structures cristallines des phases de l'anatase et rutile. [16]

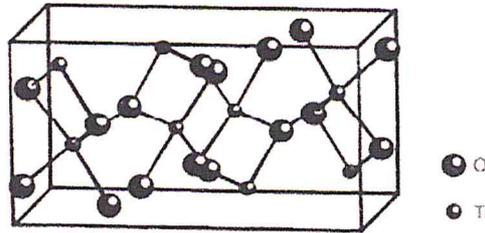


Figure I.5 : Structure du brookite. [16]

I.5.3. Les procédés d'élaboration de dioxyde de titane

Industriellement, le dioxyde de titane pur est essentiellement obtenu à partir des deux procédés suivants :

« Procédé au sulfate » : attaque à chaud de l'ilménite par l'acide sulfurique conduisant à la forme anatase du dioxyde de titane.

« Procédé au chlore » : carbochloration du rutile conduisant à la formation du tétrachlorure de titane puis traitement à l'oxygène à 1 400 °C conduisant à la forme rutile du dioxyde de titane.

Ces procédés permettent d'obtenir du « dioxyde de titane fin », sous forme micrométrique (0,1- 0,4 μm), utilisé principalement comme pigment (une très faible quantité de nanoparticules peut être présente dans le grade fin).

Le « dioxyde de titane ultra-fin » (< 100 nm) est, quant à lui, obtenu sous les formes cristallines rutile ou anatase par les procédés suivants :

1. Procédé chimique : synthèse sol-gel. [17]

La méthode sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique. Il comprend quatre étapes : hydrolyse, polycondensation, le séchage et la décomposition thermique.

La calcination à haute température est nécessaire pour décomposer les précurseurs organiques. Le schéma du processus de préparation a été montré dans la figure I.6 suivante :

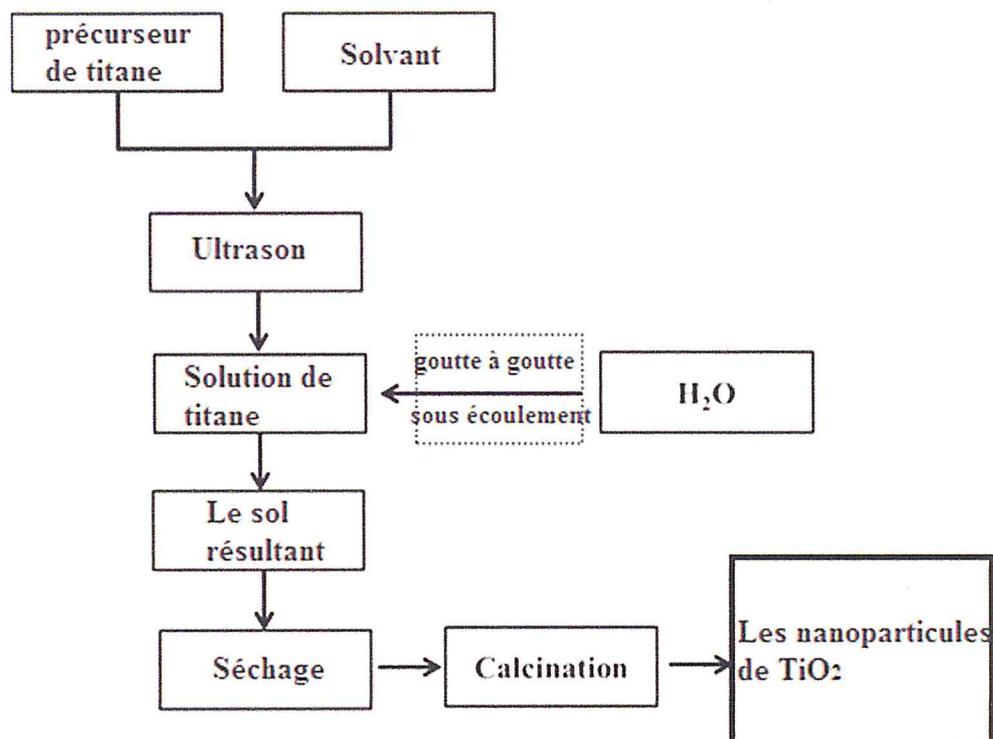


Figure I.6 : Schéma de la préparation des nanoparticules de TiO₂ par la méthode sol-gel [18].

2. Procédé physique : pyrolyse au laser du tétraisopropoxyde de titane.
3. Procédé mécanique : calcination de gel d'acide métatitanique (TiO(OH)) puis broyage haute énergie. [17]

I.5.4. Les propriétés de TiO₂

➤ Propriétés physiques

Le dioxyde de titane pur est un solide blanc réfringent, thermostable, cristallin sous deux formes allotropiques principales, l'anatase et le rutile. Il est inodore, insoluble dans l'eau, dans l'éthanol et autres solvants organiques.

Le dioxyde de titane absorbe les rayons ultraviolets : le degré d'absorption de ces rayonnements UV dépend de la taille des particules et agrégats/agglomérats qui le composent [17].

➤ Propriétés chimiques

Les nanoparticules de TiO₂ sont des matériaux chimiquement stables, non toxiques et biocompatibles. [19]

➤ Pigmentaire

Le dioxyde de titane est un des meilleurs pigments blancs industriels du fait de son indice de réfraction élevé et du pouvoir opacifiant important qui en résulte. [20]

➤ **Semi-conductrices**

Le TiO₂ se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite sont donc indirects, et ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet [19].

➤ **Photocatalytiques**

En raison de leur surface spécifique plus élevée, les nano particules de dioxyde de titane présentent des propriétés photocatalytiques améliorées par rapport aux particules de plus grande taille : elles sont susceptibles de générer des espèces réactives de l'oxygène (radicaux hydroxyles, oxygène singulet, radical superoxyde) après exposition aux rayons ultraviolets et réactions avec l'eau ou l'oxygène [17].

I.5.5. Les applications du TiO₂

Le dioxyde de titane fin est principalement utilisé comme pigment blanc dans :

- Les peintures, laques, vernis et enduits ;
- Les encres d'imprimerie ;
- Les solutions de bains de couchage de l'industrie papetière ;
- Les plastiques, les élastomères, le caoutchouc et le cuir ;
- Les colorants alimentaires.

Les applications les plus importantes du dioxyde de titane fin non pigmentaire sont les suivantes :

- Fabrication d'émaux vitrifiés ;
- Fabrication de composants électroniques (semi-conducteurs, condensateurs céramiques miniatures, résistances, varistances...) ;
- Enrobage de baguettes et flux de soudage ;
- Fabrication de médicaments comme support de certains principes actifs ;
- Fabrication de produits cosmétiques (savons, crèmes et dentifrices) ;
- Fabrication du papier comme charge ;
- Fabrication de teintures comme agent opacifiant ;
- Fabrication de fibres synthétiques comme agent délustrant ;
- Fabrication de divers composés du titane (carbure de titane, titanates...).

Le dioxyde de titane ultra-fin a aussi de nombreuses applications, notamment dans l'industrie cosmétique, l'architecture, l'industrie agroalimentaire et l'épuration d'air. :

- Fabrication de produits cosmétiques, notamment de produits de protection solaire, en tant que filtre ultraviolet ;
- Fabrication de ciments et de verres, en raison de ses propriétés photocatalytiques qui permettent de décomposer une large variété de matières organiques, inorganiques et de micro-organismes. Ces ciments et verres acquièrent ainsi des propriétés

autonettoyantes et antipollution (intéressantes pour la maintenance et la durabilité des bâtiments) ;

- Fabrication de médias photocatalytiques pour épurateurs d'air destinés à améliorer la qualité de l'air ;
- Enrobage et glaçage de produits alimentaires (confiseries...) [17].

I.6. Les polymères

Les polymères sont des ensembles de macromolécules formés par un grand nombre d'unités monomères identiques ou différentes. Ils sont présents partout dans notre vie quotidienne et se sont imposés dans tous les domaines de nos activités [21].

Ils peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère [22]. En gros, les polymères, ce sont les matières plastiques [23].

I.7. Les polymères semi-conducteurs

La plupart des matériaux polymères connus à ce jour se comportent comme de bons isolants électriques. Ainsi, les gaines isolantes des câbles électriques sont constituées pour la plupart de polypropylène. Toutefois, une catégorie particulière de polymères connus sous le nom de polymères conjugués manifeste des comportements électriques tout à fait étonnants. Suite à une simple chimie d'oxydo-réduction qualifiée de dopage chimique, leur conductivité électrique peut être accrue de plusieurs ordres de grandeur et se rapprocher de celle de métaux usuels comme le fer ou le cuivre, ce qui est à l'origine de leur nom évocateur de métaux plastiques.

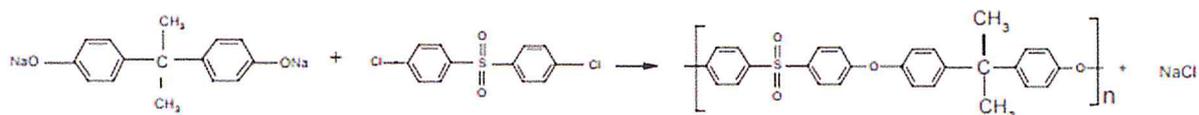
L'intérêt pour les plastiques semi-conducteurs provient essentiellement de la possibilité de combiner en un seul matériau les propriétés électriques des métaux aux propriétés mécaniques et autres des polymères, à savoir, entre autres, plasticité, légèreté, facilité de mise en œuvre et prix de revient modéré. Un tel potentiel a évidemment suscité des efforts considérables pour la synthèse et le développement de polymères semi-conducteurs de l'électricité en vue d'applications technologiques, dont certaines se sont matérialisées. Citons, par exemple, les films plastiques antistatiques recouvrant les pellicules photographiques produites par la société Agfa-Gevaert SA [1].

I.8. Les polysulfones

I.8.1. Les structures chimiques des polysulfones

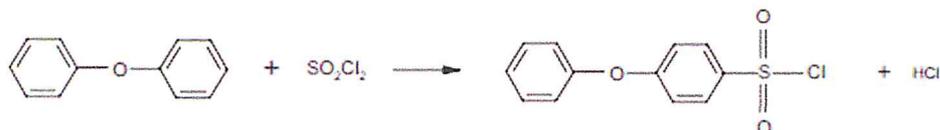
Il existe trois types de polymère à base du groupement fonctionnel sulfone, que l'on regroupe sous le terme "polysulfone". Il s'agit en fait du polysulfone, du polyéthersulfone et du polyphénylsulfone.

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 [24] :

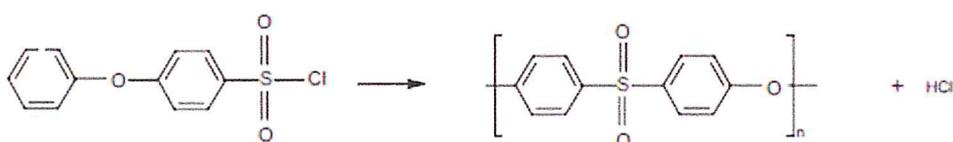


Le polyéthersulfone est obtenu par la réaction de Friedel-Craft, entre le diphenyléther et le chlorure de sulfuryle pour la synthèse du monomère et celle du polymère.

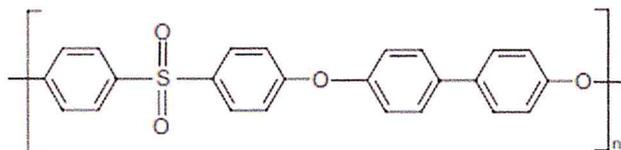
Synthèse du monomère:



Synthèse du polymère:



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



I.8.2. Les propriétés des PSU

- 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 polyétheréthercétone, les polysulfones sont les matières plastiques les plus résistantes en termes de propriétés mécaniques, en traction et en compression [24].

- 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 [24].

- Propriétés thermiques :

Le polysulfone amorphe ayant une température de transition vitreuse élevée comprise entre 180 et 190 °C[25]. Cette caractéristique lui confère une résistance thermique élevée [24].

- Propriétés électrique :

Le PSU présente de bonnes propriétés isolantes électriquement aussi appelé matériau diélectrique [25].

I.8.3. Les utilisations des PSU

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.

- Dans le domaine médical, les polysulfones constituent une grande part du matériel hospitalier car ils sont stérilisables jusqu'à 150°C: plateaux et conteneurs chirurgicaux, vaporisateurs, humidificateurs, masques respiratoires. Les membranes poreuses de polysulfones sont utilisées pour l'hémodialyse, pour des applications pharmaceutiques, en particulier pour la filtration stérile.
- 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...
- Dans le domaine sanitaire : raccords pour eau chaude, cartouches de mélangeurs, débitmètre, membranes de purification d'eau, de séparation de gaz...
- Dans le secteur électrique et électronique : fusibles, isolation d'alternateurs, culots d'ampoule, supports de circuits intégrés, etc. [24].

I.9. Les nanocomposites

I.9.1. Définition des nanocomposites

Dans le cadre d'une définition assez large, tout matériau hétérogène pourrait être qualifié de matériau composite [26]; un matériau composite consiste en un mélange de deux ou plusieurs matériaux qui se distingue par leurs propriétés physiques et mécaniques ; ce mélange est effectué de manière à obtenir une dispersion contrôlée d'une phase à l'autre, et des propriétés optimales ; ces dernières sont différentes, et en général supérieures, aux propriétés de chaque composant pris séparément (figure I.7) [27].

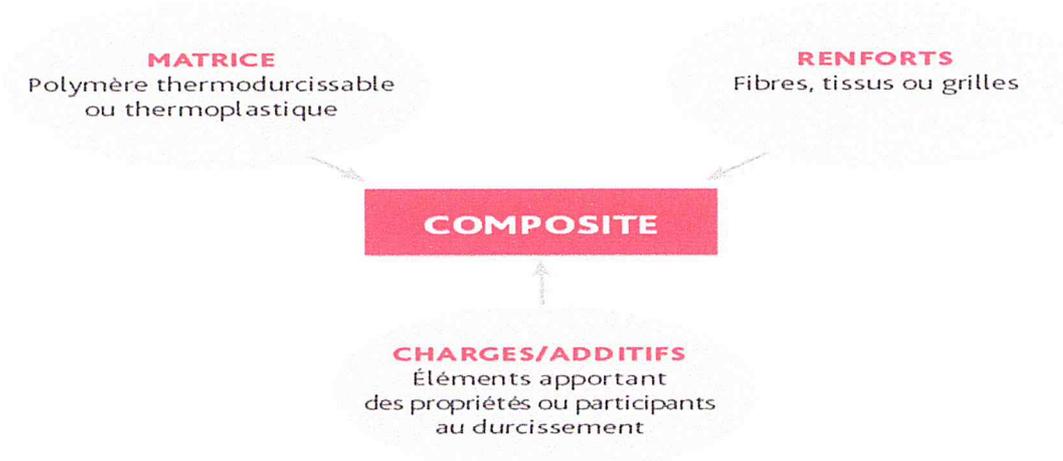


Figure I.7: Composition d'un matériau composite.

Un nanocomposite est un matériau composite dont la phase dispersée est constituée de particules dont une des trois dimensions au moins est de l'ordre du nanomètre ou de quelques dizaines de nanomètres au maximum (nanoparticules) [1]

Sous cette définition, on retrouve des nanocomposites à matrice métallique – par exemple, les matériaux résultant de la dispersion de nanoparticules d'oxyde, de nitrure ou de carbure métalliques dans des matrices ou des alliages métalliques -, à matrice inorganique et céramique – par exemple, la coloration rouge de certains vitraux du Moyen Age résulte de la dispersion de nanoparticules d'or dans le verre – ou encore des nanocomposites à matrice organique. Dans notre travail on s'intéresse plus particulièrement à cette dernière famille, en s'orientant de plus vers les matrices polymères [1].

I.9.2. Les nanocomposites à base de polymères

Les nanocomposites à base de polymères représentent la classe la plus importante de ces nouveaux types de matériaux de par les nombreux avantages que ces matrices organiques apportent, comme la facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur résistance à la corrosion et, leur atout majeur par rapport aux composés métalliques, leur faible poids. Citons, à titre d'exemple, des applications dans le domaine automobile (chassis, pare chocs...), aéronautique, des câbles pour ponts et des tuyauteries anticorrosion. La formation du composite se fait par ajout de charges, généralement inorganiques, afin d'améliorer les performances du matériau polymère en terme de rigidité, de résistance au feu et dans certains cas de conductivité électriques [25].

I.9.3. Propriétés des nanocomposites

Les nanocomposites, en fonction de leurs constituants, présentent des propriétés importantes.

- Résistance mécanique :

D'un point de vue mécanique, l'ajout des nanocharges permet d'augmenter la rigidité des nanocomposites résultants [29], ils offrent d'excellentes propriétés en traction, flexion,

compression, cisaillement plan et transverse ainsi qu'une excellente absorption aux chocs. Leur résistance mécanique combinée à leur faible densité en fait un élément incontournable des conceptions actuelles qu'elles soient structurelles ou non [30].

- Propriétés thermiques :

Les coefficients de dilatation thermique élevés des plastiques propres provoquent des changements dimensionnels lors du moulage. Les nanocharges sont fréquemment ajoutées aux plastiques pour réduire le coefficient de dilatation thermique et donc d'améliorer la stabilité thermique [29].

- Propriétés « barrière » aux fluides :

Les nanocomposites exfoliés à base de nanofeuillets présentent une propriété intéressante qui consiste en une réduction importante de la diffusion de fluides (gaz, liquides) au travers du matériau : l'effet « barrière ».

- Propriété de la tenue au feu :

Les nanocomposites à nanofeuillets exfoliés permettent également d'améliorer la tenue au feu des matériaux polymères [1].

I.9.4. Applications des nanocomposites

Les nanocomposites sont actuellement utilisées dans un certain nombre de domaines tel que :

- Les pipelines de pétrole et de gaz.
- Condensateurs à film mince pour les puces d'ordinateur.
- Pièces de moteurs automobiles et des réservoirs de carburant.
- Barrières à l'oxygène et au gaz.
- Electrolytes polymère solide pour les batteries.
- Les lames de turbines.
- Emballage Alimentaire [31].
- des boîtiers de rétroviseurs sur divers types de véhicules, poignées de portes, panneaux de porte, des tableaux de bord, des appuie-tête, les toits.
- équipements électroniques portables tels que les téléphones [32].
- Dans l'industrie des câbles électriques, dont les gaines doivent être des isolants électriques avec une excellente tenue au feu [1].

Chapitre II :
Méthodes de préparations et
de caractérisations

II.1.Introduction

Dans cette partie, nous allons décrire le principe de base du procédé sol-gel pour l'élaboration des nanoparticules suivi des méthodes et techniques de caractérisation utilisées qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT- IR), la spectroscopie UV-Visible, Méthode des quatre pointes et l'étude par microscope électronique à balayage (MEB).

II.2.Procédé sol-gel

II.2.1.Introduction

Depuis des millénaires, 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 [33].

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 [34].

II.2.2.Principe du procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel est a priori simple. Il s'apparente à la synthèse des polymères organiques et consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires. On sait, par exemple, que la silice SiO₂ est constituée de tétraèdres [SiO₄] qui partagent des sommets communs. Il devrait donc être possible de construire progressivement un tel réseau en assemblant chimiquement des entités monomères tétraédriques en solution.

On forme ainsi des espèces de plus en plus condensées qui conduisent à un réseau de silice. Selon la régularité de cet assemblage, on obtient de la silice cristallisée (quartz) ou amorphe (verre). Entre la solution et le solide, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom du procédé «gel-sol».

L'ensemble de ces réactions s'effectue en solution à température ambiante. Il suffit ensuite d'un traitement thermique à température modérée pour réaliser le séchage et la densification [33].

Un sol est défini comme une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide.

La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des alcoolates « alcoxydes » de formule M(OR)_n (où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n+1}). 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 ».

- Réaction d'hydrolyse

Hydrolyse des groupements alkoxy du précurseur avec formation de groupement alcool (M-OH).

La réaction d'hydrolyse peut être catalysée aussi bien par un acide qu'une base.



- Réaction De Condensation-Polymérisation

Réaction formant un pont M-O-M permettant la croissance des chaînes.

Condensation des produits hydrolysés à partir deux groupements alcool avec formation d'eau.



Condensation entre un produit hydrolysé et une fonction éthoxy avec formation d'alcool.



Ces ponts M-O-M sont les unités de base du polymère organique [35].

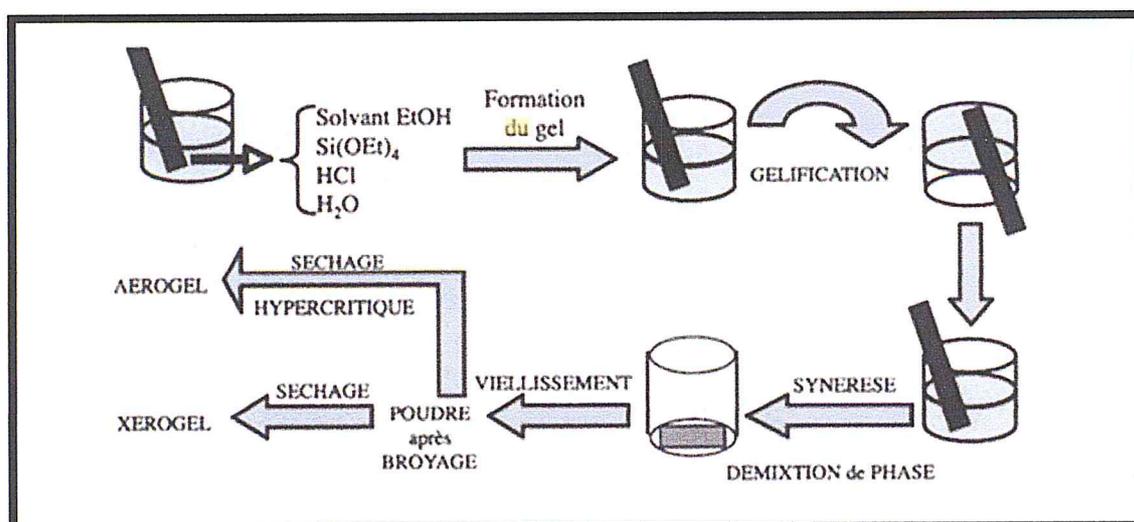


Figure II.1 : Représentation schématique des différentes étapes du procédé sol-gel [36].

II.2.3. Avantages du procédé sol-gel

L'utilisation du procédé sol-gel comporte de nombreux avantages. Parmi ces divers avantages, il est possible de citer:

- Une faible température de synthèse par rapport aux techniques 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 [37];
- 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 [38].

II.2.4. 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 : films minces, fibres, monolithes et poudres submicroniques...

Quelques domaines d'activité où le procédé sol-gel est applicable sont présentés ci-dessous.

a. Bâtiment Et Construction

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

La technique sol-gel pourrait être appliquée dans la protection des bâtiments.

b. Optique

L'optique est un domaine où le procédé sol-gel est très développé, 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

c. 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.

d. 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...

e. 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 [35].

II.3. Les techniques de caractérisation

II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur la poudre qui permet d'étudier les structures cristallines.

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 polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

II.3.1.1. 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).

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 [39].

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

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

Ou : 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

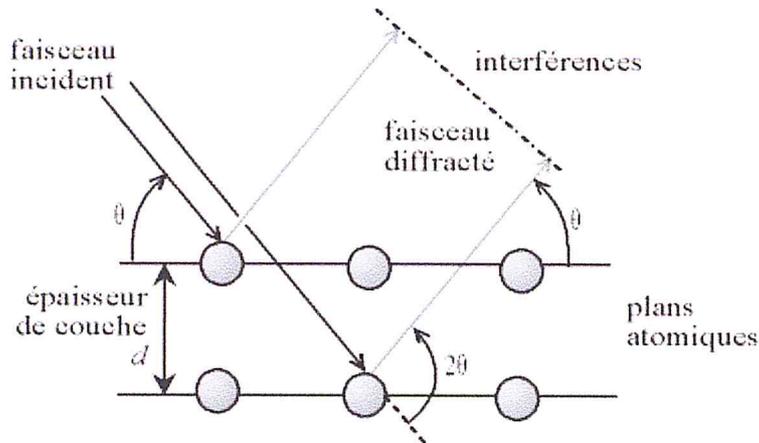


Figure II.2: Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

II.3.1.2. 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.



Figure II.3: DRX (Burker D2 Phaser).

Tableau II.1 : Données techniques de Burker D2 Phaser.

Données techniques	
Géometrie	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.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT- IR)

II.3.2.1. 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 intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière... [40].

II.3.2.2. Conditions d'analyse

Les spectres IR en transformé de fourrier ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCO FT/IR4100 à mono faisceau équipé d'un microordinateur.

La spectroscopie Infrarouge est utilisée en mode transmission sur des pastilles en KBr. En ce qui concerne la préparation des échantillons, les conditions expérimentales sont : 2 mg de l'échantillon dilué dans 200 mg de KBr.



Figure II.4 : Spectromètre infrarouge à transformé de fourrier.

II.3.3. Spectroscopie UV-Visible

II.3.3.1. 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 2 500 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 [41] :

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

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

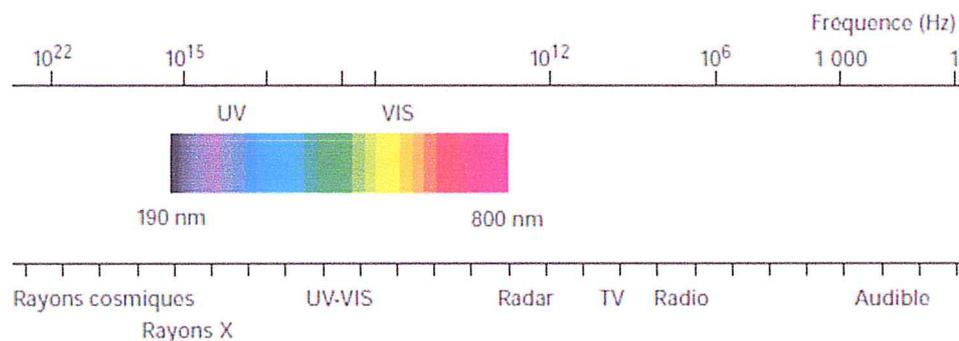


Figure II.5 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique [41].

II.3.3.2. Conditions d'analyse

Les spectres UV sont obtenus par SHIMADZU UV-VIS Spectrophotomètre Model UV1201 dans l'intervalle 200-1100 nm. Pour les analyses en solution, une cellule de quartz d'une dimension de 1x1 cm de côté et d'environ 5 cm de hauteur a été utilisée.

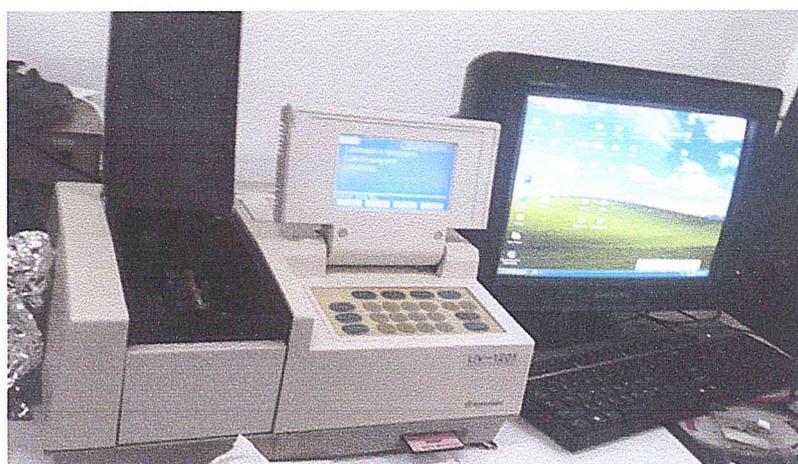


Figure II.6 : Spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.4. mesure de résistivité

II.3.4.1. principe

Pour la mesure de la résistivité des échantillons, on utilise la méthode à 4 points, tel que montré à la figure II.7. Cette méthode implique l'application d'un courant dans l'échantillon par l'intermédiaire de 2 contacts, ainsi que la mesure d'une chute de tension à la surface de l'échantillon par l'intermédiaire de 2 autres points, ou sondes. L'avantage principal de cette méthode en comparaison avec une méthode plus classique à 2 points est l'élimination de l'effet de la résistance de contact.

A partir d'une chute de tension entre 2 points séparés d'une distance fixe, et en considérant le passage d'un courant connu dans les échantillons, on peut calculer la résistance entre les deux points de mesure par la formule suivante :

$$\rho = \frac{VA}{IL} \quad [\Omega\text{m}]$$

Où ρ , V , A , I et L sont respectivement : la résistivité (Ωm), la chute de tension entre les sondes de mesure de tension (V), la surface perpendiculaire au passage du courant (m^2), le courant circulant dans l'échantillon (A) et la distance entre les sondes de mesure de tension (m) [42].

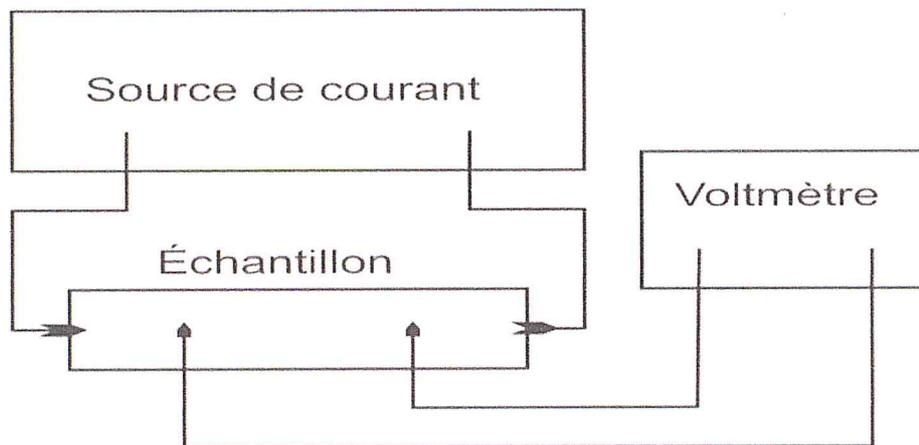


Figure II.7 : schéma représentant la mesure de la résistivité par la méthode à 4 points [42].

II.3.4.2. Conditions d'analyse

La mesure de la résistivité a été réalisée par la méthode des quatre pointes. L'appareil utilisé est composé de :

- Testeur à quatre pointes en lignes Jandel
- Source de courant Keithley 224 (courant compris entre $\pm 10\text{nA}$ et $\pm 100\text{ mA}$) connecté aux deux pointes externes
- Voltmètre numérique Hewlett-Packard 3478A connecté aux deux pointes internes



Figure II.8 : équipement utilisé pour la mesure de la résistivité.

II.3.5. Le microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.5.1. principe

Le microscope électronique à balayage est un instrument dont l'objet principal est l'étude morphologique des surfaces. [43]

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). [44]

II.3.5.2. Conditions d'analyse

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 11.2 mm

- Grandissent de : 100 X jusqu'à 30000X



Figure II.9: photo du microscope électronique à balayage utilisé.

Chapitre III :
Matériels et techniques
expérimentales

III.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre est de répertorier les modes opératoires de synthèse des nanoparticules du TiO₂ et des nanocomposites PSU/TiO₂ ainsi que les produits utilisés dans la synthèse.

Avant de commencer la synthèse de TiO₂, on a essayé de réaliser des films en utilisant TiO₂ commercial avec le PSU, et le Ps choc avec CuO. Comme le montre les figures des spectres DRX classées dans l'annexe, du CuO et celle du TiO₂ commercial. La taille des nanoparticules de CuO varie entre 26 nm et 41nm , celle de TiO₂ comprise entre 29 nm et 35 nm. Pour cela on a choisi le TiO₂ comme oxyde pour faire la synthèse et la préparation des nanocomposites PSU/TiO₂.

III.2.Synthèse du TiO₂ par la méthode sol-gel

III.2.1.Produits utilisés

Dans le tableau ci-dessous, on va présenter l'ensemble des produits utilisés pour la Synthèse des nanoparticules de TiO₂ avec leurs propriétés.

Tableau III.1 : produits utilisés dans la synthèse du dioxyde de titane.

Produits utilisés	Formules chimiques	La masse molaire	La pureté	La densité	Fabriquant
éthanol	C ₂ H ₆ O	46.07 g/mol	99.8%	0.791 g/ cm ³	SIGMA-ALDRICH
méthanol	CH ₄ O	32,04 g/mol	99.7%	0.791 g/ cm ³	SIGMA-ALDRICH
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60.05 g/mol	99%	1,05 g/cm ³	SIGMA-ALDRICH
TiTiP	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284.22 g/mol	99.8%	0.96 g/ cm ³	ALDRICH

III.2.2.Mode opératoire

Pour synthétiser le dioxyde de titane par le procédé sol-gel, nous avons suivi la méthode suivante:

Une solution d'éthanol a été versée dans un bécher et mise sous agitation magnétique pendant 50 min. A cette solution d'éthanol, est ajouté un volume d'acide acétique. le mélange ainsi obtenu est agité pendant 5 min. une solution d'iso propoxyde de titane est versée goutte à goutte sur le mélange : éthanol- acide acétique et mise à son tour sous agitation pendant 15 min jusqu'à obtention d'une couleur jaunâtre.

Pour homogénéiser le mélange, la solution finale ainsi obtenue a été mise dans un bain à ultrasons pendant 10 min, puis dans un dessiccateur pendant 24h.

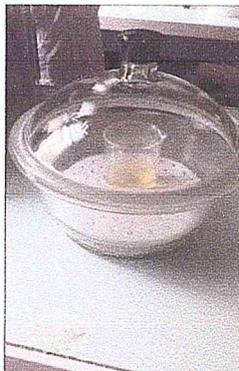


Figure III.1 : la solution de TiO₂ avant le séchage.

Le mélange ainsi obtenu est séché dans une étuve à 90°C pendant 5h.



Figure III.2 : le TiO₂ après le séchage.

Cette étape est enfin suivie par une calcination à 500°C avec une montée de 5°C/ min en faisant varier le temps de calcination à savoir: 5h et 10h. On obtient l'oxyde de titane de couleur blanchâtre.

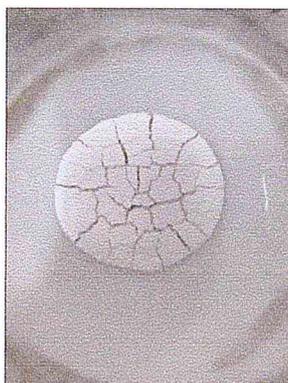


Figure III.3 : la poudre de TiO₂ finale.

On a suivi le même protocole avec le méthanol afin de retenir le meilleur produit (TiO₂) des deux expériences.

Tableau III.2 : les masses finales du TiO₂ synthétisé avec les différents solvants.

Solvants	Masse finale du TiO ₂
éthanol	0.7 g
méthanol	1.75 g

D'après ces résultats, le méthanol donne un meilleur rendement pour la synthèse du TiO₂.

III.3.Préparation des nanocomposites PSU/TiO₂

III.3.1.Produits utilisés

Dans le tableau ci-dessous, on va présenter l'ensemble des caractéristiques des produits utilisés pour la préparation des films semi-conducteurs.

Tableau III.3 : produits utilisés dans la préparation des nanocomposites.

Produit utilisé	Caractéristiques	Usage
Polysulfone PSU	-Types : Udel P-3500 LCD MB3 -Producteur: SOLVAY -Forme: granulés -La masse moléculaire: 78000 –84000 g/mol -La viscosité: 2.2 – 2.8 pa.s	La matrice
Dioxyde de titane TiO ₂	-État physique : Solide. -Aspect : poudre secs et blancs. -Odeur : Inodore.	La charge

Chloroforme CHCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> - Masse molaire (g/mol) : 119 - Masse volumique (g/cm³) : 1,49 - Polarité : 0,40 - Température d'ébullition (°C) : 61 - Viscosité (20°C) (mPa.s) : 0,57 - Solubilité dans l'eau (g/l) : 8,7 	Le solvant
----------------------------------	---	------------

III.3.2. Mode opératoire

En premier, on mélange le PSU avec le chloroforme dans un bêcher muni d'un barreau magnétique et on le met sur une plaque chauffante à 55 °C. Après la dissolution totale du PSU, on ajoute le TiO₂ synthétisé et on le laisse encore se mélanger pendant 1h. Cette solution est ensuite versée dans une boîte à pétrie et laissée à sécher dans l'étuve à 70 °C pendant 15 min. Le résultat obtenu est un film mince et transparent.

- Le protocole ci-dessous montre la préparation du nanocomposite PSU/TiO₂ à 1% :

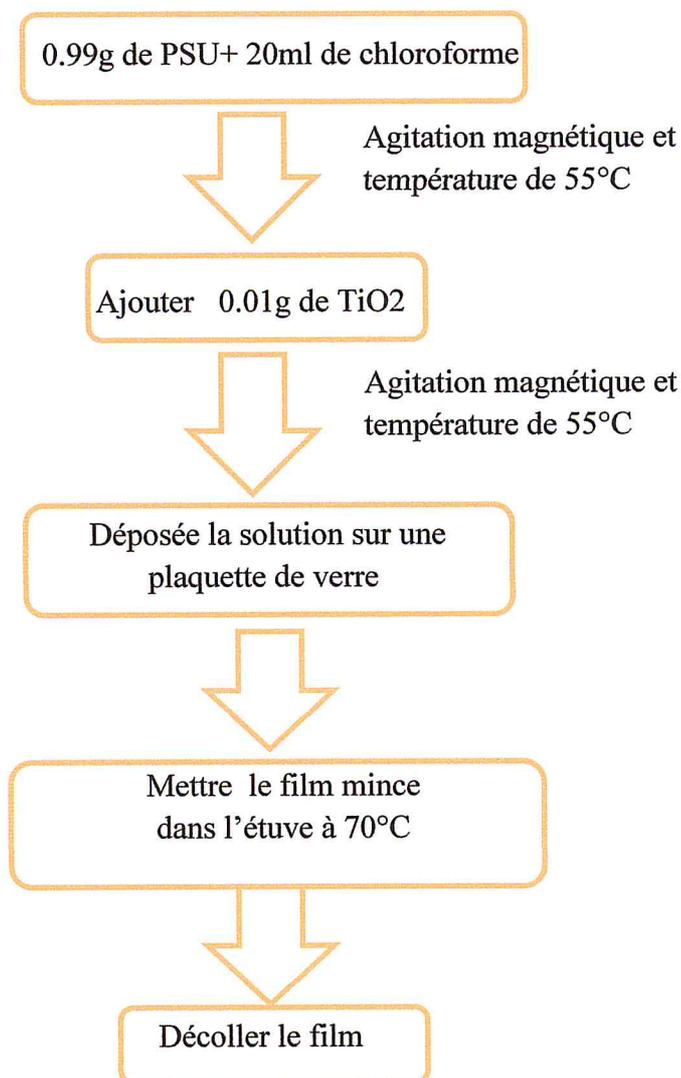


Figure III.4 : Schéma représentant le protocole utilisé pour la préparation du nanocomposite PSU/TiO₂ à 1%.

On a suivi la même méthode pour préparer les différents échantillons avec la variation des pourcentages de TiO₂ dans la matrice de PSU.

Tableau III.4: Les nanocomposites préparés avec différents teneurs de TiO₂ dans le solvant.

	PSU (g)	TiO ₂ (g)	Chloroforme (ml)
pur	1	0	20
1%	0.99	0.01	20
5%	0.95	0.05	20
7%	0.93	0.07	20
10%	0.90	0.10	20
20%	0.80	0.20	20
30%	0.70	0.30	20

Les étapes de la préparation des nanocomposites PSU/TiO₂ sont représentées dans les images ci-dessous :

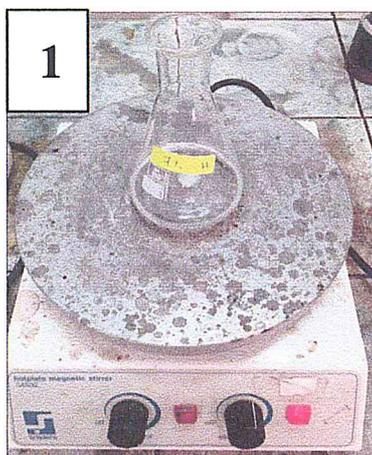


figure III.5 : Le PSU dissout dans le solvant.

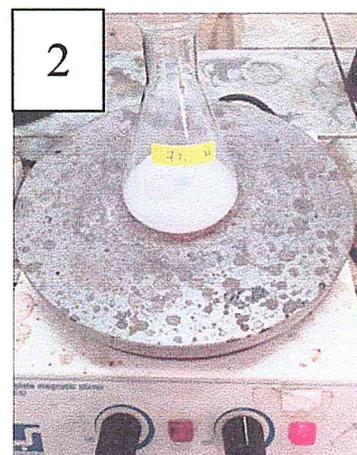


figure III.6 : La dissolution du TiO₂ dans le PSU.

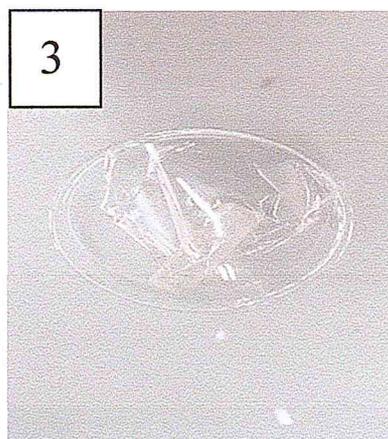


Figure III.7 : Le film de PSU/TiO₂ fini.

Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV.1.Introduction

Ce chapitre est dédié à l'interprétation et la discussion des résultats des nano composites préparés dans cette mémoire. 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, la spectroscopie UV-Visible, la méthode des quatre pointes pour mesurer la résistivité des films et Le microscope électronique à balayage pour la caractérisation des surfaces.

IV.2.Analyse des spectres des rayons X (DRX)

La figure (IV.1) représente le spectre de diffraction des rayons X sur la poudre de TiO₂ utilisée pour le dopage et élaboré par l'éthanol comme solvant.

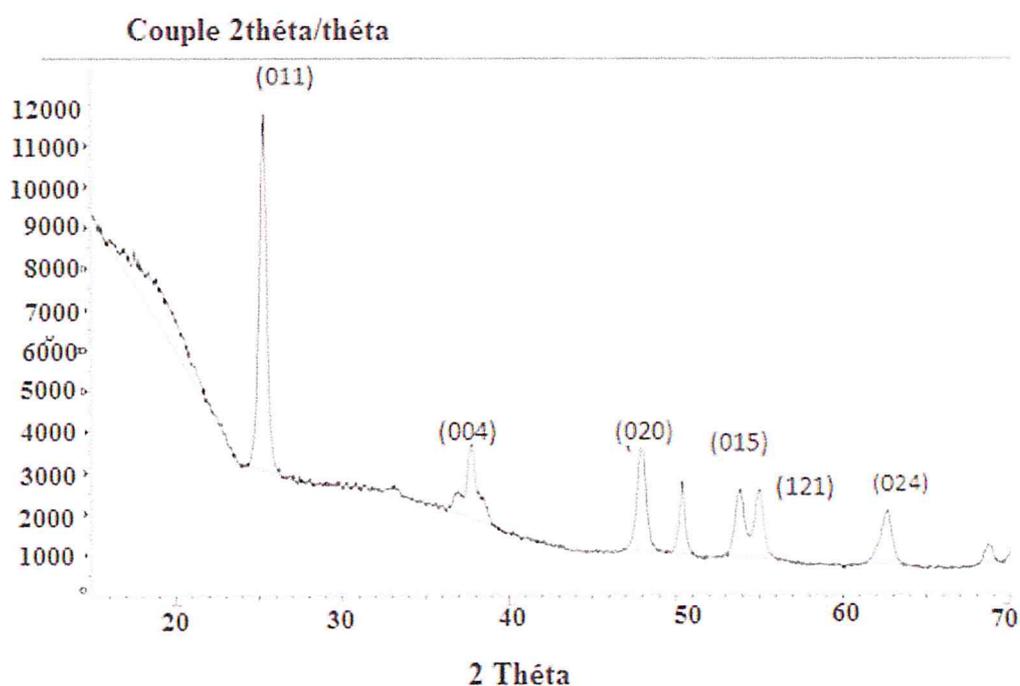


Figure IV.1 : spectre de diffraction des rayons X du TiO₂ préparé dans l'éthanol.

En comparant les positions des pics de ce spectre avec celles rapportés sur les fiches ASTM 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 (ASTM 21-1272), le faible élargissement des pics de diffraction appaierent 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 spectre 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 que la majorité des cristallites de TiO₂ est orienté selon cette direction.

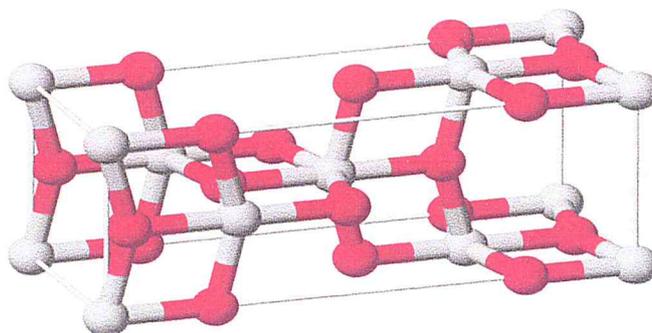


Figure IV.2 : image de la structure du TiO2 anatase.

En utilisant la formule de Scherrer donnée par l'équation (I) et à partir du spectre de diffraction des rayons X sur la poudre de cristallites de TiO₂, on a estimé les tailles moyennes des particules. Les résultats sont reportés dans le tableau (IV.1).

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

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.

Tableau IV.1 : tableau récapitulatif de différentes tailles de la poudre de TiO₂ préparé dans l'éthanol.

Pic N°	2 θ (°)	θ (°)	I (cps)	$\Delta\theta$ (rd) FWMH	D (nm)
1	25.22	12,61	3263	0.49188	16,17
2	37.71	18,855	2266	0.46875	16,95
3	47.95	23,975	1130	0.57366	34,50
4	50.38	25,19	1028	0.39218	20,29
5	53.84	26,92	966	0.70285	2,63
6	54.96	27,48	882	0.64892	7,47
7	62.56	31,28	797	0.81885	9,79
8	68.69	34,345	759	0.5417	15,00

Les tailles estimées des cristallites sont comprises entre 2.6 nm et 34.5 nm pour les différentes directions considérées. Pour une taille moyenne des grains on a trouvé 16 nm.

La figure (IV.3) représente le spectre de diffraction des rayons X sur la poudre de TiO₂ utilisée pour le dopage et élaboré par le méthanol comme solvant.

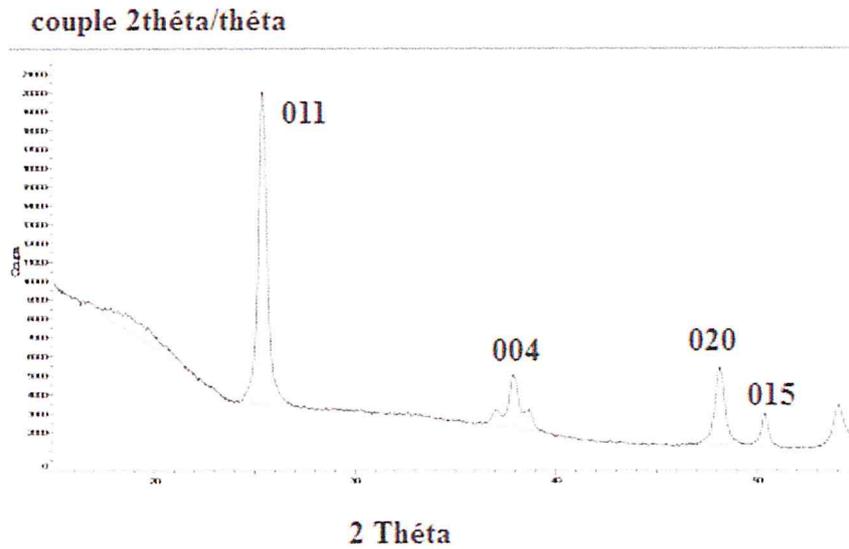


Figure IV.3 : spectre de diffraction des rayons X du TiO₂ préparé dans le méthanol.

D'après le spectre, on a pu déduire que la poudre synthétisée dans le méthanol présente aussi une structure quadratique et sous la forme Anatase.

En se basant sur le pic le plus intense qui caractérise la structure anatase $2\theta=25.25^\circ$. On a trouvé que la taille moyenne des cristallites préparées dans le méthanol est de 21.44 nm.

IV.3. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IRTF)

La figure (IV.4) présente le spectre FTIR du TiO₂ synthétisé.

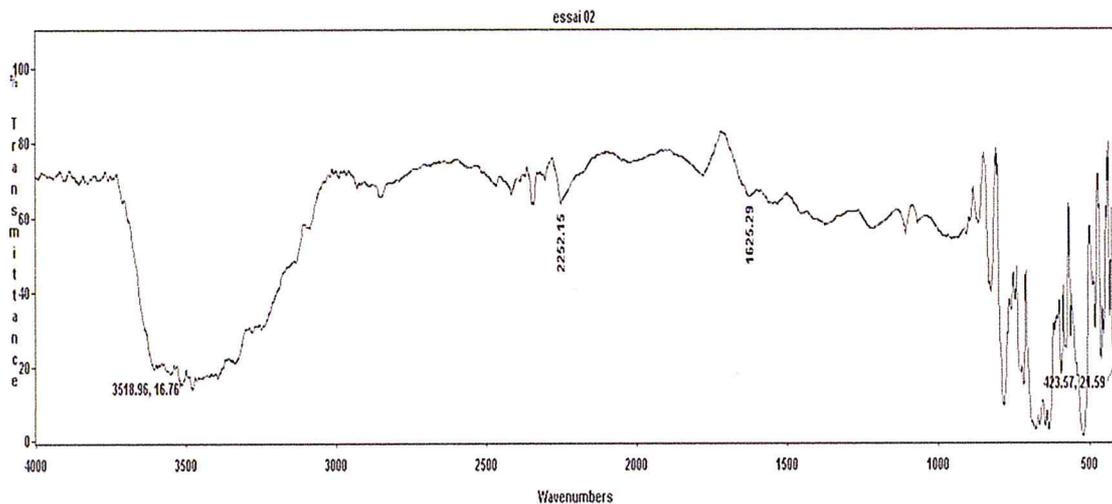


Figure IV.4 : spectre infrarouge du TiO₂ synthétisé.

- Les bandes d'absorption situées entre 425 et 500 cm^{-1} représentent les modes de vibration de déformation de la liaison Ti-O.
- La bande d'absorption située à 1600 cm^{-1} représente les modes de vibration de valence de la liaison -OH.
- La bande d'absorption située à 2300 cm^{-1} représente la vibration de la liaison C=O du CO₂ absorbé sur la surface.
- La bande large située entre 3450 et 3700 cm^{-1} représente la vibration d'allongement des hydroxyles (O-H).

Ces résultats montrent une grande pureté des nanoparticules de TiO₂ synthétisés.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge du PSU pur sont présentés par la figure IV.5 ci-dessous :

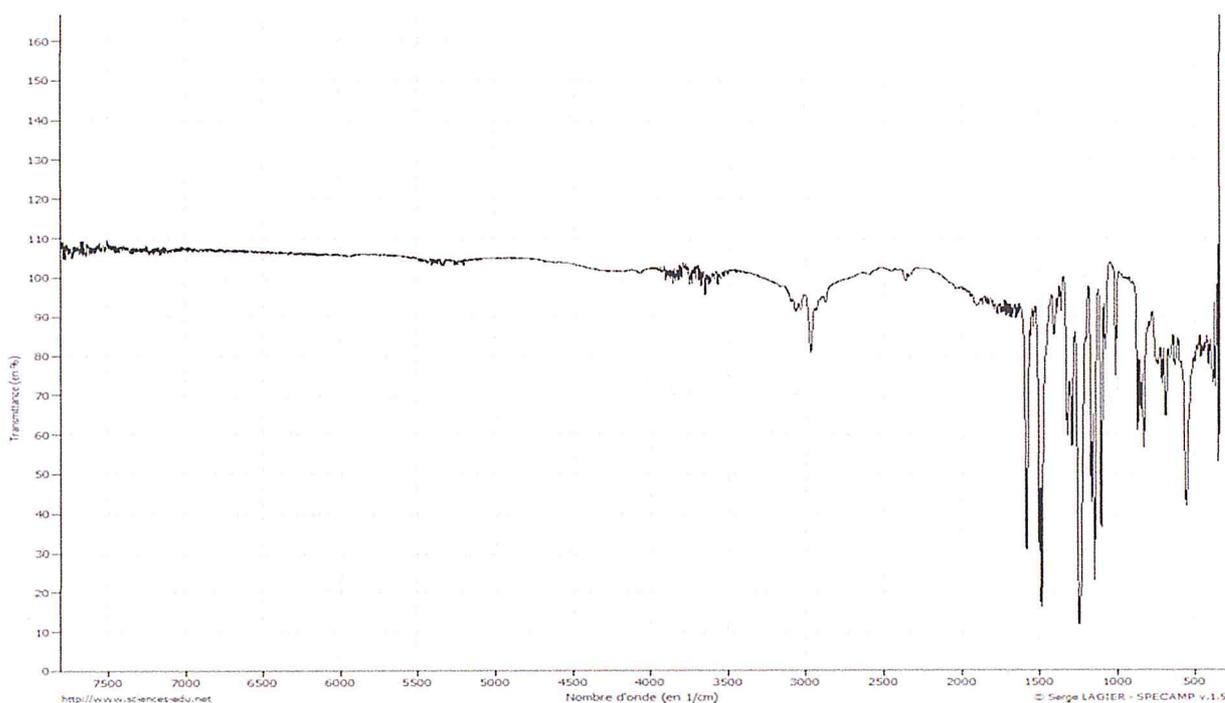


Figure IV.5: spectre infrarouge du polysulfone.

A partir du spectre infrarouge nous obtenons les principales bandes caractéristiques de notre polymère :

- Les bandes d'absorption situées entre 1293 cm^{-1} et 585 cm^{-1} représentent respectivement les modes de vibration de valence et de déformation de la liaison R-SO₂-R.
- Les bandes d'absorption situées entre 1170 et 1300 cm^{-1} représentent une vibration d'allongement de la liaison C-O des éthers aromatiques ph-O.
- Les bandes situées entre 2850 et 3000 cm^{-1} représentent les vibrations de valence de la liaison C-H.
- Les bandes d'absorption situées entre 3074 cm^{-1} et 1708 cm^{-1} représentent les modes de vibration des liaisons C-H des aromatiques.

La figure (IV.6) présente le spectre FTIR du nanocomposite PSU/TiO₂ à 20% :

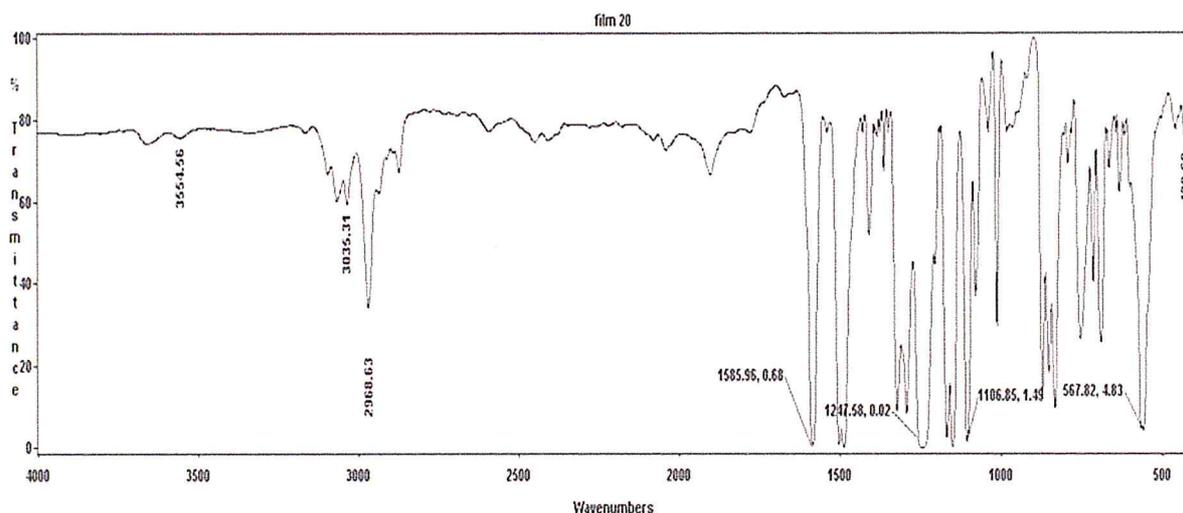


Figure IV.6 : spectre infrarouge du nanocomposite PSU/TiO₂ à 20%.

- Les bandes d'absorption situées entre 1293 cm⁻¹ et 585 cm⁻¹ représentent les modes de vibration de la liaison R-SO₂-R.
- Les bandes d'absorption situées entre 1170 et 1300 cm⁻¹ représentent les vibrations de la liaison C-O des éthers aromatiques ph-O.
- Les bandes situées entre 2850 et 3000 cm⁻¹ représentent le mode de vibration de la liaison C-H aliphatique.
- Les bandes d'absorption situées entre 3074 cm⁻¹ et 1708 cm⁻¹ représentent les modes de vibration de la liaison C-H des H aromatiques.
- Les bandes d'absorption situées entre 425 et 500 cm⁻¹ représentent les vibrations de la liaison Ti-O. Ces bandes étaient absentes dans le spectre du polysulfone pur, ce qui confirme l'existence de l'oxyde TiO₂ dans la matrice du polymère.

IV.4. L'analyse des spectres UV-Visible

Dans le but de quantifier l'influence de l'ajout des nanoparticules de TiO₂ dans la matrice polymère (PSU) sur les propriétés optiques des matériaux préparés. La figure (IV.7) illustre l'absorption UV-Visible du polysulfone pur et du PSU/TiO₂ nanocomposite avec un pourcentage de 30 %.

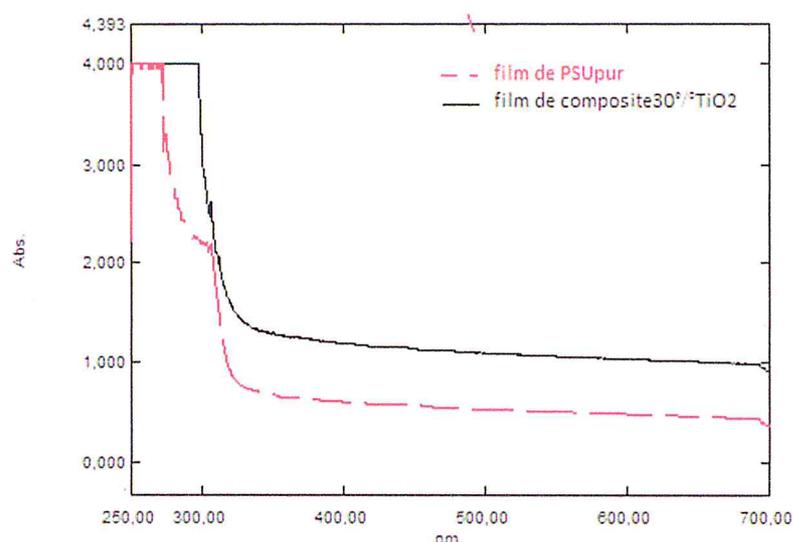


Figure IV.7 : spectre UV-Visible du polysulfone pur et nanocomposite PSU/TiO₂ à 30%.

Le spectre du polysulfone pur présente une absorption à $\lambda = 280$ nm et 300 nm. On remarque un effet bathochrome qui apparaisse sur le spectre d'absorption du polysulfone dopé (30%) modifiée avec un bord d'absorption vers 360 nm et une augmentation de l'absorption suite à l'existence des particules de TiO₂ dans la matrice de polymère. Le TiO₂ présente une absorption de la lumière visible à $\lambda = 380$ nm pour la structure anatase et avec un gap de 3.23 eV, ce qui explique la petite augmentation de la bande d'absorption de notre polymère suite à l'ajout de TiO₂. Ce résultat est très important pour l'application dans la photocatalyse.

IV.5. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Pour étudier la morphologie de surface de nos échantillons, on s'est servie de la microscopie électronique à balayage.

Pour ce faire une idée sur l'état de surface de nos échantillons nous avons choisi comme exemple un échantillon avec une concentration de 10% et 20%, Les images MEB des films de nanocomposites PSU/TiO₂ sont présentées ci-dessous:

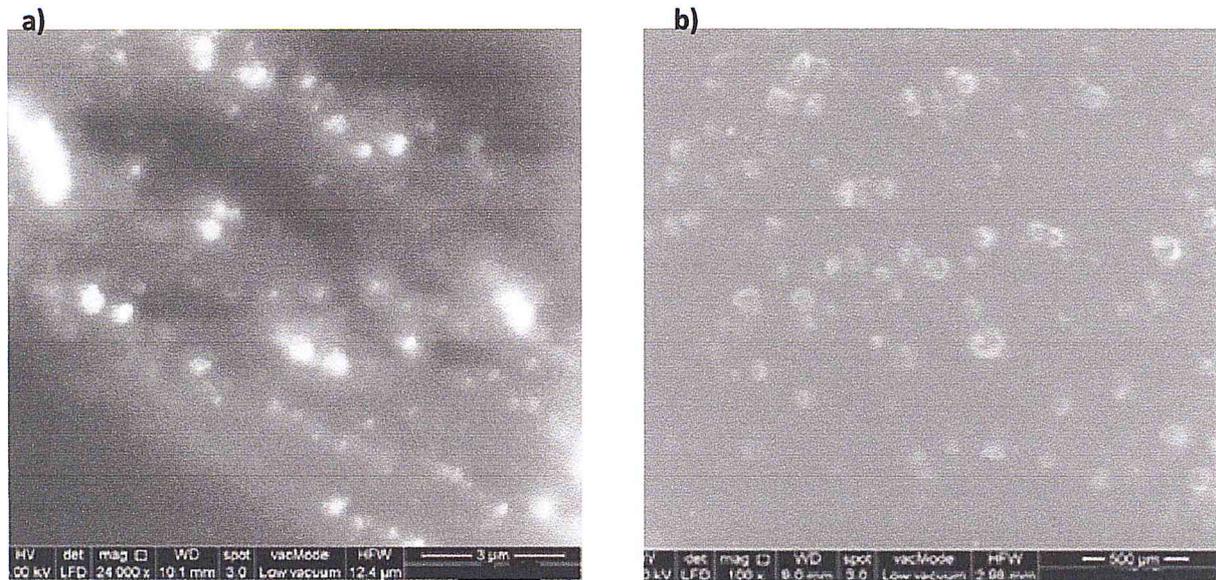


Figure IV.8: Micrographies MEB d'un nanocomposite PSU/TiO2 chargé : a) 10% et b) 20% en poids de TiO2.

Les micrographes de la Figure (a) pour l'échantillon chargé à 10% en poids de TiO2 montrent que nos films contiennent de petits grains, de contraste clair dans la phase continue de PSU, avec une résolution spatiale de (3 μm). Ces grains ou ces particules sont le TiO2. L'observation de la morphologie du nanocomposite avec un agrandissement de (500 μm) pour l'échantillon chargé à 20% en poids de TiO2 montre que le dioxyde de titane est relativement bien dispersé dans la matrice PSU.

Au vu des résultats, cette analyse permettrait de confirmer la présence de TiO2 et aussi l'observation d'une bonne dispersion des nanocharges TiO2 dans la matrice polymère PSU.

IV.6 Mesure de la résistivité électrique

Afin de déterminer la conductivité de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.2: tableau récapitulatif des différentes résistivités des deux films nanocomposites 20 et 30% de TiO2.

Pourcentage	R_{\square}	
	Feuilles pliée	Feuilles non pliée
20%	$2.79 \cdot 10^7 \Omega/\square$ $2.83 \cdot 10^7 \Omega/\square$ $2.81 \cdot 10^7 \Omega/\square$	$2.90 \cdot 10^7 \Omega/\square$
30%	$2.80 \cdot 10^7 \Omega/\square$ $2.88 \cdot 10^7 \Omega/\square$	$2.94 \cdot 10^7 \Omega/\square$

Les polymères sont dans leur très grande majorité des isolants électriques, de l'ordre de 10^{11} à $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ (10^{-4} à $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les métaux). Certains sont chargés en graphite pour faire des polymères conducteurs. On peut aussi mettre des fibres métalliques. On obtient ainsi des produits avec une résistivité de 0,1 à $100 \Omega \cdot \text{m}$ (10 à $10\,000 \Omega \cdot \text{cm}$).

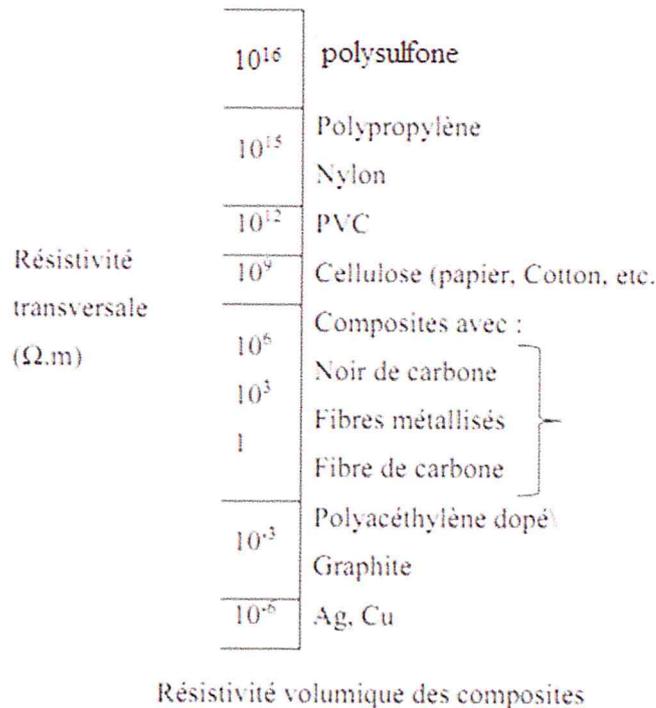


Figure IV.9 : résistivité de quelques polymères et composites

Comme le montre la figure IV.9, la résistivité des polysulfones est de l'ordre de $5 \cdot 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. La nature de la distribution des nanoparticules au sein de la matrice de polymère détermine le niveau de la conductivité.

Pour le film de nanocomposite chargé par 20% de TiO_2 on remarque que la moyenne de la résistance carrée est de l'ordre de $2.81 \cdot 10^7 \Omega/\square$ tandis que pour 30% de TiO_2 une légère augmentation est détectée $2.84 \cdot 10^7$. Cela est expliqué par la non uniforme dispersion des nanoparticules qui provoque des changements lors de l'augmentation de la concentration de ces derniers. En comparant les valeurs de la résistivité trouvées, avec la matrice de PSU vierge il existe une certaine amélioration. Nos films sont devenus semi-conducteurs puisque la résistivité trouvée est de l'ordre $2.81 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$.

IV.7.Conclusion :

Dans ce travail on a effectué des analyses sur nos échantillons et on a obtenu les résultats suivants :

- ✓ Les spectres de DRX montrent que la phase cristalline de TiO_2 est l'anatase et la taille moyenne des cristallites est de 16,35 nm pour le TiO_2 synthétisé dans l'éthanol et de 21,44 nm pour le TiO_2 synthétisé dans le méthanol..

Chapitre IV : Résultats et discussions

- ✓ Par l'infrarouge à transformé de Fourier, on a confirmé la pureté des nanoparticules synthétisés et l'existence du TiO₂ dans la matrice polymérique.
- ✓ Les micrographes MEB permettrait d'observer une bonne dispersion de TiO₂ dans la matrice polymère PSU.
- ✓ Par la spectroscopie UV-Visible, on a remarqué l'amélioration des propriétés optiques des matériaux préparés par l'ajout de l'oxyde.
- ✓ les résultats de la résistivité montrent une amélioration de la conductivité électrique du PSU pour les films dopés par 20% et 30% de TiO₂.

Conclusion générale

L'incorporation de nanoparticules semi-conducteurs dans une matrice de polymère a récemment suscité un intérêt considérable et a de larges applications dans divers domaines. Pour cela notre objectif dans cette thèse était de synthétiser des nanoparticules de TiO₂ et d'élaborer des nanocomposites à base de polysulfone dopé par ces nanoparticules, sachant bien que ce type de nanocomposite n'a jamais été préparé d'après nos recherches bibliographiques.

Les nanoparticules de dioxyde de titane TiO₂ ont été synthétisées par la méthode sol-gel et dans des différents solvants (éthanol et méthanol) afin de retenir le meilleur produit (TiO₂) des deux synthèses. Cette opération a été suivie par la préparation des nanocomposites à base de TiO₂ synthétisé et d'une matrice polymère de PSU, qui ont été faites en dispersant le TiO₂ dans la solution de polymère, dans un solvant adéquat (le chloroforme), suivi de l'évaporation du solvant et finalement les films des nanocomposites sont obtenus.

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons: la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra rouge, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie UV-Visible et la méthode des quatre pointes.

La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X a révélé une structure cristalline de type : Anatase du TiO₂ synthétisé. D'un autre côté montre que la synthèse du TiO₂ dans l'éthanol donne une taille des cristallites plus petite que celle synthétisée dans le méthanol. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge montrent la pureté des nanoparticules synthétisés et confirment l'existence des groupements chimiques présents dans ces derniers dans les films des nanocomposite. La Microscopie Electronique à Balayage confirme la bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère PSU. La spectroscopie UV-Visible montre l'amélioration des propriétés optiques des matériaux préparés. Enfin les résultats de la résistivité ont confirmés une amélioration de la conductivité électrique du PSU pour les films dopés par 20% et 30% de TiO₂.

Perspectives :

On espère la poursuite de notre étude par des analyses de l'Energie Dispersive de rayons X (EDX) et par la DSC dans un domaine large de température pour étudier la miscibilité des mélanges préparés et l'effet de dopage sur les différents échantillons.

Aussi il aura été souhaitable d'analyser nos échantillons par un photoréacteur pour étudier l'activité photocatalitique du dioxyde de titane TiO₂.

Références bibliographiques

- [1] Wautelet, M et al. « Les nanotechnologies », DUNOD, paris, (2006), 248pages.
- [2] Ostiguy, C, « Les nanoparticules: connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité de travail », Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec, (2006).
- [3] Devi, S, Venckatesh, R et al, "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by sol-gel technique." Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol, Vol. 3 n°8, (2014), 15206-15211.
- [4] Reyes-Coronado, D, Rodríguez-Gattorno, G et al, "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile.", Nanotechnology, Vol. 19 n°14, (2008), 145605p.
- [5] Ghaitaoui, T, Lounis, M et al. "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques", Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar, (2011), 87 – 92.
- [6] Benyahia, F ; Bernard, B, « les nanosciences et nanotechnologies. Leurs applications dans les domaines industriel et économique », office des publications universitaires, Alger, (2013), 265 p.
- [7] Houdeau, E, « Nanoparticules et barrière intestinale : comprendre les mécanismes de franchissement », Innovations Agronomiques, Vol.24, (2012), 105-112.
- [8] Ricaud, M. and O. Witschger , « Les nanomatériaux: définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention », INRS, (2009).
- [9] Hanemann, T. and D. V. Szabó, "Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications.", Materials, Vol. 3, n°6, (2010), 3468-3517.
- [10] Eddine, B.D., « Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂. », (2017).
- [11] Ostiguy, C., B. Roberge, et al, "Les nanoparticules de synthèse: connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST." Seconde édition, IRSST, Études et recherches/Rapport R-646, (2010).
- [12] Guitou, M, « Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels l'exemple du tio₂. » Thèse de doctorat. Université de bordeaux : U.F.R des sciences pharmaceutiques, (2014), 138p.
- [13] Bouhaik, I. S. « Modélisation multi-échelles du transport réactif des nanoparticules dans l'environnement », Université d'Orléans, (2014).

- [14] Buzea, C, Pacheco, I et al, "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity." Biointerphases, Vol. 2 n°4, (2007).
- [15] Zaman, M., E. Ahmad, et al, "Nanoparticles in relation to peptide and protein aggregation.", Int J Nanomedicine, Vol. 9, (2014), 899-912.
- [16] Gupta, S. M. and M. Tripathi, "A review of TiO₂ nanoparticles.", Chinese Science Bulletin, Vol. 56 n°16, (2011), 1639p.
- [17] D. Jargot, B. La Rocca, S. Malard et al. « Dioxyde de titane », Base de données fiches toxicologiques, n°291, (2013), 15 p.
- [18] Gupta, S. M. and M. Tripathi, "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route." Central European Journal of Chemistry, Vol. 10 n°2, (2012), 279-294.
- [19] Fraoucene, H, « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube ». Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2012), 83 p.
- [20] Lahmani, M et al, « les nanosciences .2 . nanomatériaux et nanochimie », Belin, Paris, (2006) , 681p.
- [21] Ridene, N. M. « Effet de la concentration des nanoparticules sur la fluorescence et l'électroluminescence de nanocomposites organiques-inorganiques: aspects expérimentaux et modélisation », Connaissances et Savoirs, (2016).
- [22] Weiss, P. "La chimie des polymères.", Support de Cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2009-2010).
- [23] Boudet, A, « Les polymères leurs structures et leurs propriétés », spiritualité, science et développement, n° 2430-5626, (17 février 2015).
- [24] France, C. « Elaboration par extrusion de membranes polymères pour piles à combustible ». Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble : INPG, (2004) , 265 p.
- [25] Benkhaya, S. and A. El Harfi (2015). "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", International Journal of Innovation and Applied Studies, Vol. 10 , n°1, 285p.
- [26] Jacques, R et al. « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère ». Lavoisier, paris, (2005) ,377 p.
- [27] Ray, M, « Guide de la technique. Les matériaux ». Presses polytechniques et universitaires romandes, (1991), 347 p.

[28] Thomassin, J.-M. and C. Jérôme, "Les nanocomposites à base de polymères: vers de nouveaux matériaux légers ultraperformants." Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège , Vol. 82, (2013), 143-148.

[29] Paul, D. and L. M. Robeson, "Polymernanotechnology: nanocomposites." Polymer , Vol .49, n°15, (2008), 3187-3204 .

[30] Marzano, M , Celle, P , « Les matériaux composites ». ANFA. (2014), 89 p.

[31] Okpala, C. C, "The benefits and applications of nanocomposites." Int J Adv Engg Tech, Vol.12, n°18, (2014).

[32] Vivek Kumar Modi, Yagyanarayan Shrivies, Chandan Sharma et al. "Review on Green Polymer Nanocomposite and Their Applications". International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, vol.3, (2014), 17656 p.

[33] Livage, J, « Les procédés sol-gel », L'actualité chimique, Vol.10, (octobre 1997), 4-10.

[34] Collignon, F, « Le Sol-Gel : la chimie douce au service de l'innovation technologique ». Le Journal des Ingénieurs, n°119, (Mars 2009), 10-18.

[35] Bader, L et al, « Le traitement sol-gel appliqué aux matériaux métalliques ». Hybriprotech, France, (2007-2013), 58 p.

[36] Corriu, R., T. A. Nguyễn, et al, « Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux », Palaiseaux, Ecole polytechnique, (2008).

[37] Chloé, M, « élaboration et caractérisation de matériaux hybrides à base de nanocellulose et de nanoparticules inorganiques », mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie extensionnée, l'université du Québec à Montréal, (2014), 22 p.

[38] Livage, J, « Les matériaux céramiques bénéficient des procédés sol-gel ». Matériaux & Techniques, Vol. 82, n°6-7, (1994), 23–32.

[39] Frédéric, S, Jean, L , Carpentier, J, « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques ». Chimie nouvelle, n°116, (2014), 12 p.

[40] Servant, L., G. Le Bourdon, et al, "Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre", Photoniques, Vol. 53, (2011), 68-73.

[41] Benedetto, D , & Breuil, P, « Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible ». Techniques de l'Ingénieur, Vol. 2595, (2007), 1-20.

[42] Lalonde, D, "Caractérisation Électrique Et Thermique De Matériaux En Composite De Carbone Utilisés En Aéronautique Dans Le Cadre D'études De Solutions De Retour De Courant." , (2011).

[43] Molon-Noblot, C. G. E. S, "La microscopie électronique a-balayage: principe et applications." Rev. Fr. Histotechnol, Vol. 2, n°1, (1989), 49-54.

[44] Brisset, F, « Microscopie électronique à balayage et microanalyses », EDP sciences, (2012).

Annexe

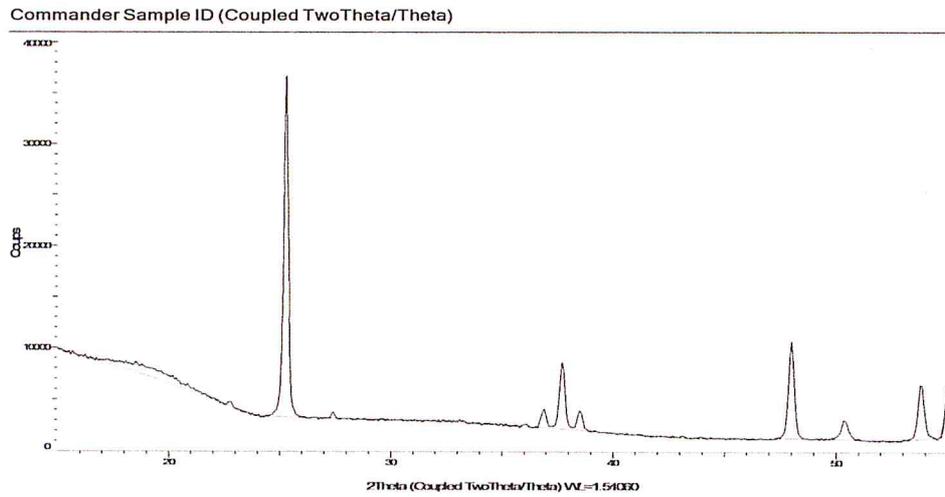


Figure 1 : spectre de diffraction des rayons X du TiO2

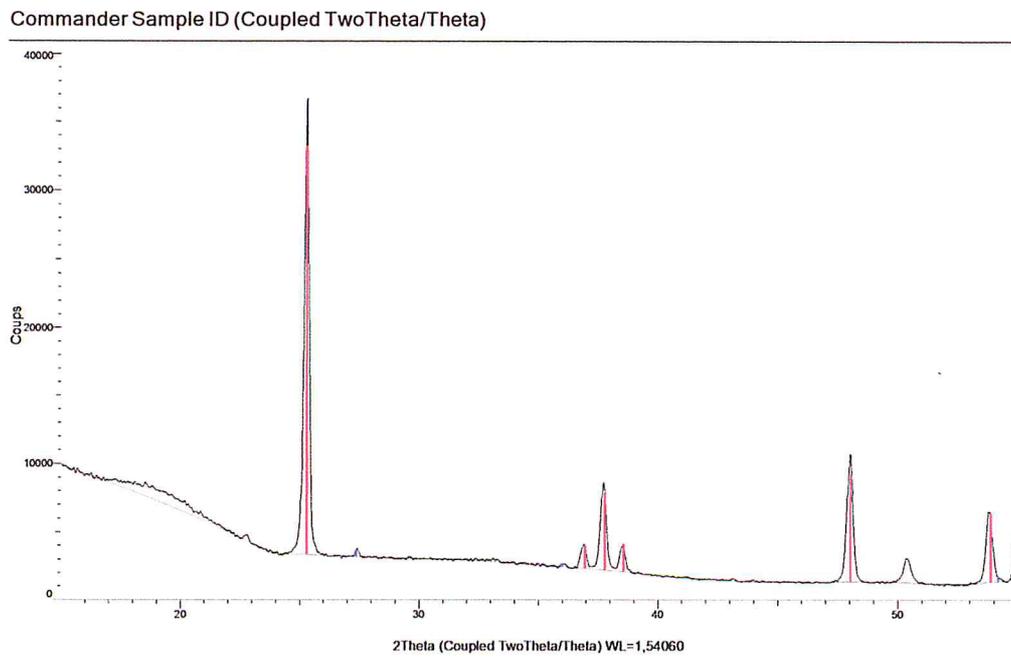


Figure 2 : spectre de diffraction des rayons X du TiO2 après identification.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

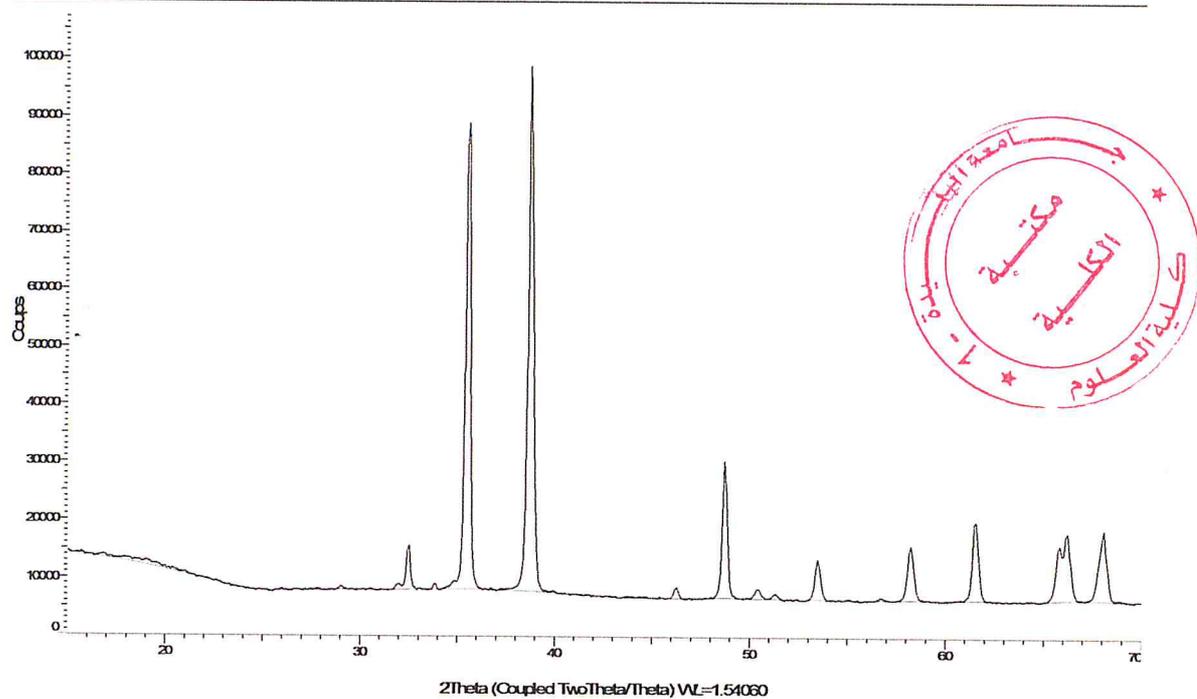


Figure 3 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre CuO.

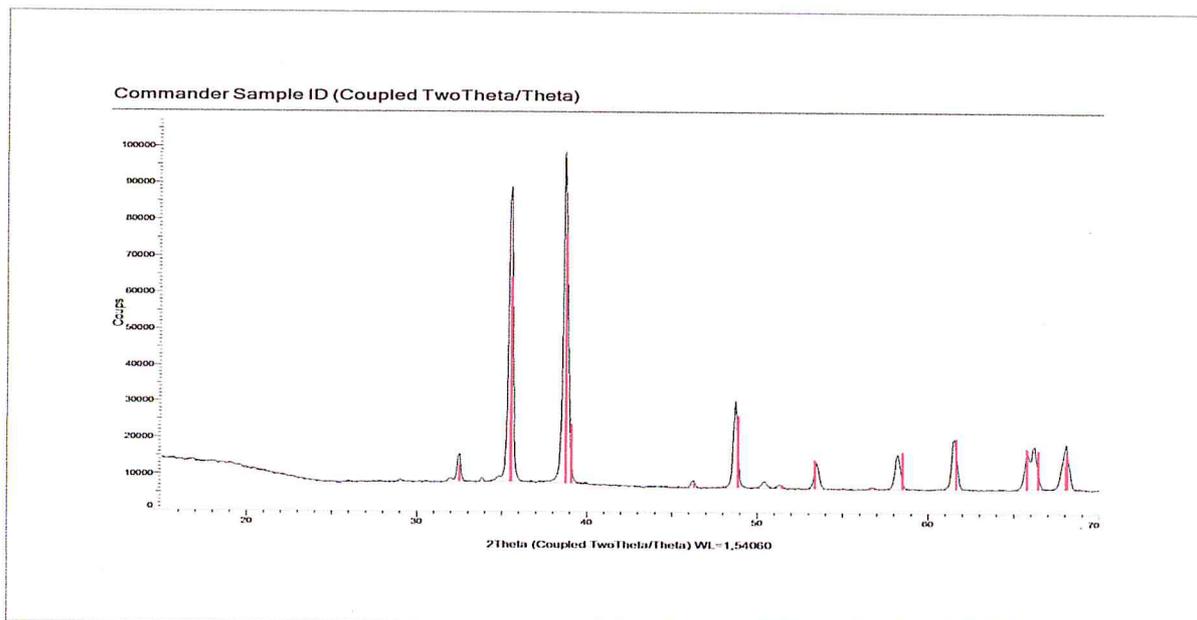


Figure 4 : Spectre de diffraction des rayons X d'identification de la poudre CuO .