

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

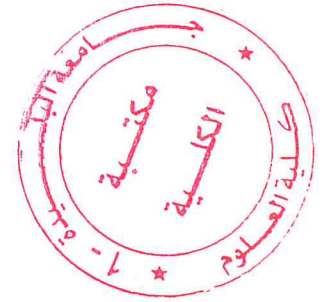
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

Université SAAD DAHLEB BLIDA



Faculté des sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

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

Spécialité : Chimie Appliquée

Présenté par : Djaidi Sara et Meddour Chahla

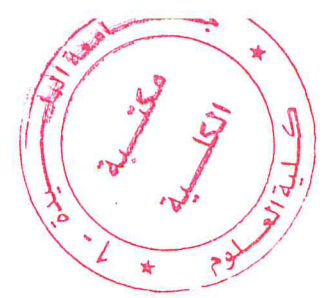
THEME

**Elaboration et Caractérisation des nanoparticules de TiO₂
dopées par des métaux de transition (Fe (III), Cu (II))**

Soutenu Publiquement le 11/10/2018 devant le jury :

Mr. M.Kars	Maitre de conférences 'A'	Université de Blida 1	Président
Mr.A.Ouradi	Maitre de conférences 'B'	Université de Blida 1	Examineur
Mme. A. Bessi	Maitre- assistante	Université de Blida 1	Promotrice

Octobre 2018



Remerciements

Nous remercions le bon dieu pour nous avoir donné le courage, la patience, la volonté et la bonne santé à finaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire pédagogique du Département de Chimie à la Faculté de science de l'Université Saad Dahlab Blida1.

Bien évidemment nous tenons tout d'abord à remercier notre promotrice Madame A. BESSI, d'avoir proposé ce sujet de mémoire et d'accepté d'encadrer ce travail. Nous la remercions chaleureusement pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité, ses recommandations ainsi leur encouragement, leur aides, leur conseils précieux et les orientations qu'elle nos apportées durant toute la durée de la réalisation de ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à monsieur «M.KARS », maitre de conférence 'A' à l'université Saad Dahlab Blida1, d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Nous tenons à remercier monsieur «A.OURADI », maitre de conférence 'B' à l'université Saad Dahlab Blida1, pour avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons présenter nos sincères remerciements et notre gratitude à l'égare de monsieur chef de département de chimie A. Boulahouche pour ses conseils et ses qualités humaines et surtout sa disponibilité.

Nous remercions également monsieur R. Belal le directeur du laboratoire de recherche chimie-physique moléculaire et macro-moléculaire pour sa collaboration en acceptant d'analyser nos échantillons ainsi que son équipe, Mme: Belfoudil et Mlle : Elacheache pour nous facilitons de faire les analyses DRX, IRTF et UV-visible. Nous souhaitons à remercier aussi tous les personelles du laboratoire de pavillon '5' pour leur aide et conseils à la réalisation de la partie expérimentale.

Au terme de ce travail, Nous tenons à remercier tous nos camarades qui devenant des amies/ amis pour leur soutien.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

- ❖ *A mes chers parents : Moustapha et Nadja, qui tiennent une place immense dans mon cœur merci pour votre présence sans cesse et votre immense apport pour mon avancement.*
- ❖ *A mes frères et sœurs : Mohammed, Allal, Abd el Ali, Houdhaifah, Soumia, Hafsah, Khaoula, Meriam, Salsabile et Chaïma.*
- ❖ *Le grand remerciement au frère et au lien Sharabali Moustapha "Mourad" pour le soutien et l'encouragement à mener bien ce travail en oubliant pas ma sœur « Fatima Zahra » qui n'a épargné aucun effort pour venir en aide et pour leur encouragement.*
- ❖ *Un grand merci à mon fiancé Mohamed pour leur soutien, leur encouragement pendant toute la durée de ce travail.*

Je suis particulièrement reconnaissante à mes amis : Chahla, Soumia, Fatiha, Necira, Hadjer, Imane, Fatma, Ibtissame, Maroua et Abd Elrahmane pour les bons moments partagés avec eux et pour leurs aide pendant ces années et surtout dans les moments difficiles, Merci.

- ❖ *A ceux qui peuvent se rappeler de ma mémoire et n'ont pas cherché ma note.....*

ISARA &

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents, qui peuvent être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices, pour leur amour, leur confiance, leur aide à avancer dans la vie, pour tous ses conseils et surtout leur présence totale dans ma vie.

A mon cher frère Amine et ma chère sœur Samira et à toute ma famille.

A mes chères amies : Rofaida, Nour el houda aida, Iman et Khadîdja

*Spéciale dédicace à mes camarades de groupe chimie appliquée et mes voisines : Sara, Soumia, Fatiha, Hadjer, Ibtissame, Maroua, Abd Elrahmane, Fatma, Imane et Chamia
Fatma Zahra.*

*A tous personnes qui m'ont soutenue d'une façon ou d'une autre lors de la réalisation
de ce travail*

& Chahla&

Résumé :

À la suite de l'évolution rapide des nanotechnologies et des nanosciences, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux nanomatériaux. Cette nouvelle approche attire en raison de ses applications dans plusieurs domaines scientifiques. Les exigences et les contraintes actuelles manifestent une tendance générale à la recherche de matériaux nouveaux. Plusieurs méthodes sont disponibles pour l'élaboration de ces nanomatériaux, de nos jours le procédé Sol-Gel est considéré comme l'une des branches majeures des nanotechnologies, qui consiste à concevoir et synthétiser des nanocomposites et des nanoparticules sous une basse température. Pour ce but, cette voie a été privilégiée pour la synthèse de nos échantillons.

L'objectif principal de ce travail était d'élaborer des nanoparticules de TiO_2 pures, dopées par des métaux de transition (Fe, Cu) et d'examiner le rôle du dopage sur l'élargissement du spectre d'absorption du TiO_2 vers le visible. Afin de préparer différents pourcentages des photocatalyseurs TiO_2 dopés, nous avons utilisé le $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, FeCl_3 et $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comme sources d'élaboration de ces produits. Après les synthèses des nanoparticules, nos échantillons ont été caractérisés par diverses méthodes de caractérisations : La diffraction des rayons X (DRX) a montré que tous les échantillons cristallisent sous la phase anatase. La taille des particules diminue quand le pourcentage du dopant (Fe et Cu) augmente, de (19nm) pour le TiO_2 pur à 10.5nm pour (TiO_2 -Fe) et à 13.5nm pour (TiO_2 -Cu) relative à 4% en poids de chaque dopant.

Les micrographes de microscope électronique à balayage (MEB) montrent une forme irrégulière avec une taille nanométrique. Par ailleurs les spectres d'absorptions infrarouges (IRTF), montrent que les photocatalyseurs préparés présentent une fréquence vibrationnelle caractéristique de Ti-O confirmant la formation de dioxyde de titane. Une deuxième partie de ce travail est basée sur la dispersion de ces nanoparticules synthétisée dans une matrice polymérique de polysulfone. La morphologie et la dispersion des nanoparticules ont été identifiées par MEB. Les micrographes montrent une bonne dispersion et bonne homogénéité à la surface, avec une certaine agglomération, alors que la spectroscopie UV-Visible montre une sensibilisation plus importante pour les métaux dopants qui ont marqué un effet bathochrome de 318nm jusqu'à 383nm. Cela résulte d'une diminution de l'énergie de gap optique. L'activité photocatalytique est testée sur la dégradation de colorant bleu de méthylène « BM » sous l'irradiation de la lumière UV-

visible. Au vu des résultats obtenus, le titane dopé en fer et cuivre, montrent une amélioration de l'activité photocatalytique, due à une grande adsorption du colorant sur les nanomatériaux synthétisés et à l'extension de l'absorption au domaine du visible.

Mots-clés: Nanoparticules, dioxyde de titane, Sol-gel, Anatase, nanocomposites, polysulfone, activité photocatalytique.

ملخص:

بعد التطور السريع للتكنولوجيات والعلوم النانومترية، ركزت العديد من الدراسات و الأبحاث حول المواد النانومترية، وتلقت إهتماما كبيرا نظرا لتطبيقاتها في العديد من المجالات العلمية. حيث توضح المتطلبات والقيود الحالية وجود اتجاه عام نحو التصغير والبحث عن مواد جديدة، بإستعمال تقنيات و طرق مختلفة. تعتبر اليوم عملية الصول-جيل واحدة من أهم فروع هذه التكنولوجيا، والتي تهدف بدورها إلى التصنيع والتجميع عند درجات حرارة منخفضة. لهذا الغرض، تم تفضيل هذه الأخيرة من أجل إستخدامها في هذه الدراسة.

إن الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إعداد الجسيمات النانومترية لثاني أكسيد التيتان النقي. المطعم بالعناصر الانتقالية (الحديد، النحاس) واختبار الهدف من هذا التطعيم على توسيع طيف الامتصاص لثاني أكسيد التيتان مختلفة قمنا باستعمال إيزوبروبوكسيد التيتان، ثلاثي كلور الحديد و كبريتات نحو المجال المرئي. للإعداد نسب النحاس خماسية التيمييه كمصادر للمواد المحضرة، (الإيثانول، الميثانول) كمذيبات و حمض الخل كمحفز. فيما يلي قمنا بتحليل عيناتنا عن طريق انعكاسات الأشعة إكس، حيث أظهرت النتائج أن جميع العينات تبلورت و أخذت شكل أنتاج، في حين أن حجم الجسيمات إنخفض مع تزايد نسبة التطعيم. سواء بالحديد أو النحاس فكانت كالتالي: 19 نانومتر فيما يخص ثاني أكسيد التيتان، 10.5 نانومتر بالنسبة للتطعيم بالحديد و 13.5 نانومتر بالنسبة للنحاس (فيما يتعلق بنسبة 4% لكل تطعيم)، في حين أظهرت صور مجهر المسح الإلكتروني شكل غير منتظم للجسيمات مع حجم نانومتري. كما أظهرت من جهة أخرى التحاليل عن طريق الأشعة تحت الحمراء عن ظهور ذبذبات تنسب إلى الرابطة الكيميائية التي تمثل ثاني أكسيد التيتان مؤكدة بذلك عن تكون المركب المطلوب.

الجزء الثاني من هذا العمل تتمثل في توزيع هذه الجسيمات في مصفوفة البوليمر (البولي سلفون). و قد تم تحديد مورفولوجيا وتوزع هذه الجسيمات النانومترية بواسطة مجهر المسح الإلكتروني فأظهرت النتائج توزع جيد و متجانس لهذه الأخيرة على السطح كما أظهرت أيضا جزء من التكتلات ذات حجم نانومتري. في حين أن التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية يظهر حساسية أكبر للمعادن المشبعة التي ترفع طول الموجة الممتصة من 318 نانومتر إلى 383 نانومتر مما أدى إلى انخفاض في طاقة الفجوة. من جهة أخرى قمنا باختبار النشاط التحفيزي الضوئي من خلال تحلل أزرق البروموتيمول تحت الإشعاع الضوئي المرئي، وفي ضوء النتائج التي تم الحصول عليها فإن التيتانيوم المطعم بالحديد و النحاس، أثبتت فعليا التحلل الطيفي لأزرق البروموتيمول بفضل التحسن الملحوظ لهذا النشاط، وهذا راجع للإمتزازها الكبير لهذا الملون و كذا تمدد مجال إمتصاصها إلى المجال المرئي.

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد التيتان، الجسيمات النانومترية، المركبات النانومترية، أنتاج، صول-جيل، بولي سلفون، النشاط التحفيزي الضوئي.

Abstract:

As a result of the fast evolution of nanotechnology and nanoscience, numerous studies and researches have been focused on nanomaterial because of their applications in several scientific fields. Current requirements and constraints show a general trend towards research for new materials. Several methods are available for the development of these nanomaterials, nowadays the Sol-Gel process is considered as one of the major branches of nanotechnology which consists in designing and synthesizing at low temperature. For this purpose, this study of synthesis favored the same method.

The main objective of this work was to develop TiO₂ nanoparticles pure, doped with transition metals (Fe, Cu) and to examine the role of doping on the broadening of the absorption spectrum of TiO₂ towards the visible. In order to prepare different percentages of the doped TiO₂ photocatalysts, we have used Ti (OC₃H₇)₄, FeCl₃ and CuSO₄.5H₂O source of products, ethanol and methanol as solvents and acetic acid (C₂H₄O₂) as catalyst. After synthesis of nanoparticles, our samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), indicating that all samples crystallize with the anatase phase, the particle size decreased when the percentage of the dopant (Fe and Cu) increased. From (19nm) of pure TiO₂ to 10.5nm (TiO₂-Fe) and to 13.5nm for (TiO₂-Cu 4%) in point of each dopant, whereas the Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs showed an irregular shape with a nanometric size. In addition, the infrared absorption spectra FTIR showed that the photocatalysts prepared present a characteristic vibration frequency of Ti-O confirming the formation of titanium dioxide. Another part of this review investigated the dispersion of these nanoparticles synthesized in the polysulfone polymer matrix. The morphology and the dispersion of the nanoparticles were identified by SEM which gave a good dispersion and good homogeneity on the surface, but rather an agglomeration. UV-Vis spectroscopy showed a greater sensitization of the doped metals that can be absorbed from 318nm to 383nm, these results of decrease in the energy gap. The photocatalytic activity was tested on the degradation of dye "BM" under irradiation of visible light. The results obtained mentioned that the titanium doped with Iron and Copper showed that the photo degradation of the BM through an improvement in this activity due to a great adsorption of the dye on the nanomaterial synthesized with an extension of the absorption in the field of the visible one.

Keywords: Nanoparticles, titanium dioxide, Sol-gel, Anatase, nanocomposites, polysulfone, photocatalytic activity.

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Symboles	
Abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I: Etude bibliographique	
I. Introduction	3
I.1. Les nanotechnologies et nanosciences	3
I.2. Les nanomatériaux	3
I.3. Les nanoparticules	4
I.3.1: Classification des nanoparticules	5
I.3.2: Propriétés des nanoparticules	5
I.3.3: Synthèse des nanoparticules	6
I.3.4: Applications industrielles des nanoparticules	6
I.4. Présentation de dioxyde de titane	7
I.4.1: Propriétés de dioxyde de titane(TiO_2)	8
I.4.2: Procédés d'élaborations de dioxyde de titane(TiO_2)	10
I.4.3: Applications de dioxyde de titane	11
I.4.4: Mécanisme d'activité photocatalytique de TiO_2	11
I.5. Méthodes de dopage de dioxyde de titane	13
I.5.1: Dopage avec les non métaux	13
I.5.2: Dopage avec les ions métalliques	14
I.6. Les nanocomposites	14
I.6.1: Présentation des nanocomposites	14
I.6.2: Classification des nanocomposites	14
I.6.3: Propriétés et applications	16
I.7. Nanocomposites (PSu/ TiO_2)	16
I.7.1: Généralité	16

I.7.2: Polysulfone	17
I.7.2.1: Présentation de PSu.....	17
I.7.2.2 : Propriétés de PSu	18
I.7.2.3: Applications de PSu	19
I.8. Quelque travaux sur les nanocomposites PSu/TiO ₂	19
Conclusion	20

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

II. Introduction	21
II.1. Méthode de préparation	21
II.1.1: La méthode sol-gel	21
II.2. Techniques de caractérisations	22
II.2.1 : Diffraction des rayons X (DRX)	22
Définition et principe	22
Conditions d'analyse	24
II.2.2: Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF)	24
Définition et Principe	24
Conditions d'analyse	25
II.2.3: Spectrophotométrie UV- Visible	25
Définition et Principe	25
Conditions d'analyse	26
II.2.4: Microscope électronique à balayage	26
Définition et Principe	26
Conditions d'analyse	26
II.3. Méthodes expérimentales	27
II.3.1: Synthèse des nanoparticules de TiO ₂ pures et dopées par la méthode sol-gel	27
II.3.1.1: Réactifs et produits chimiques	27
II.3.1.2: Mode opératoire	28
Conclusion.....	30

Chapitre III: Résultats et discussions

III: Introduction	31
III.1. Résultats et discussions	31
III.1.1: Analyses structurales(DRX) des nanoparticules	31
III.1.2: Spectres infrarouges (IRTF) des nanoparticules	35
III.1.3: Analyses par le microscope électronique à balayage(MEB)	38

III.1.4: Propriétés optiques	41
III.1.4.1: Analyse UV-Visible	41
III.1.5: L'activité photocatalytique	43
Conclusion	45
Conclusion générale	46

Références bibliographiques

Annexe

Liste des figures

Figure (I.1) : les différents domaines de taille des nanoparticules et Colloïdes.....	4
Figure (I.2) : les structures cristallines des trois formes de TiO_2 : (a)-rutile, (b)- anatase et (c)- brookite.....	8
Figure (I.3) : Représentation schématique du traitement Sol-gel.....	11
Figure (I.4) : Le mécanisme photocatalytique de TiO_2 , $h\nu_1$: TiO_2 pure, $h\nu_2$: TiO_2 dope par métal.....	13
Figure (I.5) : Les différentes catégories de nanocomposites suivant la nature de matrice.....	15
Figure(I.6) : La structure chimique de polysulfone.....	17
Figure (II.1) : Principe de la diffraction des rayons X.....	23
Figure (II.2) : Schéma des étapes de formation des NPs de TiO_2 anatase.....	28
Figure (II.3) : Organigramme d'élaboration des NPs de TiO_2 dopées par le Fe et le Cu à différents pourcentages.....	29
Figure (III.1) : Le spectre DRX des nanoparticules de TiO_2	31
Figure (III.2) : les spectres DRX de TiO_2 dopé au fer à différents pourcentages calcinés à $500^\circ C$: (a) TiO_2 pure, (b)- TiO_2 - Fe (1%), (c)- TiO_2 -Fe (2%) et (d)- TiO_2 -Fe(4%).....	32
Figure (III.3) : Les spectres de DRX de TiO_2 dopé avec le cuivre à différentes teneurs (a) TiO_2 seul, (b) TiO_2 - Cu (1%), (c) TiO_2 -Cu (2%), (d) TiO_2 -Cu (4%).....	34
Figure (III.4) : Le spectre infrarouge de TiO_2	35
Figure (III.5) : Les spectres infrarouge de TiO_2 dopé avec le fer à différents pourcentages (1%,2% et 4%).....	36
Figure (III.6) : Les spectres infrarouge des nanoparticules de TiO_2 dopées au Cu à différents pourcentages : (a)- TiO_2 -Cu (1%), (b)- TiO_2 -Cu (4%) et (c)- TiO_2 -Cu (6%).....	37

Figure (III.7) : Micrographies MEB des nanoparticules de TiO ₂ dopées par (a-b) Fe et (c-d) Cu.....	38
Figure (III.8) : Les spectres EDX de (i)- TiO ₂ -Fe , (ii)- TiO ₂ -Cu.....	39
Figure (III.9) : Micrographies des nanocomposites PSu chargé a 10% (en poids) de (a)- TiO ₂ pur et (b)- TiO ₂ -Fe.....	40
Figure (III.10) : Spectres d'absorptions de(a) -TiO ₂ pur et PSu chargé par (b)- TiO ₂ pur,(c)- TiO ₂ -Fe et (d)- TiO ₂ -Cu à différents pourcentages.....	41
Figure(III.11) : Le montage de l'activité photocatalytique.....	43
Figure (III.12) : L'activité photocatalytique de TiO ₂ pur et dopé par le Fe et le Cu à différentes teneurs sur la dégradation de bleu de méthylène a $\lambda = 664\text{nm}$	44

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Les propriétés physiques et thermiques de TiO ₂	9
Tableau (I.2) : Les indices de réfractions des polymorphes de TiO ₂	9
Tableau (I.3) : Les caractéristiques de polysulfone (PSu).....	18
Tableau (II.1) : Réactifs et produits chimiques utilisés.....	27
Tableau (II.2) : Les différents pourcentages des charges dans les nanocomposites préparés.....	30
Tableau (III.1) : La variation de la taille de cristallite de TiO ₂ dopé par le fer à différents pourcentages.....	33
Tableau (III.2) : La variation de la taille de cristallite de TiO ₂ dopé par le cuivre à différentes concentrations.....	35
Tableau (III.3) : La variation de l'épaisseur des films minces de PSu chargé par TiO ₂ , TiO ₂ -Fe et TiO ₂ -Cu à différentes teneurs.....	42

Symboles

nm : nanomètre

μm : micromètre

eV : électro volte

$^{\circ}\text{C}$: degré Celsius

d : distance inter-réticulaire

θ : l'angle d'incidence des rayons X

λ : la longueur d'onde

Å : Angström

J : joule

Mol : mole

mg : Milligramme

Cm : Centimètre

η : Viscosité

min: minute

Pa: Pascale

s: second

h : constant de Planck

E_c : énergie du bas de la bande de conduction

E_v : énergie du haut de la bande de valence

kJ : kilojoule

rad : radians

Abréviations

NPs : Nanoparticules

TiO₂ : Dioxyde de titane

TiTP : Isopropoxyde de titane

ZnO : Oxyde de zinc

KBr : Bromure de potassium

PSu : Polysulfone

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

DRX : Diffraction des rayons X

UV : Ultra-Violet

MEB : Microscope électronique à balayage

EDX : Energie dispersitive des rayons X

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

M_w : Masse molaire moyenne en poids

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

Introduction générale :

De nos jours, les recherches de nouveaux matériaux attirent de plus en plus d'attention. En particulier, l'importance commerciale des polymères a conduit une enquête intense en raison de leurs propriétés, telles que la faible densité, haute résistance, haute élasticité, plasticité, flexibilité, etc [1]. Mais malheureusement les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes et limitent ses applications [2].

Au cours de dernières années, le progrès de la nanotechnologie devient une nouvelle piste pour le développement de la science des polymères par l'orientation vers les nanocomposites, l'assemblage final de nano-objet et la matrice polymérique conduit à des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. Cette amélioration constitue actuellement un domaine de recherche et de développement extrêmement vaste, trop multidisciplinaire, plus actifs et évolue rapidement au niveau mondial [1].

Parmi ces nanomatériaux qui ont attiré beaucoup d'attention, le TiO_2 a été largement étudié suite à ses propriétés (physico-chimique, optique et électroniques...), en vue des diverses activités de TiO_2 [3], précisément sa haute activité photocatalytique pour traiter la pollution environnementale soit dans l'eau ou dans l'air. Cette intéressante application constitue l'un des plus vastes domaines réservés par la communauté scientifique à l'étude de dioxyde de titane (TiO_2) [4] et d'améliorer le rendement de cette activité, qui a été signalé par le dopage avec des ions de métaux de transition ou des non métaux qui aide le réseau TiO_2 a capté le plus grand pourcentage de faisceau lumineux (plus de 4%). Elle permet aussi d'améliorer les propriétés électriques et magnétiques de cet oxyde métallique [5].

Plusieurs techniques sont utilisées pour élaborer des nanoparticules et nanocomposites de PSu/TiO_2 , notre choix s'est porté sur le procédé sol-gel qui est considéré comme l'une des techniques les plus prometteuses pour la préparation de nanostructures de TiO_2 photocatalytiques avec une bonne qualité cristalline.

L'objectif de cette étude est basé sur la synthèse des nanoparticules de TiO_2 non dopées et dopées avec des métaux de transition (Fe, Cu) et d'étudier l'effet du dopage sur les différentes propriétés de TiO_2 .

Introduction générale

En plus de cette introduction générale et d'une conclusion générale, le présent manuscrit est constitué de trois grands chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative aux nanoparticules et plus précisément le dioxyde de titane et leur différentes propriétés importantes (structure, synthèse et aux domaines d'applications). Ce chapitre inclut aussi les nanocomposites et leurs propriétés, applications, insisté sur le polysulfone.
- Le second chapitre comporte en détaille le procédé chimique de dopage sol- gel et les techniques expérimentales de caractérisations.
- Le Troisième chapitre représente la discussion des résultats expérimentaux obtenus pour les différents échantillons préparés.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. Introduction :

Une nouvelle révolution industrielle s'amorce autour des nanotechnologies, celle-ci est la compréhension et le contrôle de la matière aux dimensions nanométriques [6]. Ce domaine consiste également des nano-objets de taille inférieure à 100nm ce qui induit une plus grande proportion d'atomes de surface que dans un matériau massif [7]. Ces nano-objets peuvent être incorporés ou produits dans une matrice polymérique pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques ou thermiques... etc [8].

Parmi ces nano-objets on a pensé en particulier au dioxyde de titane (TiO_2), qui prend un effet intéressant depuis plusieurs années, en raison de ses propriétés semi-conductrices, Sa bonne stabilité chimique et sa biodégradabilité élevée. Tous ces avantages ont engendré une importance de la part des scientifiques pour l'utiliser dans plusieurs activités surtout la photocatalyse [9]. Le polysulfone (PSu) est l'un des matériaux les plus largement utilisés dans l'industrie des membranes, qui présente de nombreux avantages, par ex. faible coût, bonne stabilité thermique, stabilité chimique, résistance au acide et alcalin et bonnes propriétés mécaniques[10].

I.1. Les nanotechnologies et nanosciences :

Les nanosciences sont définies comme l'ensemble des études concernant d'une part des «nano-objets» c'est-à-dire les entités matérielles dont la taille est de l'ordre du nanomètre. D'autre part la transformation de ces entités en nouvelles formes de la matière [11].

Les nanotechnologies sont à la fois un ensemble d'outils, d'instruments, de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, manipuler, fabriquer, mesurer, les objets nanométriques[12].

I.2. Les nanomatériaux :

Un nanomatériau est un matériau composé ou constitué des nano-objets, dont l'une ou plusieurs dimensions externes dont la gamme de taille située entre 1à100nm et présente des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique [13].

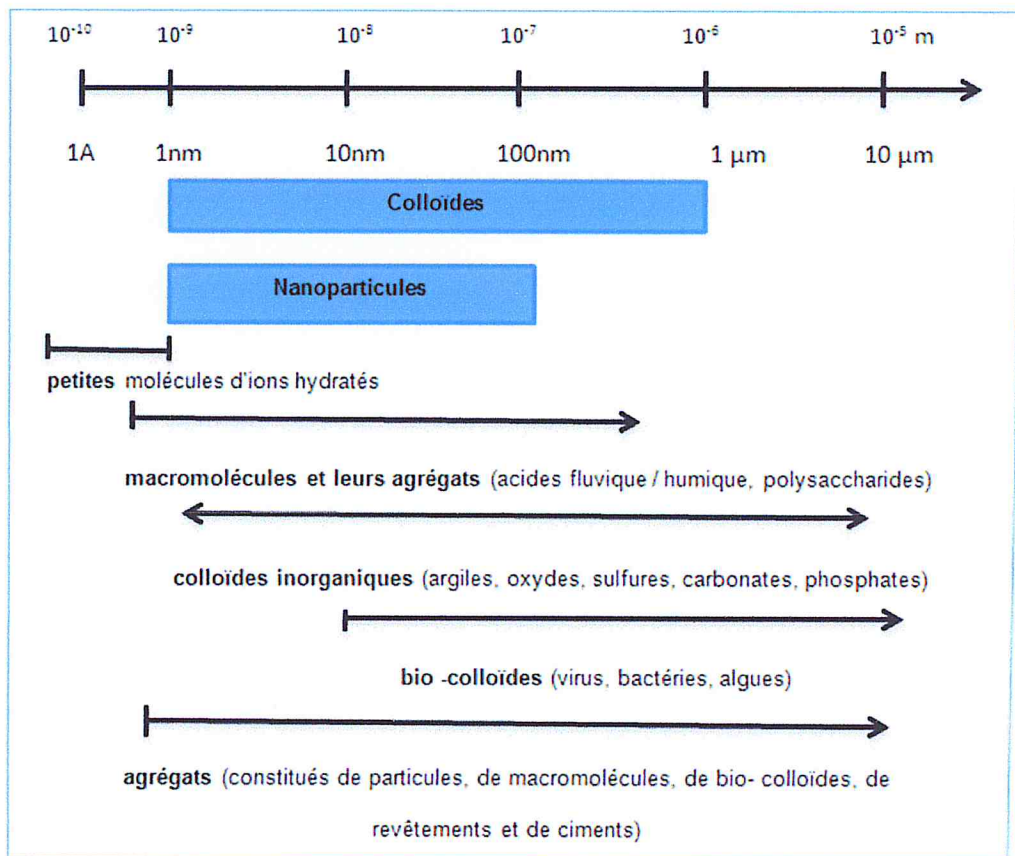
Chapitre I : Etude bibliographique

Ces nano-objets peuvent être classifiés en termes de dimensionnement des nanostructures impliqués sous trois catégories :

- Les nanoparticules : sont des nano-objets dont les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, par exemple : dioxyde de titane, oxyde de zinc.
- Les nanofibres, nanotubes : sont rapporté à des nano-objets dont deux dimensions sont à l'échelle nanométrique.
- Les nano-feuillets plats : qui définissent des nano-objets dont une dimension se situé à l'échelle nanométrique [14].

1.3. Les nanoparticules :

Les nanoparticules sont considérées comme des particules solides dont une des trois dimensions au moins est inférieure à 100nm. Fabriquée par la voie des nanotechnologies dans une incroyable diversité de forme et de nature, elles peuvent être sphériques, tubulaires ou irrégulières et peuvent exister sous forme d'agrégats ou agglomérées dans le cas de suspension [15].



Figure(I.1) : les différents domaines de taille des nanoparticules et Colloïdes [16].

I.3.1. Classification des nanoparticules :

Les sources des nanoparticules (NPs) sont divisées en deux catégories, soit des nanoparticules naturelles (exemple : fumées des volcans) ou bien sont produites par l'homme de manière non intentionnelle (exemple : particules issues de moteur diesel ou particules contenues dans les fumées de soudage) soit de manière intentionnelle en raison de leur nouvelles propriétés (nanoparticules manufacturées) [17].

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

- Classe1 : comprend les films minces et revêtements de surface inférieur à 100nm
- Classe2 : consiste sur les revêtements épais et filtres.
- Classe3 : les NPs sous formes compacte de structure polyédrique ou sphéroïde, cette structure peut être simple (les NPs libres) ou plus complexe qui forme des agrégats ou agglomérats des nanoparticules [18].

I.3.2. Propriétés des nanoparticules :

I.3.2.1- Propriétés physico-chimiques :

Les nanoparticules présentent des propriétés liées à leur taille, surface spécifique, sa réactivité superficielle, et super-paramagnétisme avec une forte réaction d'oxydo-réduction [19]. En effet les NPs sont plus réactive chimiquement grâce à un plus grand nombre d'atome en surface [7].

Les propriétés physico-chimiques des NPs manufacturées dans la phase liquide sont principalement produites par des réactions chimiques contrôlées présentent naturellement qui sont générées par la dégradation des plantes (argile), alors que dans la phase gazeuse sont généralement crée par des réactions chimiques [12].

I.3.2.2- Propriétés mécaniques :

Les NPs possèdent des propriétés mécaniques intéressantes qui peuvent se traduire par un phénomène de « superplasticité ». Elles permettent ainsi d'améliorer la résistance des matériaux composites sans compromettre leur capacité à se déformer facilement [18].

I.3.2.3- Propriétés photo-catalytiques :

Les nanoparticules ont une surface plus importante favorisant la création de pair d'électrons ou excitons. La production d'exciton est à la base du processus de

Photocatalyse, parmi les photocatalyseurs les plus utilisés et précisément le TiO_2 dans ce cas l'énergie apportée pour l'activation du catalyseur doit se faire sous forme de rayonnement UV [18].

I.3.2.4- Propriétés optiques :

Les propriétés optiques sont très remarquables à son dimension inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380-780nm), elles réduisent l'absorbance et la diffusion de la lumière comme les NPs des oxydes métalliques (ZnO , TiO_2) sont utilisées en tant que filtres solaires grâce à leur capacité d'absorption des rayonnements UV [18].

I.3.3. synthèse des nanoparticules :

Les NPs 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 [6].

I.3.3.1- Procédés physiques : appelée aussi « top down » qui consiste à la division des objets macroscopiques pour obtenir des objets plus petits tels que : pyrolyse laser, la décharge électrique, évaporation /condensation et décomposition catalytique.

I.3.3.2- Procédés chimiques : cette voie utilise des précurseurs moléculaires, qui en s'assemblant, forment des édifices plus grand comme technique on a : La décomposition thermique, Réduction d'oxydes, Techniques sol-gel, Les fluides supercritiques avec une réaction chimique.

I.3.3.3- Procédés mécaniques : plusieurs techniques sont utilisées tels que : le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse, la consolidation et la densification, Les techniques de forte déformation (torsion, friction) [20].

I.3.4. Applications industrielles des nanoparticules :

De nombreux domaines d'activités utilisant déjà des nanoparticules pour améliorer leur application parmi eux nous citons :

- **Industrie chimique :** les catalyseurs intégrant des nanocomposites actifs pour diminuer la pollution des véhicules moteurs [12]
- **Industrie pharmaceutiques :** les NPs sont utilisées pour améliorer la solubilité des drogues dans l'eau sans l'ajout des excipients nocifs (exemple : médicament anticancéreux) [21].

Chapitre I : Etude bibliographique

- **Industrie alimentaire :** la nanotechnologie en agroalimentaire peut être envisagée comme l'intégration des nanoparticules au sein des emballages alimentaires pour effet d'augmenter le temps de conservation des produits [12].
- **La cosmétologie:** dans les produits cosmétiques existent deux types de nanomatériaux : les nano-émulsions et les nano-pigments [12], ces derniers sont présents principalement dans des crèmes solaires et de soin dermatologiques tel que le dioxyde de titane car il est naturel et absorbant et réfléchissant des rayons UV [22].
- **Sport et loisirs:** grâce aux propriétés physiques, du noir de carbone (rigidité, résistance et légèreté), la nanotechnologie est intégrée dans certains équipements sportifs (exemple : les raquettes de tennis, des clubs de golf) [12].

I.4. Présentation de dioxyde de titane :

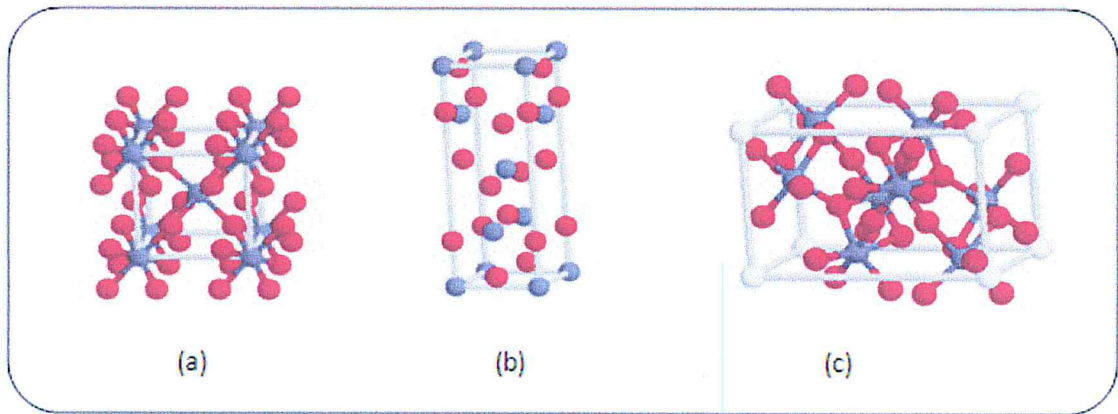
Le semi-conducteur est un matériau solide cristallin possèdent des propriétés électriques intermédiaires entre celles d'isolant et être comparable à celle de métaux. Ces matériaux sont très courants surtout dans la fabrication des composants électriques (exp: les circuits intégrés) [23].

Le dioxyde de titane (TiO_2) appartient à la famille des oxydes métalliques de transitions et obtenu à partir du minerai du titane [9, 24]. Il est très utile comme semi-conducteur grâce à ses caractéristiques uniques : un faible cout, une stabilité biologique et chimique élevée et une non-toxicité ainsi leur grande capacité à diffuser la lumière et sa résistance aux UV [9].

I.4.1. Propriétés de dioxyde de titane(TiO_2) :

I.4.1.1- Propriétés structurales (Cristallographiques) :

Le dioxyde de titane existe principalement sous trois formes cristallines polymorphes à savoir : anatase, rutile et brookite, ces dernières sont présentées dans la figure suivante :



Figure(I.2) : les structures cristallines des trois formes de TiO_2 : (a)-rutile, (b)- anatase et (c)- brookite [25].

- La phase commerciale prédominante du TiO_2 est l'anatase de la structure cristalline tétragonale, cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celle de rutile et de brookite. Elle est métastable et largement étudié en raison de sa haute activité dans les applications photocatalytiques [26].
- Le rutile à une structure similaire à celle de l'anatase à des conditions thermodynamiques particulières, elle est plus stable dans ces conditions mais cette stabilité peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. En effet Zhang et *al* ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14nm [27].
- Alors que la brookite a la structure cristalline orthorhombique et se transforme spontanément en rutile autour de 750°C [26] et moins attractive en photocatalyse [28].

Dans les trois phases l'octaèdre de titane à une structure (TiO_6) centré sur l'atome de titane et les sommets ménageant par les atomes d'oxygènes [29].

I.4.1.2- Propriétés physico-chimiques et thermiques :

Les caractéristiques physico-chimiques de dioxyde de titane dépendent de la nature de la phase cristalline mais aussi de la taille des cristallites. C'est un solide inorganique blanc

Chapitre I : Etude bibliographique

Éclatant grâce à sa capacité à absorber les rayons UV, réfringent, thermostable, cristallin, inodore, inflammable et insoluble dans l'eau et les solvants organiques [30].

D'autres caractéristiques physiques et thermiques de TiO₂ sont présentées dans le tableau Ci-dessous :

Tableau (I.1) : Les propriétés physiques et thermiques de TiO₂ [24].

Phases	Anatase	Rutile	Brookite
Propriétés			
Masse volumique (g /cm ³)	3,89	4,24	4,12
Rayon atomique (Å)	r (Ti) = 0,605 r (O) = 1,36	r (Ti) = 0,605 r (O)=1,36	r (Ti) = 0,605 r (O)=1,36
Enthalpie de formation ΔH_f° (298,15K) (kJ/mol)	-939,27±1,26	-944,50±0,96	-941,00
Entropie de Formation ΔS_f° (298.15K)(kJ/mol)	49,95±0,42	50,37±0,21	/

I.4.1.3- Propriétés optiques et électriques :

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂ la rutile à un indice de réfraction le plus élevé (tableau I.2), ce qui résulte un grand pouvoir couvrant avec une utilisation remarquable dans l'industrie des peintures [25].

Tableau (I.2) : les indices de réfractions des polymorphes de TiO₂ [25].

Phases	Anatase	Rutile	Brookite
Indice de réfraction	2,48-2,56	2,61-2,89	2,58-2,70

D'autre part cet oxyde métallique a une propriété semi-conductrice avec une bande interdite de 3,23eV et une longueur d'onde 380nm correspond à la forme anatase. Une bande interdite de 3,00eV et longueur d'onde 420nm pour la phase rutile, ce qui permet de l'utiliser dans la fabrication des cellules photovoltaïques [4,25].

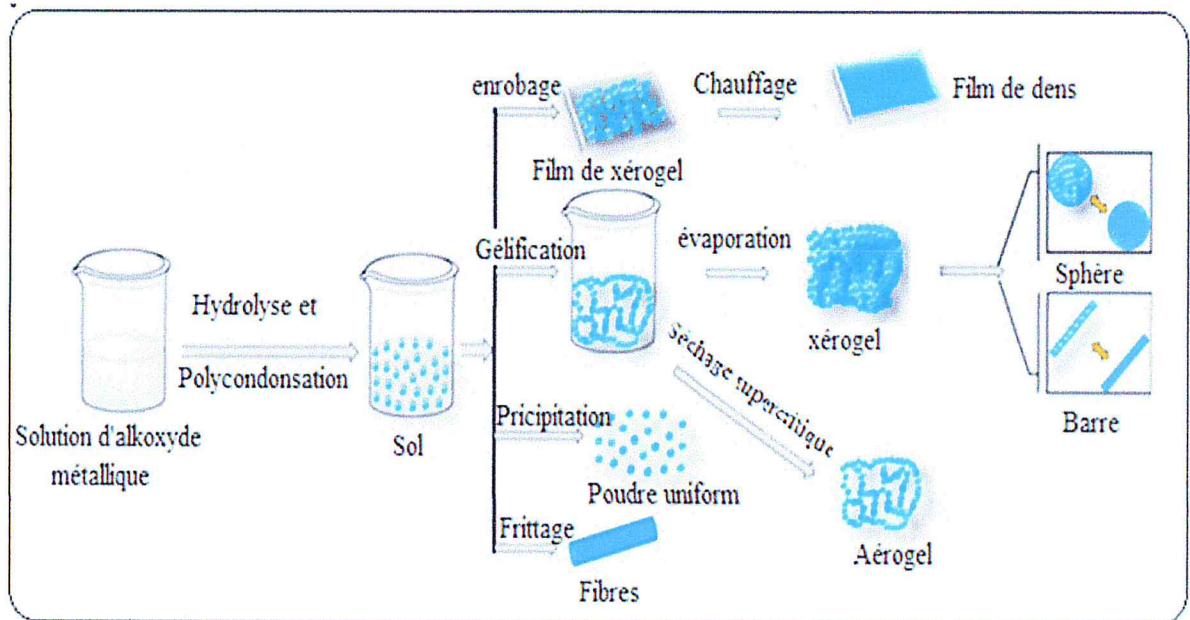
I.4.2. Les procédés d'élaborations de dioxyde de titane(TiO₂) :

Différentes méthodes ont été utilisés pour préparer le dioxyde de titane ultrafin tels que :

I.4.2.1- méthodes physiques : telles que la méthode de l'évaporation de gaz à basse pression, méthode de pulvérisation cathodique, méthode au plasma [31] et le dépôt chimique en phase vapeur(CVD) [32].

I.4.2.2- méthodes chimiques :telles que la méthode de décantation, hydrolyse[31], méthode de pulvérisation, méthode d'oxydoréduction, synthèse laser[33], précipitation chimique simple[34], la méthode solvothermale, méthode hydro-thermique, Co-précipitation, précipitation léthargique [31] méthode sol-gel [31, 35, 36].

Parmi ces techniques, le processus chimique sol-gel est considéré comme l'un des plus prometteurs alternatifs parce qu'il présente un certain nombre d'avantages : température de frittage basse, traitement polyvalent et homogénéité au niveau moléculaire [37]. Cette méthode est réalisée en solution constituée en générale par un précurseur, un solvant (alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Les propriétés du gel dépendent de la dose de chaque composé, la nature du précurseur qui est le composé central de la solution, le choix du solvant et du catalyseur. L'organigramme suivant représente les étapes essentielles de cette technique [38] :



Figure(I.3) : Représentation schématique du traitement Sol-gel [25].

I.4.3. Les applications de dioxyde de titane :

L'oxyde de titane est un matériau à large gamme d'application en raison de ses propriétés importantes, donc on le trouvera comme :

- Un ingrédient dans les lutions de protection solaire et les produits alimentaires.
- Un pigment dans les peintures et dans la cosmétologie.
- Un semi-conducteur dans la dégradation photocatalytique de composé organique dans l'eau et l'air (lutte le changement climatique)[39].
- Un agent de blanchiment (forme rutile), entré dans la fabrication des céramiques, caoutchoucs, papiers, textiles et matières plastiques [25].
- Un agent antibactérien en raison de forte activité d'oxydation et superhydrophilicité [5].

I.4.4.Le mécanisme d'activité photocatalytique de TiO_2 :

La photocatalyse hétérogène semi-conductrice est une technique populaire qui a un grand potentiel pour contrôler les contaminants organiques (au milieu aqueux) ou polluants atmosphériques. Parmi divers oxydes photocatalyseurs semi-conducteurs, le dioxyde de

Chapitre I : Etude bibliographique

titane a été l'un des catalyseurs les plus appropriés pour plusieurs applications en raison de long terme stabilité contre la photo corrosion et la corrosion chimique [40].

Le mécanisme photocatalytique est initié par l'absorption du photon $h\nu_1$ avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite de TiO_2 ($\sim 3,23\text{eV}$ pour la phase anatase) qui produit une paire électron-trou sur la surface des nanoparticules de TiO_2 (figure I.4). Un électron est promu à la bande de conduction (BC) alors qu'un trou positif est formé dans la bande de valence (BV) ainsi les électrons excités et les trous peuvent se recombiner et dissiper l'énergie d'entrée en tant que chaleur se coincer dans des états de surface métastables, ou réagir avec donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons adsorbés à la surface du semi-conducteur ou dans l'environnement électrique (double couche des particules chargées). Après réaction avec l'eau ces trous peuvent produire des radicaux hydroxyles avec potentiel oxydant redox, ces trous et radicaux ($\cdot\text{OH}$, O^{2-} , H_2O_2 , O_2) jouent des rôles importants dans le mécanisme réactionnel de photocatalyse [5].

Nombreux chercheurs utilisent diverses préparations pour la synthèse des nanoparticules de TiO_2 et la modification de surface pour préparer des photocatalyseurs hautement actifs, Il a été signalé que le dopage des ions de métaux de transition peut améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 [40]. Donc dans ce cycle réactionnel l'électron peut être excité à partir de l'état de défaut à la bande de conduction (BC) de TiO_2 par un photon d'énergie égale $h\nu_2$, l'avantage supplémentaire de ce métal est d'améliorer les électrons pour inhiber la recombinaison électron-trou pendant l'irradiation [5].

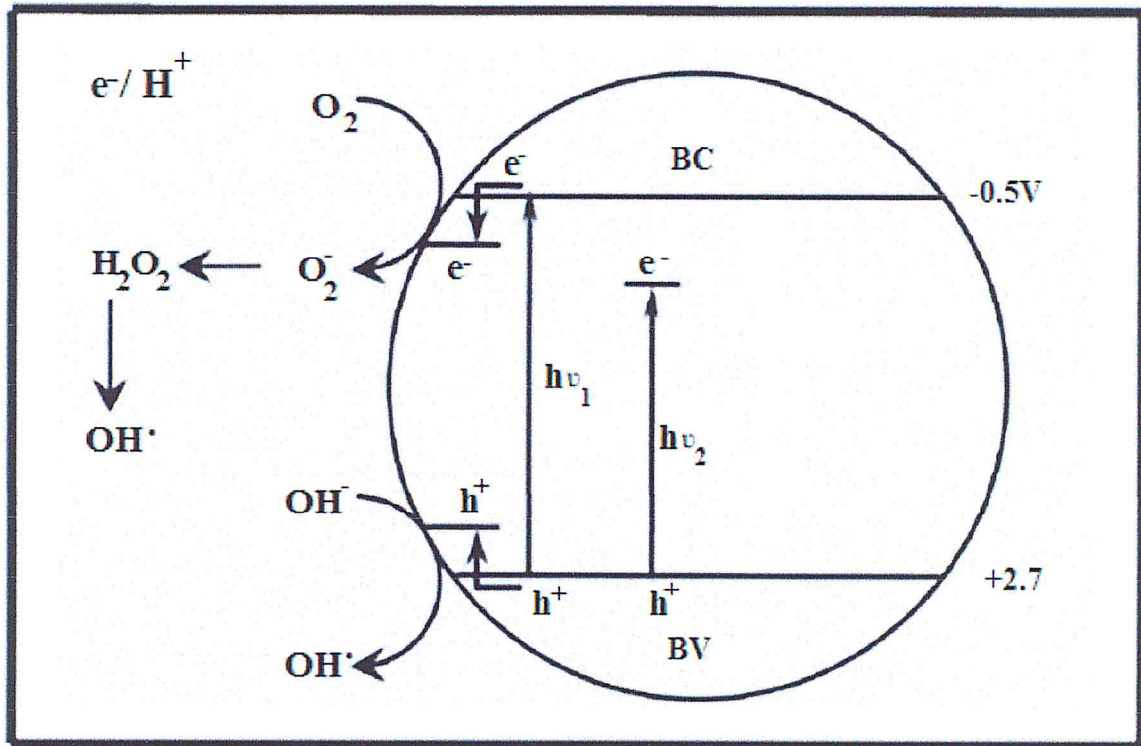


Figure (I.4) : Le mécanisme photocatalytique de TiO₂, hv₁ : TiO₂ pure, hv₂:TiO₂ dope par métal [5].

I.5. Méthodes de dopage de dioxyde de titane :

Il y a un intérêt croissant pour des applications environnementales de dioxyde de titane, qui représente un photocatalyseur efficace pour l'eau et la purification de l'air et pour les surfaces autonettoyantes. Cela montre relativement une haute réactivité et stabilité chimique de TiO₂ sous la lumière ultraviolette ($\lambda < 387\text{nm}$), dont l'énergie dépasse le gap de 3,3 eV dans la phase cristalline anatase. Le développement de photocatalyseur présentant une réactivité élevée sous la lumière visible ($\lambda > 400\text{ nm}$) devrait permettre d'élargir la gamme spectrale d'irradiation lors de l'utilisation du soleil comme source d'irradiation, Plusieurs approches pour une modification de TiO₂ ont été proposées [5].

I.5.1. Dopage avec les non métaux : de nombreux travaux ont été effectués concernant le dopage du TiO₂ avec les non métaux tels que N [41], C [42], Cl [43] ...). Ce dopage vise de façon globale à augmenter le rendement photocatalytique du dioxyde de titane, l'effet positif obtenu est différent selon les impuretés utilisées. Le dopage se distingue de la modification car dans le cas du dopage l'impureté entre dans la structure du corps dopé et peut former des liaisons avec ses atomes [27].

I.5.2. Dopage avec les ions métalliques : le dopage de l'oxyde de titane avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : (Cu [44], Zn [45], Fe [46], Cérium [47], Mg [48], Co [49], Au [50], Mn [51], Ag [52], Pd [53]), plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage conduit à une augmentation de la longueur d'onde du bande d'absorption et une diminution de l'énergie de la bande interdite de TiO_2 [54] cependant, la majorité des travaux adhérents au fait que ce dopage diminue la recombinaison des charges (électrons et trous)[27].

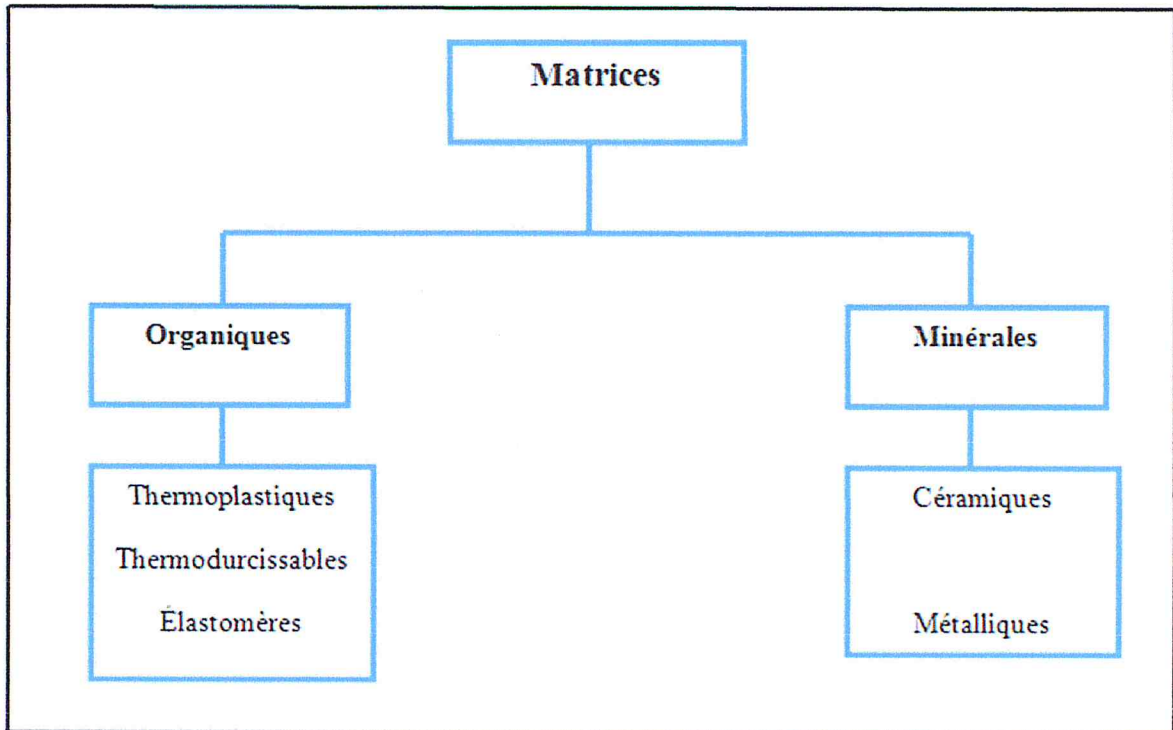
I.6. Les nanocomposites :

I.6.1- Présentation des nanocomposites :

Un nanocomposite est un type particulier de matériau provient d'une combinaison appropriée de deux ou plusieurs phases non miscible [1], l'une appelée la matrice peut être métallique, céramique ou polymère et l'autre appelé renfort(ou charge) présente une dispersion de taille nanométrique [55], d'autre façon on peut le définir comme la combinaison de la technologie des polymères et de la nanotechnologie [1].

I.6.2- Classification des nanocomposites:

En générale ils existent diverse types de nanocomposite nous pouvons les classer selon : la composition, la taille d'inclusion et la morphologie. Sur la base de la nature des matrices, les composites peuvent être classés en deux grandes catégories, comme le montre la figure (I.5).



Figure(I.5) : les différentes catégories de nanocomposites suivant la nature de matrice[56].

Dans l'ordre croissant de la température d'utilisation, les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de température ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degré pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degré pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés dans divers applications en raison de leur unique avantage tel que : la facilité de production, la légèreté et la ductilité [1], par rapport aux matrice a base céramique qui comportent des bonnes propriétés physico-chimiques avec des conditions météo-rogiques qui peuvent résister au rayonnement optique, mais un prix exorbitant restreignent leur vaste application [10]. Différents types de nanocharges ont été étudiés, notamment la silice, l'argile, le noir de carbone, les silicates d'alumine, la cellulose et le dioxyde de titane, qui présente un intérêt particulier. De plus les propriétés des nanocomposites dépendent de la bonne dispersion de la charge dans la matrice [57].

I.6.3- Propriétés et applications des nanocomposites:

Pramanik et *al* [58], rapporte que les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. La réduction de la taille des particules (charge) jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à une activation de l'amélioration des caractéristiques des nanocomposites tels que: les propriétés mécaniques notamment, la résistance électrique et la conductivité électrique, aussi une augmentation de la conductivité thermique, ainsi que de diverses propriétés notamment les propriétés optiques. Les nanoparticules ayant des dimensions et des longueurs d'ondes de la lumière visible (380-780nm), permettant au matériau de conservé ses propriétés optiques ainsi qu'un bon état de surface [57], au côté des propriétés catalytiques. Bagheri et Julkapli [59] ont rapporté que l'incorporation d'un catalyseur dans un matériau polymère améliore grande hydrophilie qui facilitait le délogement des salissures adsorbés. Grâce à ces excellentes caractéristiques les nanocomposites deviennent des systèmes très prometteurs pour nouvelles applications technologiques, Dans le domaine médicale Njagi et *al* [60] ont rapporté des biocapteurs enzymatiques stables basés sur les nanocomposites. En outre dans le secteur électroniques Mallick et *al* [61] ont étudié les applications du nanocomposites dans les dispositifs microélectroniques. On plus de ces applications on peut trouver aussi dans l'emballage alimentaire, gants de protection aux hydrocarbures et au feu, capot de moteur, courroies de distribution et les cartes de circuits imprimées [1].

I.7. Nanocomposites (PSu/ TiO₂) :

I.7.1.Généralité :

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique dans laquelle se répète un (ou plusieurs) motif(s) moléculaire(s) et recombine par la réaction de polymérisation avec une faible interaction entre les chaînes, celle-ci peuvent prendre différentes conformations et peuvent s'orienter sous contrainte mécanique. Les polymères sont caractérisés par deux type de masse l'une moléculaire moyenne en poids (M_w) et l'autre moléculaire moyenne en nombre (M_n) caractéristique de la distribution et de la moyenne du poids des chaînes [55]. Les polymères peuvent se regrouper selon leur comportement thermique en quatre familles sont : les thermoplastiques, les thermodurcissables, les élastomères et les élastomères thermoplastiques [62]. Le mélange de ces polymères avec les nanoparticules

reste l'une des méthodes les plus simples pour fabriquer des nanocomposites fonctionnelles[63].

Dans la recherche sur les matériaux, le développement des nanocomposites de polymères apparaît rapidement comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir les applications des polymères [62]. Le Polysulfone (PSu) a été largement utilisé comme un matériau de membrane dans de nombreux domaines industriels grâce à ses nombreuses propriétés intéressantes, et sa compatibilité avec d'autres matériaux [64].

I.7.2. Polysulfone :

I.7.2.1- Présentation de PSu :

Le polysulfone(PSu) est un polymère de nature hydrophobe rentre dans la famille des polymères thermoplastiques amorphes qui constitue à la répétition d'unité $[C_{27}H_{22}O_4S]_n$ selon la figure (I.6) [65] :

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(PSu), polyarylsulfone et polyarylétherslfone ou polyéthersulfone [66]

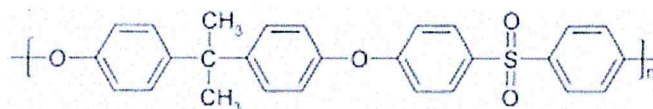


Figure (I.6) : la structure chimique de polysulfone [67].

Le polysulfone est fabriqué à partir de bisphénol A ($HO-(C_6H_4)-C(C_2H_6)-(C_6H_4)-OH$) et de 4,4-dichlorosulfonylsulfone ($R_1-S(O_2)-R_2$) par condensation en plusieurs étapes. La caractéristique la plus déconcertante de la chaîne de squelette de ces polymères est le groupe diphénylène sulfone. L'atome de soufre dans chaque groupe est dans son état d'oxydation le plus élevé et tend à attirer les électrons des ronds benzéniques adjacents. De ce fait résistant à toute tendance à perdre des électrons et le un agent oxydant. Le polysulfone montrent ainsi une résistance exceptionnelle à l'oxydation, la nature aromatique de la diphénylène sulfone peut absorber une énergie considérable appliquée sous forme de rayonnement thermique et résiste ainsi à la dégradation thermique. Le groupe diphénylène sulfone confère ainsi à l'ensemble de la molécule de polymère la

Chapitre I : Etude bibliographique

caractéristique inhérente à la stabilité thermique, Résistance à l'oxydation et rigidité à des températures élevées [66].

I.7.2.2- Les propriétés de PSu:

Les principales caractéristiques de polysulfone sont regroupées dans le tableau(I.3).

Tableau(I.3) : les caractéristiques de polysulfone(PSu)[68, 64,66].

Propriétés	Polysulfone(PSu)
Physiques et Mécaniques	thermoplastique amorphe et sa couleur jaune et transparent bonnes caractéristiques mécaniques (rigidité, fluage, etc.), le taux d'élongation à la rupture est supérieur à 50%, ce qui signifie qu'il peut être étiré facilement
Chimiques	hautement résistant aux acides minéraux alcalins, aux huiles d'hydrocarbures et une très faible absorption d'eau. Soluble dans des solvants organiques polaires tels que les cétones, les hydrocarbures chlorés et les hydrocarbures aromatiques.
Thermiques	Le polysulfone amorphe ayant une température de transition vitreuse comprise entre 180 et 190 °C, cette caractéristique lui confère une propriété thermique élevée.
Electriques	Le PSu présente de bonnes propriétés isolantes électriquement aussi appelé matériau diélectrique.
Stabilité	Le polysulfone combine une excellente résistance à la chaleur avec une excellente stabilité hydrolytique. A des températures élevées, le polysulfone présente une excellente résistance à l'hydrolyse et la perte concomitante de poids moléculaire.

I.7.2.3-Les applications de PSu :

La combinaison des propriétés du polysulfone avec son prix de vente en particulier fait un matériau de prédilection sur plusieurs marchés [66].

- Le polysulfone est largement utilisé dans les applications de restauration, remplaçant dans de nombreux cas l'acier inoxydable et le verre, sa température de déformation à la chaleur et la stabilité hydrolytique sont les principales raisons. En outre, sa résistance chimique est suffisante pour résister à presque n'importe quel type de nourriture.
- L'utilisation de polysulfone dans les applications médicales a continué à croître depuis son introduction en raison de sa stabilité a résisté à la stérilisation répétée avec la vapeur, chaleur sèche ou l'oxyde d'éthylène. Les applications typiques sont les lentilles de contact, les plateaux d'instruments chirurgicaux. Le PSu peut fonctionner comme un milieu propice à la croissance cellulaire, en raison de sa résistance aux acides caustiques, les acides minéraux et le chlore.

I.8. Quelques travaux sur les nanocomposites PSu/TiO₂ :

Le PSu est utilisé surtout dans la fabrication des membranes, le principal inconvénient de la membrane PSu est dû à sa caractéristique hydrophobe qui à son tour encrasse les membranes. Dans l'application pratique l'encrassement de la membrane est un problème sérieux qui entraîne un fonctionnement et un entretien coûteux [66]. Le mélange de ce polymère avec l'oxyde de titane est une méthode simple et efficace pour concevoir de nouveaux matériaux afin d'améliorer les performances des membranes hydrophobes rapportées par des nombreuses littératures [59].

- ❖ Bagheri et Julkapli [59], ont étudié le système polymère (PSu) chargé par des nanocatalyseurs (oxydes métalliques). Ce nanocomposite a été appliqué pour sa dégradation sélective et efficace des polluants de sources aqueuses à l'aide d'une activité photocatalytique.
- ❖ Wang et Zheng [8], montre que l'hydrophilie des membranes a été examinée par l'angle de contact avec l'eau distillée. Les résultats qu'ils ont trouvés, indiquent clairement que l'addition de TiO₂ provoque une diminution de l'angle de contact contrairement à la membrane PSu, et cela signifie que l'ajout de TiO₂ améliore l'hydrophilie des membranes.

Chapitre I : Etude bibliographique

- ❖ Wang *et al* [10], rapport que les membranes TiO₂-Fe pourraient remarquablement affecter l'hydrophilie, le flux d'eau et de résistance au colmatage de la membrane de PSu suivant une performance photocatalytique de polluant Bisphénol A (BPA).
- ❖ D'autre part. Abdullah et Melvin Ng [63], ont démontré une capacité auto-nettoyage des eaux usées de teinture et de la peinture des textiles, qui sont très polluantes pour l'environnement et nuisible à l'homme par des membranes polymériques de PSu et des photocatalyseurs en particulier le TiO₂ qui est extrêmement réactif pour initier la dégradation des colorants (BM et MO).

Conclusion :

Cette étude bibliographique a permis de faire un état de lieux sur les connaissances utilisées dans le domaine de nanotechnologie, celles-ci permettent non seulement de reproduire en très petites versions des produits déjà existants, mais aussi de créer de nouvelle fonctionnalité ou des systèmes extrêmement performants tel que les nanocomposites généralement et les thermoplastique (PSu) spécialement, qui sont un milieu d'étude important et polyvalent. Accompagné d'un renfort semi-conducteur TiO₂ sous forme nanométrique qui leur confère des propriétés physico-chimiques, optiques et électriques intéressantes, permet de trouvé aujourd'hui une grande place de choix dans divers applications (cosmétiques ou environnementales ou même médicales).

Chapitre II :

Méthodes et techniques

expérimentales

II. Introduction :

Ce chapitre est réservé à la présentation de différentes techniques utilisées au cours de notre travail, une description des appareils utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) dopées aux métaux de transition (Fe (III) et Cu (II)) par le procédé chimique sol-gel. Suivie par une application supplémentaire des NPs dans le dopage de la matrice de PSu. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées. Pour l'étude structurale on a utilisé la diffraction des rayons X (DRX) elle a été renforcé par l'analyse infrarouge a transformé de fourrier(IRTf), le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-visible. L'activité photocatalytique des échantillons préparés a été réalisée par la dégradation de bleu de méthylène (MB) sous radiation UV.

II.1. Méthode de préparation :

II.1.1 : La méthode sol-gel :

La méthode sol-gel est une méthode intéressante pour la synthèse des nanoparticules et nanocomposites. Elle est réalisée en solution permettant l'adaptation de certaines caractéristiques structurale souhaitées telles que : l'homogénéité de la composition, la taille des graines, la morphologie et la porosité des particules [9].

Le principe de cette méthode est basé sur la polymérisation inorganique, les réactions passent par quatre étapes : l'hydrolyse, polycondensation, séchage et décomposition thermique.

- **a - hydrolyse** : Cette réaction se fait généralement entre les alcoxydes (des précurseurs de métaux ou de non-métaux) avec l'eau ou des alcools, cela conduit à la formation d'un hydroxyalcoxyde selon la réaction suivant :



Ou (R : groupe alkyle).

Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement et formation d'un groupement hydroxyle (OH), l'hydroxyde formé est instable, en plus de l'eau et de l'alcool, un acide ou une base contribue également à l'hydrolyse de précurseur. [69].

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

- **b- Condensation:** c'est une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées type (HOH), le solvant est en suite éliminé, la réaction peut se déroulée selon deux mécanismes :

**Condensation par oxolation (avec déshydratation) :



** Condensation par alcoxolation (avec désalcoolation) :



Le processus d'hydrolyse/condensation dépend fortement de la quantité d'eau utilisée puisque le taux d'hydrolyse est défini par le rapport entre le nombre de mole d'eau et le nombre de mole de l'ion métallique. C'est ce rapport ainsi que le pH de la solution qui détermine la prédominance de l'une des réactions sur l'autre et permet également de choisir le type du produit final : film, massif ou poudre [70].

A la fin une décomposition thermique (calcination) à haute température est nécessaire pour décomposer le précurseur organique, la taille des particules obtenues est influencée par le contrôle de la température, le pH et la composition de la solution [69].

II.2. Les techniques de caractérisations :

II.2.1 : La diffraction des rayons X (DRX) :

II.2.1.1 : Définition et principe :

La diffraction des rayons X(DRX) est une technique permet l'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons. Le principe de cette méthode consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayon X, et mesuré l'intensité en fonction de l'angle 2θ . Les résultats sont affichés sous forme des diffractogrammes. Le phénomène de diffraction est donc formé par les interférences des ondes diffusées, cette diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée (figure II.1).

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

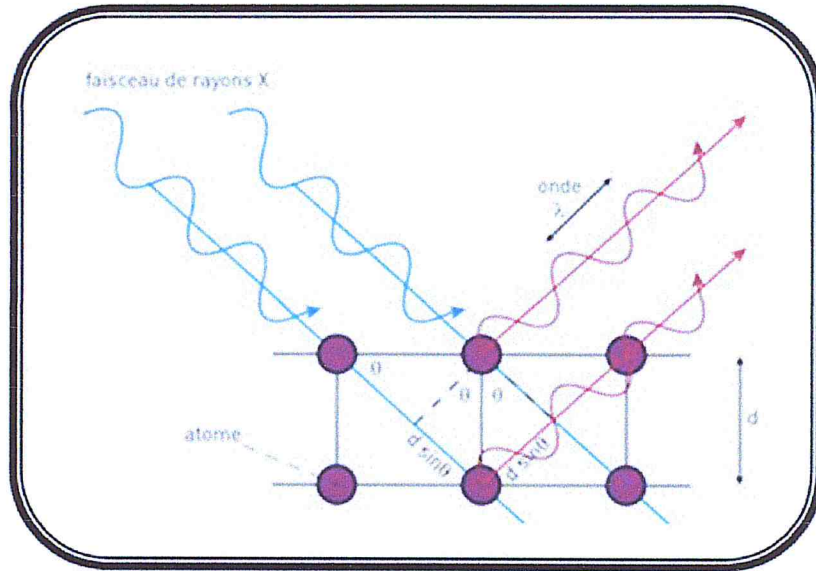


Figure (II.1): Principe de la diffraction des rayons X [38].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots \text{Equation (II.1)}$$

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (degré).

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X [71].

Cette technique offre plusieurs informations physiques sur les cristaux, notamment d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide, les orientations dans le plan et aussi leur taille qui est estimée par l'équation de "Debye-Scherrer"[72].

$$D = (k \times \lambda) / \beta \times \cos \theta \dots\dots\dots \text{Equation (II.2)}$$

Où :

K : un facteur géométrique pris à 0.9.

λ : la longueur d'onde utilisée à 1.54060 Å.

θ : l'angle de Bragg exprimée (en degré).

β : la largeur intégrale et (FWMH) est la largeur à mi-hauteur du pic exprimée (en rad).

D : diamètre moyen des cristallites (Å).

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

II.2.1.2 : Conditions d'analyse :

La diffraction des rayons X (DRX) sur la poudre a été réalisée pour déterminer la nature de la phase cristalline et les tailles de cristallites impliquées en fonction des conditions de dopage et de recuit. Les spectres DRX ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre Buker 2D phaser de radiation $K\alpha$ de anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu}(K\alpha) = 1.5406\text{\AA}$), avec un rayonnement fonctionnant à 30kV/ 10mA. Toutes les données ont été prises pour le domaine 2θ de $[10^\circ-70^\circ]$.

II.2.2 - La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF) :

II.2.2.1 - Définition et Principe :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique efficace pour caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques, elle est utilisée pour des analyses quantitatives et qualitatives.

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. Le principe de spectrométrie IR est basé sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques [73]. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou déformation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome [7].

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre $(2,5\mu\text{m})$ 4000 cm^{-1} et $(100\mu\text{m})$ 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR $(0.8-2.5\mu\text{m})$ ou à l'IR lointain $(2.5-100\mu\text{m})$ [73]. Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La position des bandes observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde correspond aux vibrations d'élongations et inversement, les vibrations de déformations sont observées pour des plus faibles valeurs [7]. En générale, les transitions observées correspondent à des bandes plus ou moins larges, car à chaque transition d'énergie vibrationnelle peuvent s'associer diverses transitions d'énergie de rotation. On ne cherche pas à identifier toutes les bandes d'un spectre IR mais on confirme seulement la présence ou l'absence d'un Groupement fonctionnel [74].

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

II.2.2.2 - Conditions d'analyse :

Les spectres FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type JASCO FT/IR-4100 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 : 1mg de l'échantillon dilué dans 100mg de KBr.

II.2.3. la spectrophotométrie UV- Visible :

II.2.3.1 : Définition et Principe :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique implique des mesures qualitatives et surtout quantitatives, cette dernière se base sur la détermination de la quantité des espèces moléculaires absorbant le rayonnement ce qui conduit à la transition d'électron d'une molécule ou d'atome d'un état fondamental vers l'état excité, cela repose sur l'interaction entre la lumière et la matière[75,76]. Certaines molécules absorbent le rayonnement électromagnétique à des longueurs d'ondes spécifiques (200-800nm) dépendant de la structure des molécules.

La spectrophotométrie est une technique simple, rapide, modérée et applicable à petite quantité de composés mais nécessite une instrumentation sophistiquée à savoir : une source d'énergie, un monochromateur et un système de détection [75,77]. La loi fondamentale qui régit l'analyse quantitative c'est la loi de Beer-Lambert. Elle indique lorsque le faisceau de lumière traverse une cellule transparente contenant une solution de substance absorbante la réduction de l'intensité de la lumière peut se produire mathématiquement comme [78] :

$$A = C.l.\epsilon \dots\dots\dots \text{Equation (II.3)}$$

Où : C : la concentration de soluté en solution (mol /l).

A : absorbance ou densité optique.

l : longueur du trajet du rayonnement à travers l'échantillon (cm).

ϵ : coefficient d'absorption (d'extinction molaire) (L/mol.cm).

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

II.2.3.2 : Conditions d'analyse :

Toutes les mesures d'absorption UV-Visible des matériaux nanocomposites sont données à l'aide de UV-1201 en référence de l'air libre. Les mesures sont effectuées sur la fenêtre spectrale 200-800 nm, et consiste à placer l'échantillon dans la cuve, puis présenter les résultats sous forme de spectre.

II.2.3. Microscope électronique à balayage :

II.2.3.1- Définition et Principe :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un moyen semi quantitatif surfacique basé sur les interactions électrons-matière [27], qui permette de visualiser la structure des cristaux de photocatalyseur utilisés, la taille des cristaux et des agglomérations [24].

Leur principe consiste à explorer la surface du solide par un balayage de trame à l'aide d'un faisceau d'électrons énergétiques lié par un détecteur [79]. Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon, nous complétons l'analyse par l'énergie dispersive des rayonnements X qui permet de donner une analyse chimique élémentaire représenté par un spectre [27].

II.2.3.2- Conditions d'analyse :

La morphologie de surface de nos échantillons a été observé par un microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 650. Il est équipé du système EDX (énergie dispersive X) permettant de faire une étude qualitative et quantitative de nos échantillons sous forme d'un spectre. Avant de commencer l'analyse on dépose une fine couche de carbone ou d'or sur une faible quantité de solide.

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

II.3. Méthodes expérimentales :

II.3.1. Synthèse des nanoparticules de TiO₂ pures et dopées par la méthode sol-gel :

II.3.1.1- Réactifs et produits chimiques :

Les réactifs et les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont regroupés dans le tableau (II.1) .

Tableau(II.1) : Réactifs et produits chimiques utilisés.

Nom de produit	Formule chimique	Propriétés	Source
Ethanol	C ₂ H ₆ O	M= 46.07g/mol d=0.79-0.791 P = 99.8%	SIGMA-ALDRICH
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	M=60.05g/mol d = 1.05 P >= 99.5%	FLIKR-ANALYTICAL
Méthanol	CH ₄ O	M = 32.04 g/mol d = 0.791-0.793 P = 99.7%	SIGMA-ALDRICH
Isopropoxyde de titane (IV)	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	M= 283.8g/mol d = 0.96	ALDAICH-CHEMISTRY
Trichlorure de fer	FeCl ₃	M = 162.21g/mol d = 2.90 P = 97%	FLUKA
Sulfate de cuivre pentahydraté	CuSO ₄ .5H ₂ O	M = 249.677 g/mol d = 2.286 P = 99%	R. P. NOR MAPUR
Tetrahydrofurane(THF)	C ₄ H ₈ O	M = 72.11g/mol d = 0.889 P = 99.5%	PANREAC

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

Polysulfone(PSu)	Udel® P-3500	Mn = 22000	SOLVAL
	LCD MB3	Mw = 78000-84000	
		$\eta = 2.2 - 2.8 \text{ Pa. s}$	

II.3.1.2- Mode opératoire :

La synthèse de dioxyde de titane a été réalisée selon les étapes suivantes :

- Une solution d'éthanol a été versée dans un bécher et mise sous agitation magnétique. à cette solution d'éthanol, on ajoute un volume d'acide acétique. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 5min. un volume d'isopropoxyde de titane est versé goutte à goutte sur le mélange (éthanol - acide acétique).Le mélange a été agité continuellement pendant encore 15 min après l'addition du précurseur pour obtenir une solution jaunâtre.
- La solution finale obtenue a été mise dans un dessiccateur pendant 24h. en suite séchée dans une étuve à 100°C pendant 2h.
- Cette étape est suivie par une calcination à 500°C avec une montée de 2°C/min pendant 5h.

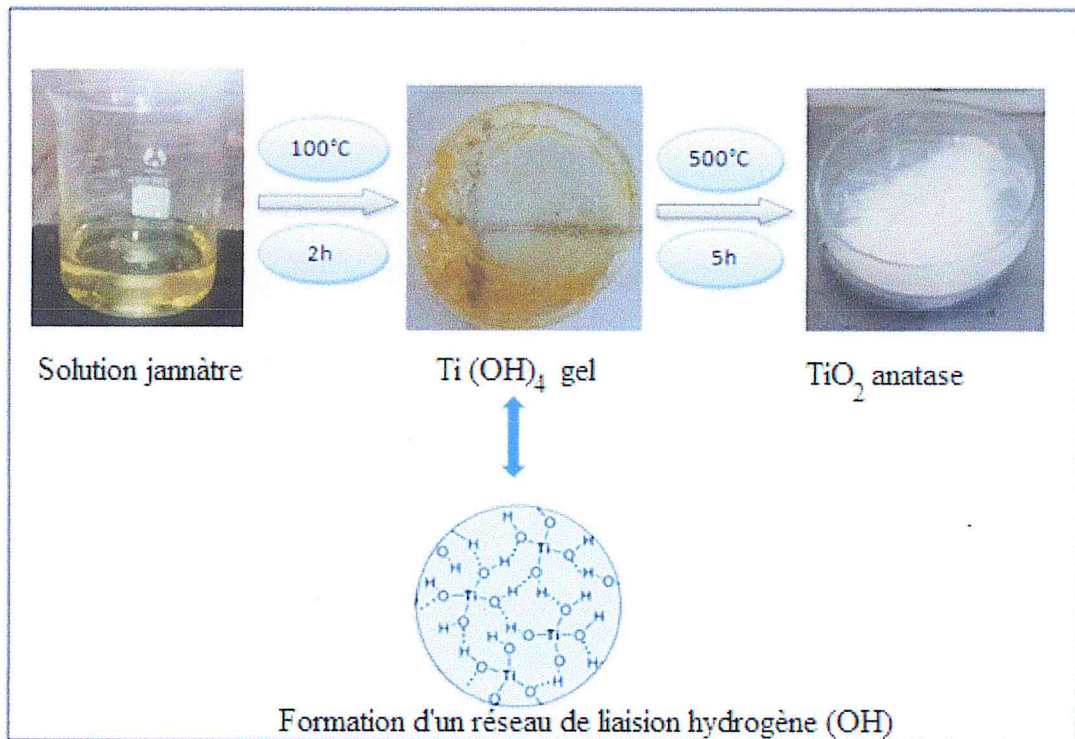


Figure (II.2) : schéma des étapes de formation des NPs de TiO₂ anatase.

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

- Le dopage de TiO_2 par le fer et le cuivre à différents pourcentages en phase liquide par le Procédé sol- gel favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Nous avons effectué le même protocole précédant pour la synthèse de TiO_2 pur en ajoutant les quantités prédéfinies pour chaque pourcentage selon l'organigramme suivant :

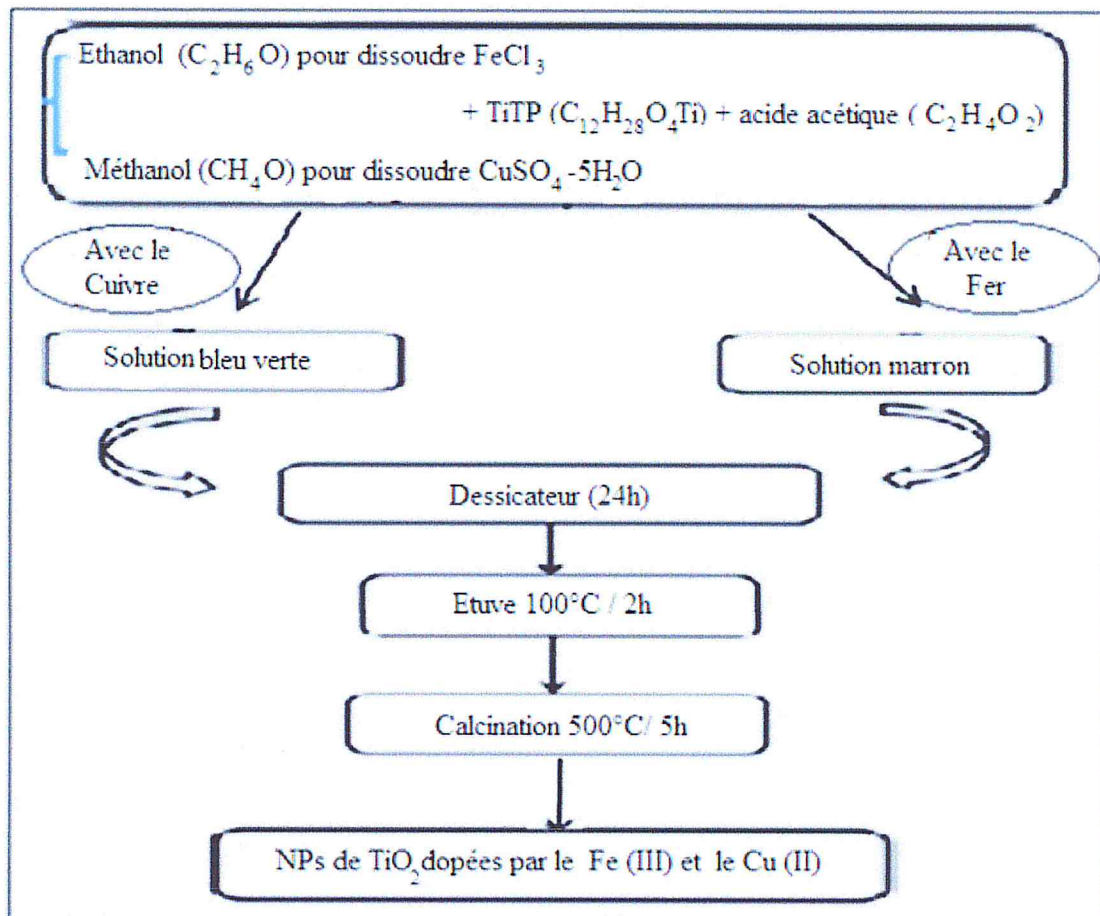


Figure (II. 3) : Organigramme d'élaboration des NPs de TiO_2 dopées par le Fe et le Cu à différents pourcentages.

❖ Préparation des nanocomposites:

Afin de préparer des films minces de PSu chargés par les nanoparticules de TiO_2 synthétisées, nous avons commencé tout d'abord par la dissolution de PSu dans le tétrahydrofurane (THF) à $T = 50^\circ\text{C}$ sous agitation magnétique, une fois que la dissolution totale est faite, une quantité de (TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ et $\text{TiO}_2\text{-Cu}$) est ajoutée on garde toujours l'agitation magnétique pendant 15min, pour assurer la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymérique, la solution obtenu est ensuite versée dans des

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

Boites à pétris et laissée sécher pendant 20min dans l'étuve à température 75°C, pour avoir des films transparents chargés. Les pourcentages préparés sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau(II.2) : les différents pourcentages des charges dans les nanocomposites préparés.

N° échenillions	PSU (m/m%)	TiO ₂ (m/m %)	TiO ₂ -Fe (4%) (m/m%)	TiO ₂ -Cu (4%) (m/m%)
01	100	0	0	0
02	95	5	0	0
03	90	10	0	0
04	90	0	10	0
05	80	0	20	0
06	90	0	0	10
07	80	0	0	20

Chapitre III :

Résultats et discussions

III. Introduction:

Dans ce chapitre nous avons présenté et commenté les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire. Nous essayons donc de déterminer certaines propriétés des matériaux élaborés par le procédé Sol-gel

III.1. Résultats et discussions :

III.1.1. Analyses structurales des nanoparticules:

1- Le spectre DRX de TiO₂ seul :

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des nanoparticules de TiO₂ élaboré par le procédé sol-gel utilisant l'éthanol comme solvant est présenté sur la figure (III.1).

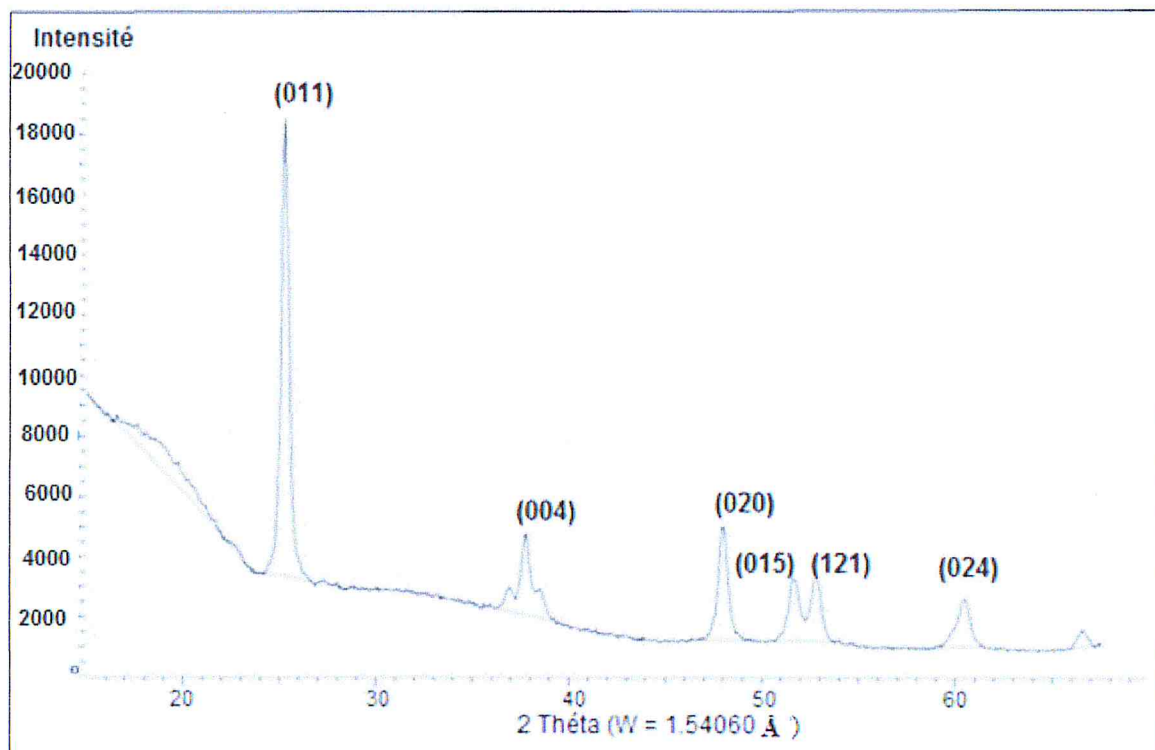


Figure (III.1) : le spectre DRX des nanoparticules de TiO₂.

Le diffractogramme montre la présence des raies à $2\theta=25.31^\circ$, 37.86° , 48.02° , 54.04° , 54.93° , 62.63° qui sont attribuées à la structure anatase, l'apparition de raie situé à $2\theta=25.31^\circ$ est relativement très intense par rapport aux autres raies attribués au TiO₂. Cela confirme l'obtention de structure Cristalline « tétragonale » de la phase anatase pour une

Chapitre III : Résultats et discussions

température de calcination 500°C, selon la comparaison avec la fiche (JCPDS carte n° 21-1272).

Concernant l'intensité des pics, On observe clairement que l'intensité des pics de TiO₂ synthétisé est importante qui traduit une excellente cristallinité avec une taille moyenne de cristallite de (19nm) calculer par l'équation (II .2) de « Debye cherrer » comme suite :

Exemple de calcul pour le pic le plus intense de plan (011):

$$1\text{deg} = 0.017\text{radian}$$

$$d = \frac{K \times \lambda}{FWHM \times \cos(\theta)} = \frac{1.5406 \times 0.9}{0.42 \times 0.017 \times \cos\left(\frac{25.31}{2}\right)} = 199.02 \text{ \AA} = 19.90 \text{ nm}$$

2 - Les spectres DRX de TiO₂ dopé au Fe(III) à différents pourcentages :

Les spectres de diffraction des rayons X de la poudre des nanoparticules de TiO₂ dopé au fer sont représentés sur la figure (III .2):

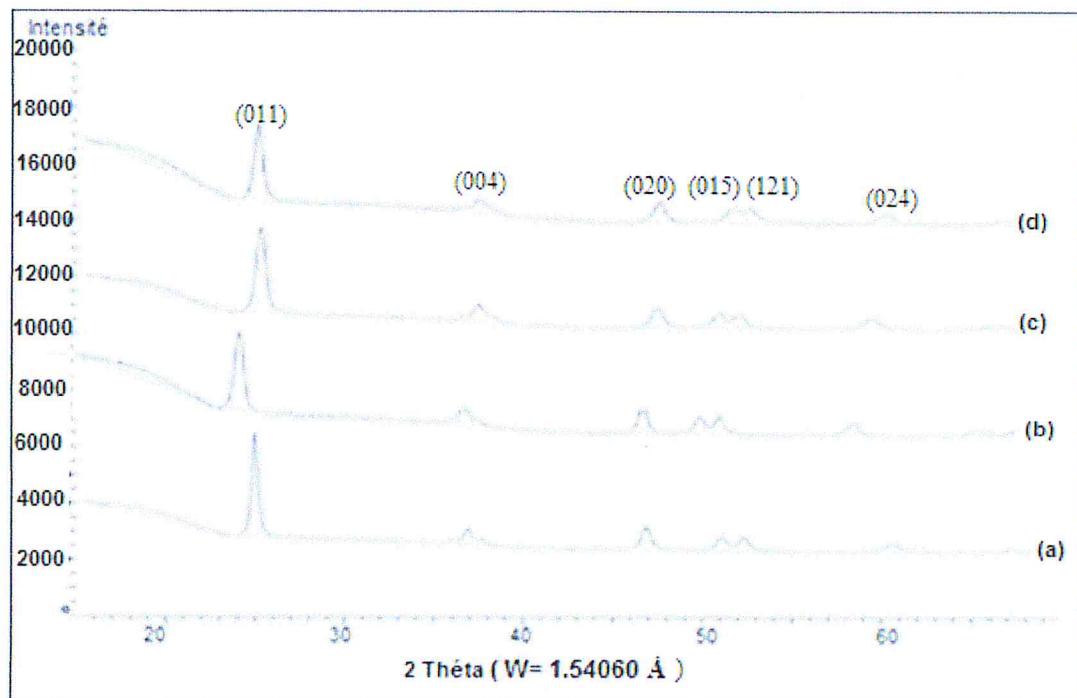


Figure (III.2) : spectres DRX de TiO₂ dopé au fer à différents pourcentages calcinés à 500°C : (a) TiO₂ pure, (b)- TiO₂- Fe (1%), (c)- TiO₂-Fe (2%) et (d)- TiO₂-Fe (4%).

Chapitre III : Résultats et discussions

Les diffractogrammes montrent que les NPs synthétisées sont composées d'une seule phase anatase ($2\theta = 24.81^\circ$ pour (1% de Fe), 25.40° (2% Fe) et 25.22° (4%Fe)), Aucun des spectres suggérant que l'oxyde de fer est formé comme une phase cristalline. L'absence de phase d'impureté a démontré que les ions Fe^{3+} sont incorporés avec succès dans la structure du réseau de TiO_2 sans formation d'oxyde de fer à la surface de TiO_2 . En raison de sa configuration électronique « d » semi-remplie et du rayon ionique similaire à Ti^{4+} (0.68\AA), Fe^{3+} (0.64\AA). Cependant l'espacement du plan de pic anatase (011) devient de plus en plus large avec une augmentation de la quantité du fer ajouté, indiquant que les NPs synthétisées sont assez petites en accord avec (Ali [46]) et (Nasralla et al [80]).

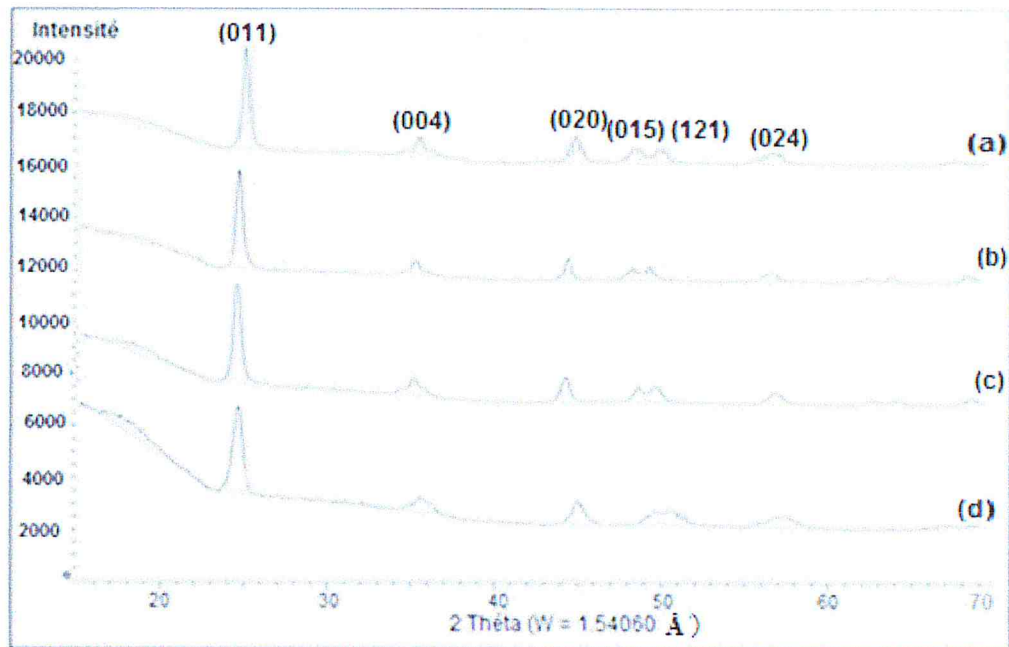
- Les variations de la taille moyenne des cristallites de tous les échantillons avec les différentes concentrations de dopant sont données dans le tableau (III.1). Il est clair que la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation de la concentration de dopant, ce qui démontre que le dopage freine la croissance des grains au sein du photocatalyseur.

Tableau (III.1) : la variation de la taille de cristallite de TiO_2 dopé par le fer à différents pourcentages.

Pourcentage de dopant Fe(III)	TiO_2 pur (0%)	1%	2%	4%
La taille de cristallite (nm)	19,90	15,84	15,10	10,50

3-Les spectres de DRX de TiO₂ dopé avec le cuivre (Cu²⁺) à différents pourcentages :

La structure cristalline et la taille de cristallite des nanoparticules de TiO₂ pur et dopé par le cuivre à différentes concentrations (1%, 2% et 4%) ont été étudiées par l'utilisation des spectres DRX comme indique la figure (III.3).



Figure(III.3) : Les spectres de DRX de TiO₂ dopé avec le cuivre à différentes teneurs

(a) TiO₂ seul, (b) TiO₂- Cu (1%), (c) TiO₂-Cu (2%), (d) TiO₂-Cu (4%).

- Les principaux pics de diffractions des échantillons dopés présentent une phase unique de structure anatase correspondant clairement à des raies ($2\theta=25.34^\circ$ (pour 1% de Cu), 25.34° (2% de Cu) et 25.21° (4% de Cu). Aucun pic détectable relatif de cuivre ou l'une des phases d'oxyde de cuivre (CuO, Cu₂O) dans le spectre de diffraction. Ceci n'indique pas l'absence des phases d'impuretés dans le système mais on suppose que ces espèces ont été bien incorporé ou substitué dans le réseau de TiO₂ d'après la différence de rayons ioniques ($Ti^{4+}=0,68 \text{ \AA}$ et $Cu^{2+}=0,73 \text{ \AA}$) en accord avec (Justin Chun-Te Lin [81]) ou ces phases sont amorphes ou ont un petit état cristallin en dessous de la limite de détection de l'instrument DRX en accord avec (Varadharajan Krishnakumar [82]).
- L'addition de cuivre dans la maille de dioxyde de titane conduit à une réduction de la taille des cristallites (le tableau (III.2)) avec un élargissement des pics de diffractions,

Chapitre III : Résultats et discussions

- l'intensité de celle-ci est plus basse par rapport à l'échantillon vierge ce qui indique une petite dégradation de la structure ou une petite perte de cristallinité du TiO₂ lors du dopage.

Tableau(III.2) : La variation de la taille de cristallite de TiO₂ dopé par le cuivre à différentes concentrations.

Pourcentage de dopant (Cu ²⁺)	TiO ₂ pur (0%)	1%	2%	4%
La taille de cristallite (nm)	19,90	18,58	16,69	13,51

III.1.2. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(IRTf):

a : spectre IR de TiO₂ pur :

La figure (III.4) illustre le spectre IRTF des nanoparticules de TiO₂ synthétisées.

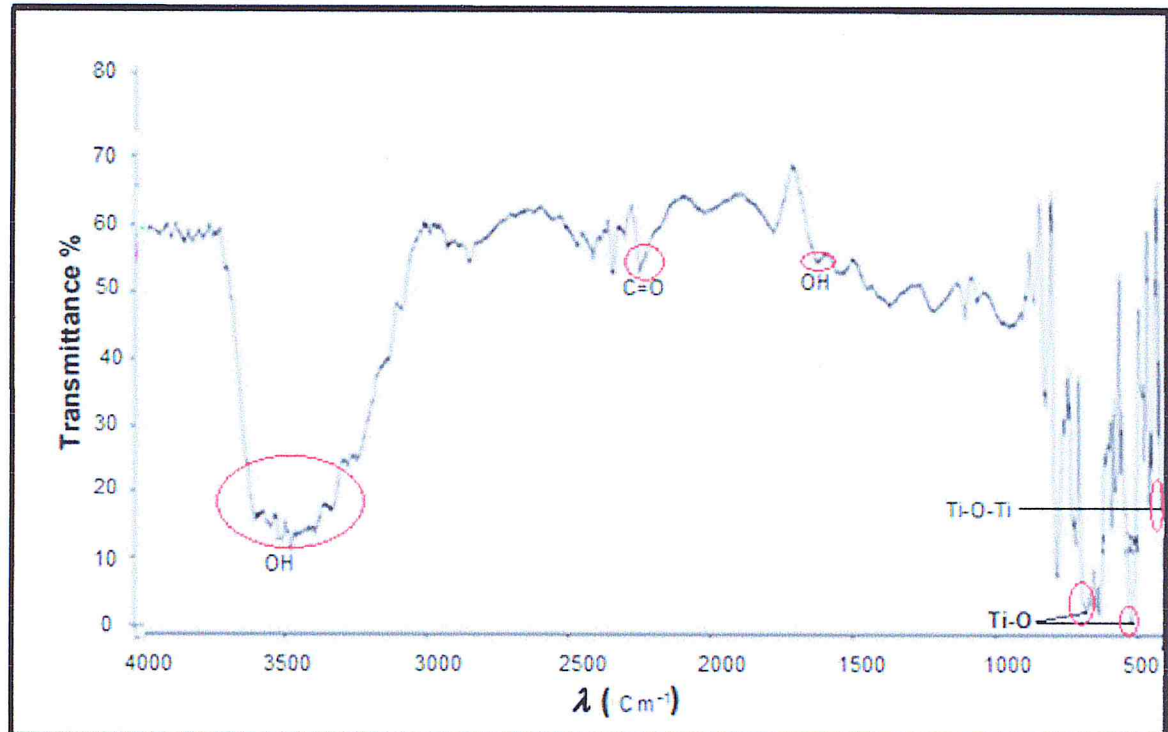


Figure (III.4) : le spectre infrarouge de TiO₂.

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous observons une bande d'absorption caractéristique des vibrations de valence de la liaison O-H à partir de 1600 cm^{-1} . Aussi on note la présence d'une bande de vibration autour de 2300 cm^{-1} caractéristique des vibrations de la double liaison C=O du CO_2 adsorbé sur la surface. Une autre bande large située entre 3450 et 3500 cm^{-1} représente la vibration d'allongement des groupements hydroxyles (O-H). Par ailleurs, Les bandes d'absorption situées entre ($425- 500\text{ cm}^{-1}$) et ($510-650\text{ cm}^{-1}$) représentent les modes de vibration de déformation de la liaison Ti-O de la chaîne $-\text{[Ti-O-Ti-O-Ti-O]-}$ et éventuellement des liaisons $\text{Ti} = \text{O}$, ce qui indique la formation de TiO_2 .

b : Les spectres infrarouges de TiO_2 dopé par le Fe à différents pourcentages:

Les spectres IR de tous les échantillons de TiO_2 dopé au fer (figure (III.5)) montrent les bandes caractéristiques de la liaison OH vers ($1600- 1627\text{ cm}^{-1}$) et (3450 cm^{-1}) et les pics intenses de Ti-O-Ti à ($410- 600\text{ cm}^{-1}$), ainsi que la bande d'absorption située à ($2300- 2336\text{ cm}^{-1}$) qui représente la vibration de la liaison C=O du CO_2 adsorbé sur la surface.

Aucune bande caractéristique n'indique la présence de la liaison Fe-O-Ti en accord avec [46].

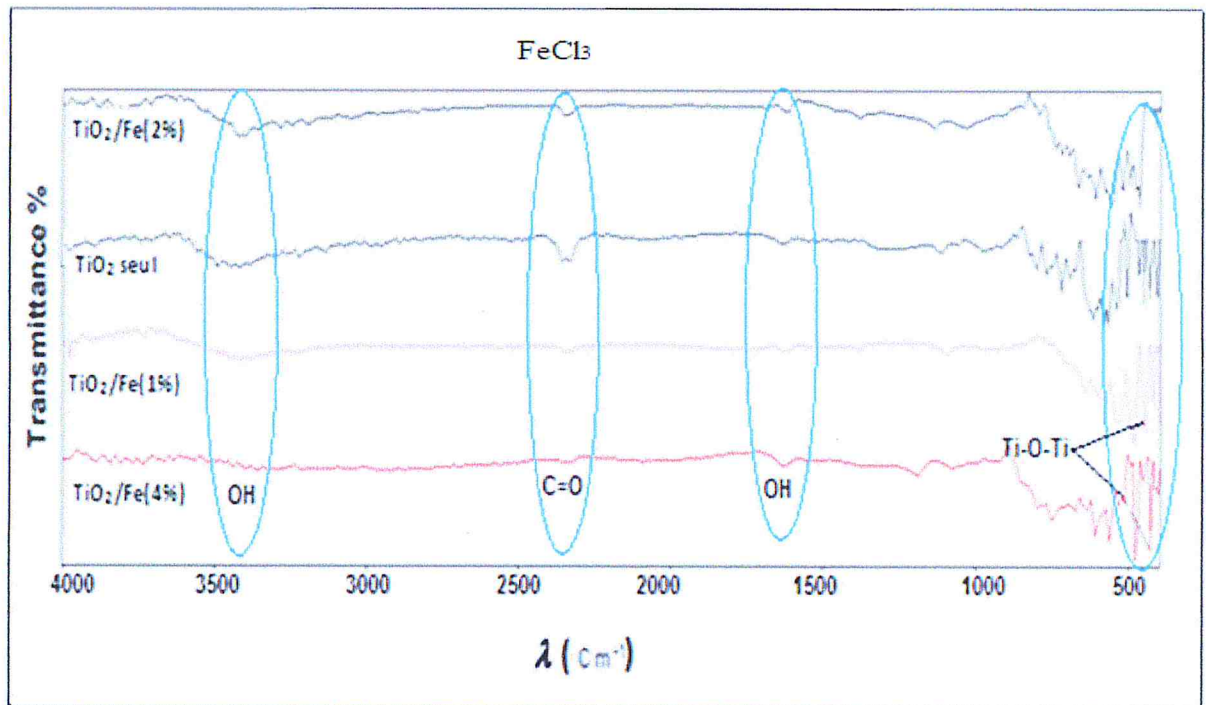
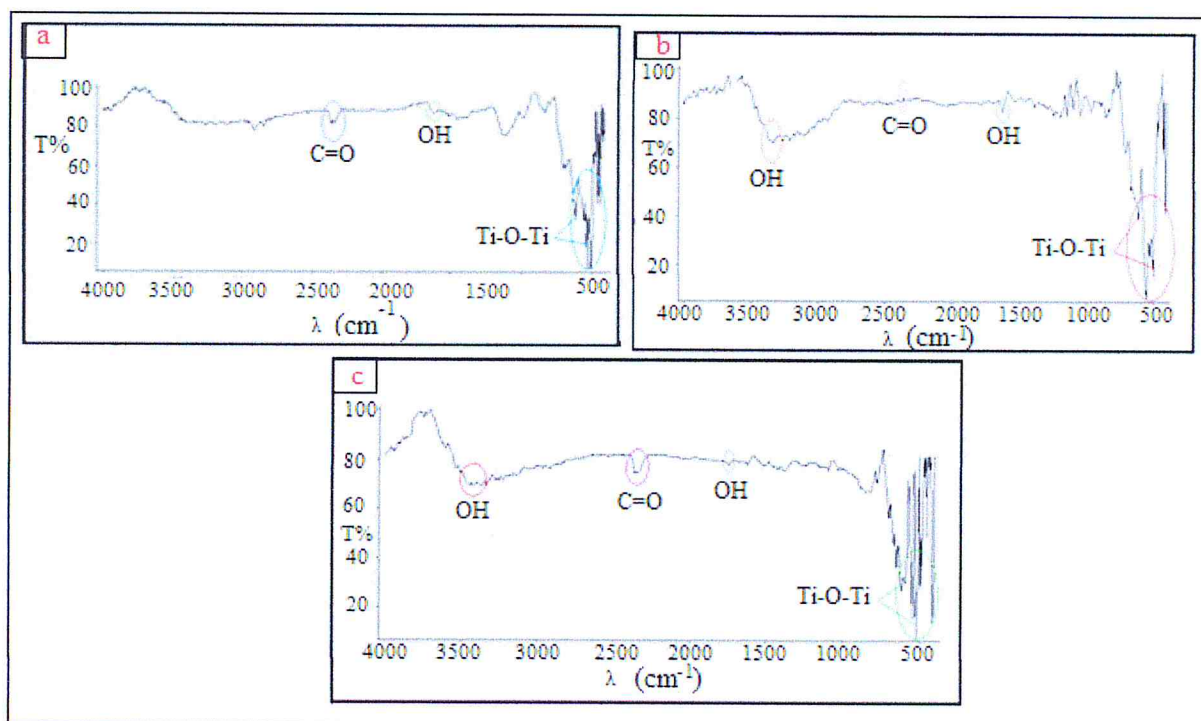


Figure (III.5) : Les spectres infrarouge de TiO_2 dopé avec le fer à différents pourcentages (1%,2% et 4%).

c : Les spectres infrarouges de TiO₂-Cu à différentes teneurs :

La figure (III.6) montre les spectres IR des nanoparticules de TiO₂-Cu à différents pourcentage, tous les échantillons dopés montrent des spectres similaires à TiO₂ pur. Nous observons la présence des pics caractéristiques de la liaison OH vers (1630-1650 cm⁻¹) et Ti-O, Ti-O-Ti à (400-790 cm⁻¹). Comme il existe aussi une bande d'absorption située à 2380 cm⁻¹ représente le mode de vibration d'élongation de la liaison C=O des molécules CO₂ adsorbées à la surface, aussi une autre bande large située entre 3450 et 3500 cm⁻¹ correspond à la liaison OH. Aucune bande n'est détectée dans les régions de basse fréquence qui attribuées à la vibration Cu-O en accord avec [82].

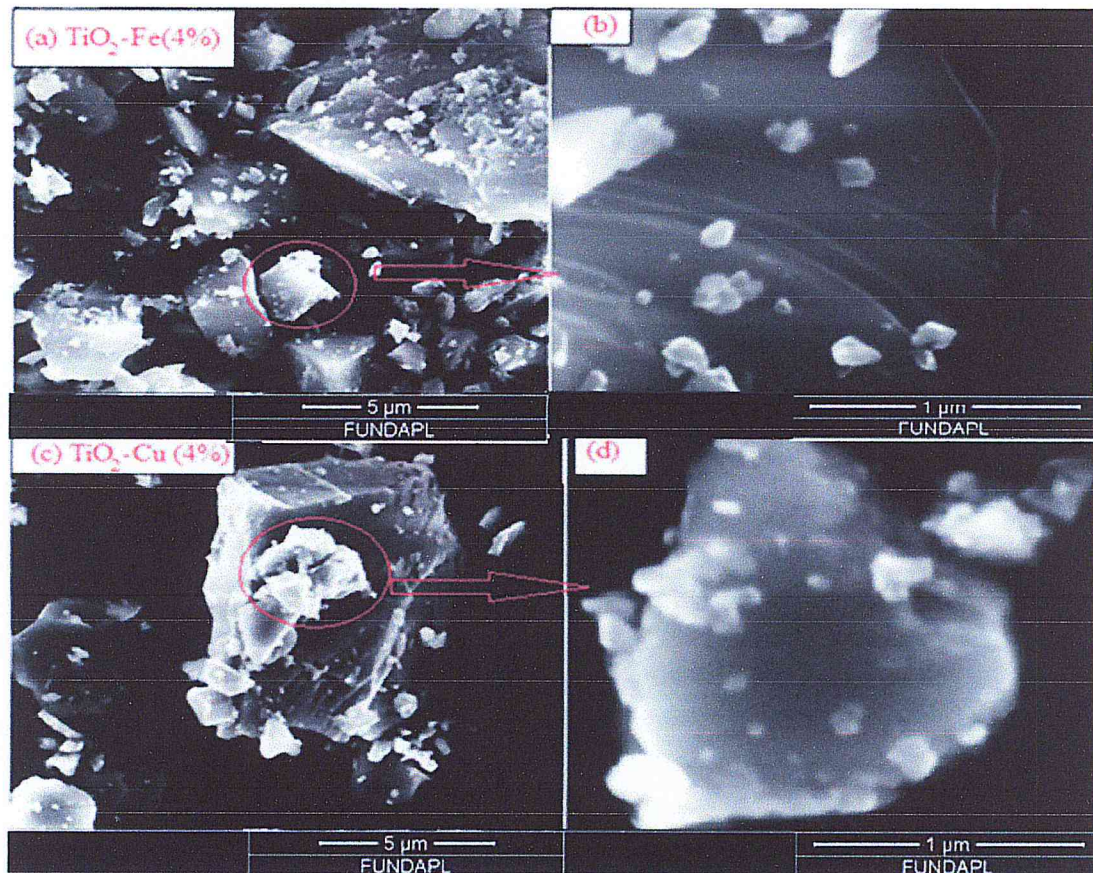


Figure(III.6) : Les spectres infrarouge des nanoparticules de TiO₂ dopées au Cu à différents pourcentages : (a)- TiO₂-Cu (1%), (b)- TiO₂-Cu (4%) et (c)-TiO₂-Cu (6%).

III.13. Analyses par le microscope électronique à balayage(MEB) :

1- Caractérisation des nanoparticules :

La taille et la morphologie des nanoparticules de TiO_2 dopées à 4%(en poids) avec le fer et le cuivre a été déterminé par le microscope électronique à balayage comme indique la figure(III.7) :



Figure(III.7) : Micrographies MEB des nanoparticules de TiO_2 dopées par (a-b) Fe et (c-d) Cu.

- Les micrographies MEB du photocatalyseur dopé au Fe (4%) sont représentées sur les figures III.7(a) et(b). Nous pouvons voir d'après les figures que la morphologie des NPs TiO_2 dopées au Fer est constituée de particules sous forme agglomérée, alors que la morphologie des NPs TiO_2 dopées au Cuivre est complètement différente de celle des nanoparticules de TiO_2 dopées au Fer (la figure III.7(c) et(d)). En général, toutes les poudres de TiO_2 dopées au Fer et cuivre sont constituées de particules sous forme agglomérée, mais de plus gros taille de particules sont observées dans le cas de TiO_2 dopé par le Cuivre.
- Les images MEB à fort agrandissement (figure b et d) révèlent que chaque grain est formé des petites particules présentes un aspect non uniforme et une forme irrégulière avec une

Chapitre III : Résultats et discussions

taille nanométrique vari entre (27- 238nm) pour $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ et de (60-134nm) $\text{TiO}_2\text{-Cu}$. Il a été montré que la croissance des particules est contrôlée par le dopage aux ions Fe^{3+} et Cu^{2+} .

- La confirmation de l'existence de ces dopants dans la structure cristalline de TiO_2 est donnée par l'analyse EDX sur la figure (III.8).

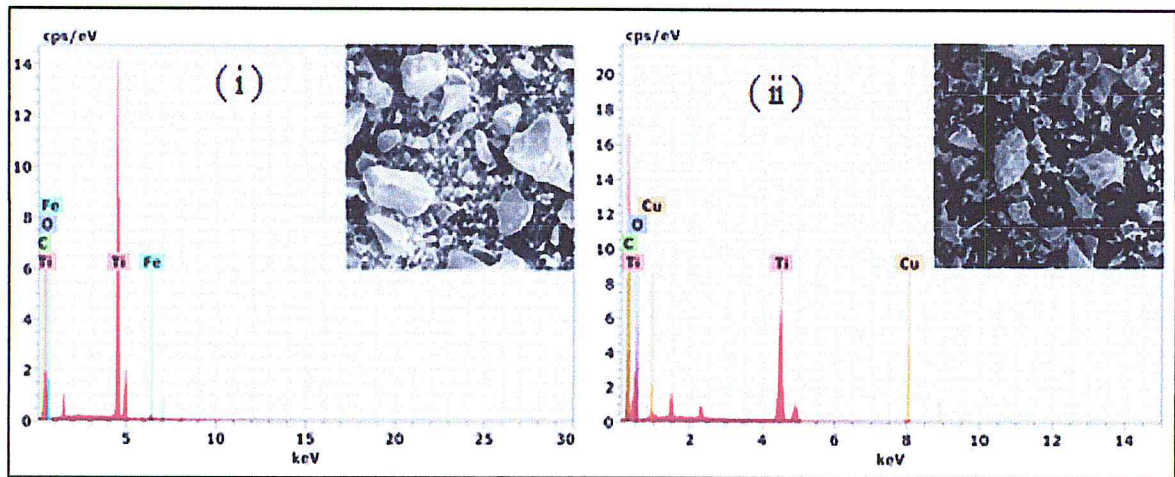
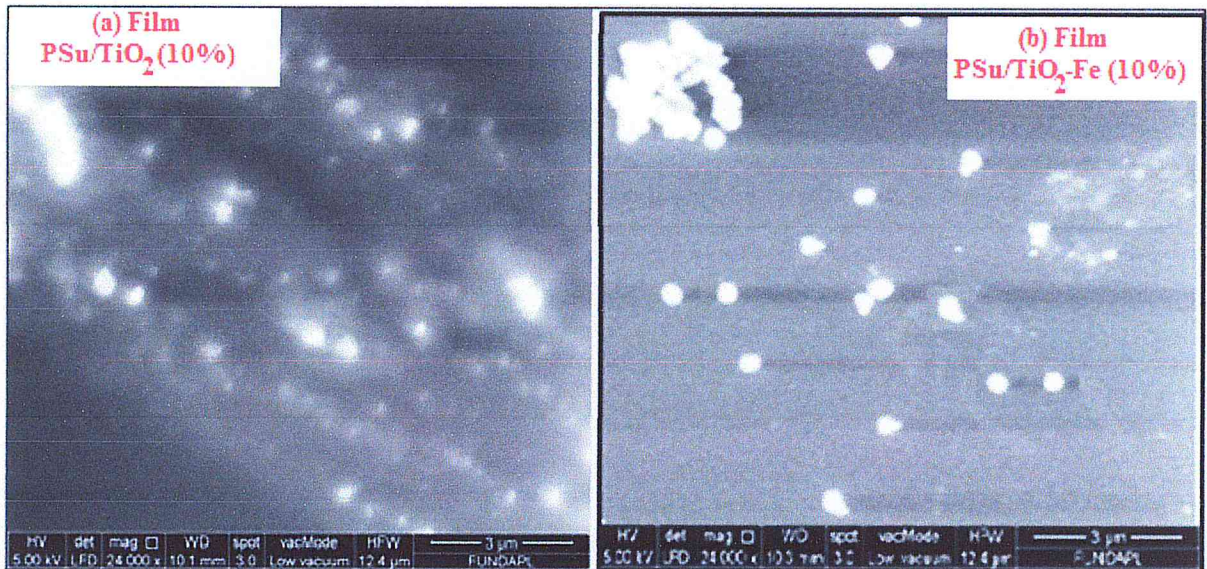


Figure (III.8) :Les spectres EDX de (i)- $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, (ii)- $\text{TiO}_2\text{-Cu}$.

- D'après les deux spectres obtenus, nous avons observé le pic de titane (Ti), de l'oxygène (O), en plus de pic correspond au fer (Fe) et de cuivre (Cu) respectivement de la figure(i et ii). La présence de ces pics confirme le succès de dopage. en accord avec Ali[46] et Justin Chun- Te lin[81].

2- Caractérisation des nanocomposites par MEB:

La morphologie de surface des films synthétisés a été étudiée par le microscope électronique à balayage. La figure(III.9) montre les images MEB des films de PSu chargé à 10%(en poids) de TiO_2 pur et dopé avec le fer.



Figure(III.9) : Micrographies des nanocomposites PSu chargé à 10% (en poids) de

(a)- TiO_2 pur et (b)- TiO_2 -Fe.

- L'observation des nanocomposites PSu/ TiO_2 pur (10%) et PSu/ TiO_2 -Fe(10%) figure (III.9) montre une morphologie de surface homogène composée des particules cristallites de forme sphériques et présente aussi un état de surface sans craquelure, mais avec certaine agglomération de taille nanométrique.
- Les micrographies de la Figure (a, b) pour l'échantillon chargé à 10% en poids de TiO_2 pur et dopé, montrent que nos films contiennent de petits grains, de contraste clair dans la phase continue de PSu, ces grains ou ces particules sont TiO_2 ou TiO_2 -Fe. L'observation de la morphologie du nanocomposites avec un agrandissement de (3 μm) montre que le dioxyde de titane pur et dopé par le fer est relativement bien dispersé dans la matrice PSu. La distribution de la taille des particules varie entre (163-320 nm)pour le PSu/ TiO_2 -Fe(10%), et de 51 μm pour PSu/ TiO_2 (10%).

III.1.4. Propriétés optiques :

III.1.4.1 : Analyse UV-Visible :

Afin de comprendre l'effet des charges (TiO_2 , Fe et Cu) sur les propriétés optiques des films, nous avons étudié l'absorbance optique de ces derniers à l'aide de spectroscopie dans la région UV-visible.

La Figure (III.10), montre Les spectres d'absorptions UV-visible des films chargés par TiO_2 pur et TiO_2 dopé au Fe^{3+} et Cu^{2+} à différents pourcentages.

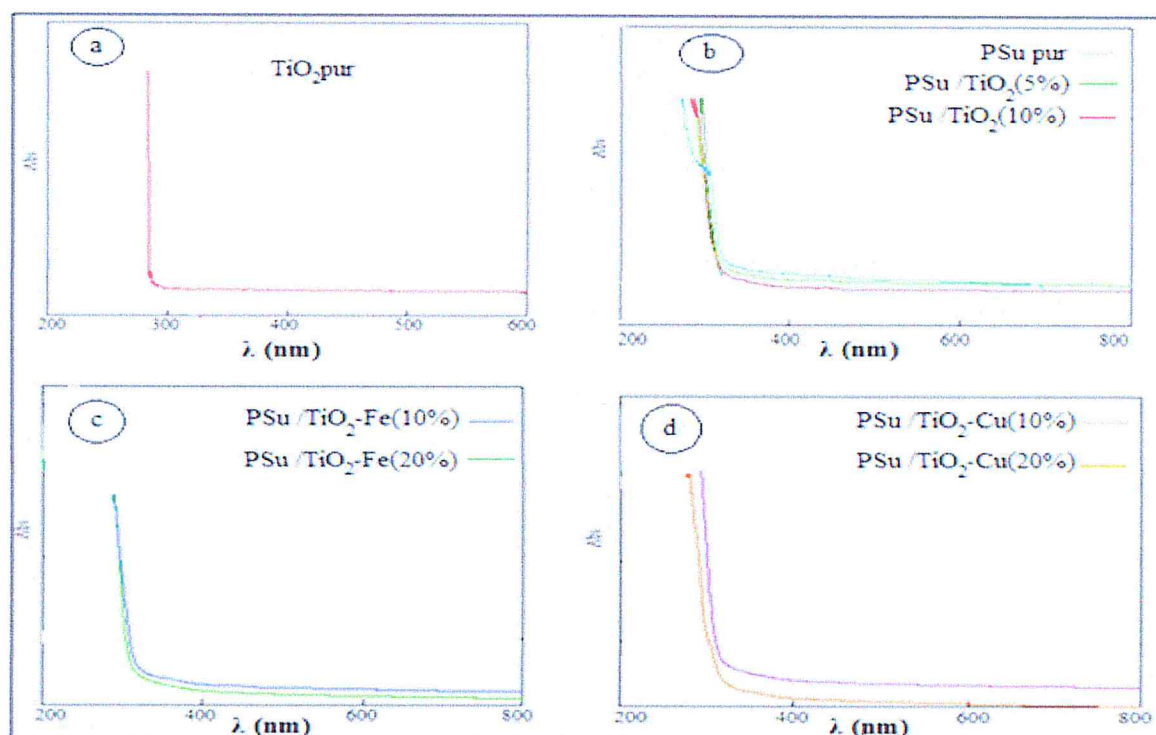


Figure (III. 10) : Spectres d'absorptions de(a) - TiO_2 pur et PSu chargé par (b)- TiO_2 pur, (c)- TiO_2 -Fe et (d)- TiO_2 -Cu a différents pourcentages.

- D'après cette figure, nous avons observé que les nanoparticules de TiO_2 pur présente une absorption à environ 318 nm, revient a l'excitation de la bande de valence (BV) qui compose l'état O 2p et la transition des électrons vers la bande de conduction (BC) qui compose l'état Ti 3d.

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous avons constaté aussi que les films chargés à (5%, 10% de TiO_2) et (10% de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ et $\text{TiO}_2\text{-Cu}$) sont totalement transparents dans le visible et commencent à absorber dans la gamme située entre 300 et 377 nm c-à-d dans le proche ultraviolet. Cela indique que les films sont des candidats potentiels pour une utilisation en tant que capteur UV[83]. Tandis qu'il y a un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes pour les échantillons chargés à 20% de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ et $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, accompagné par l'évolution de taux des impuretés (dopant). On comparant avec le spectre d'absorption des nanoparticules de TiO_2 pur, dans ces échantillons la bande de valence peut être excitée avec des photons d'énergie inférieure à TiO_2 pur. De plus en plus, les films chargés au $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ contiennent une absorption prolongée à la longueur d'onde 373 nm (pour 10%) et 380 nm (20% de charge). Alors que les films chargés au $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ présentent une absorption située à la longueur d'onde 377nm (pour 10%) et à 383nm (20% de la charge). La plupart des études ont également montré que le dopage avec (Fe^{3+} et Cu^{2+}) réduit la bande interdite de TiO_2 en introduisant des impuretés ou niveau d'énergie de défaut, induit les états locaux en dessous du bord de la bande de conduction (BC) et invite son réponse à la lumière visible en accord avec les travaux de Choudhury [84] et Wang [10].

- ❖ un autre paramètre important qui caractérise les films synthétisés est l'épaisseur. Celle-ci a été déterminée en utilisant un micromètre, de gamme variée entre [0 -1000 μm], les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau(III.3) : la variation de l'épaisseur des films minces de PSu chargé par TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ et $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ à différentes teneurs.

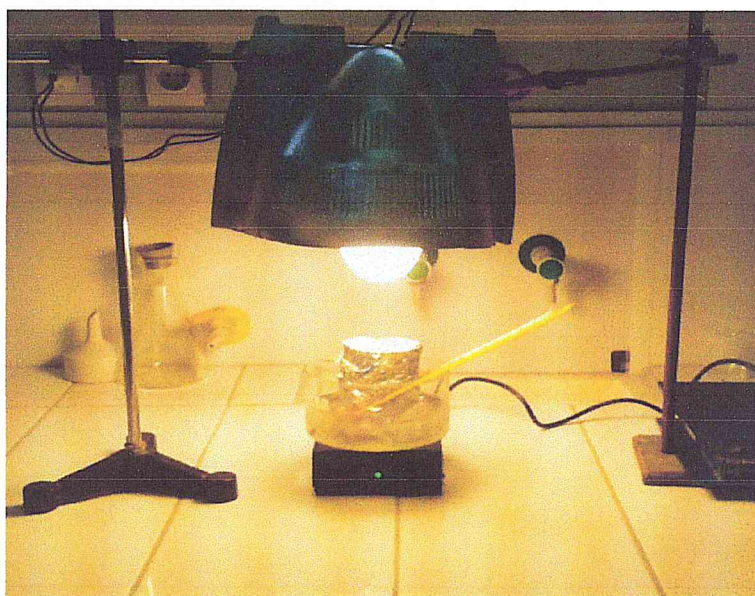
Les échantillons	L'épaisseur
PSu pur	10 μm
PSu/ TiO_2 (5%)	10 μm -30 μm
PSu/ TiO_2 (20%)	10 μm - 30 μm
PSu/ TiO_2 (25%)	10 μm - 20 μm
PSu/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ (20%)	30 μm -75 μm
PSu/ $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ (20%)	50 μm - 150 μm

III.1.5. l'activité photocatalytique :

III.1.5.1 - Dégradation photocatalytique de bleu de méthylène :

La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène a été étudiée sous l'irradiation de la lumière UV-visible en utilisant une lampe blendée à base de mercure de 250W comme source de lumière UV- visible figure (III.11). Les échantillons ont été irradiés pendant 90 min et la dégradation testée à des temps réguliers. La décomposition de bleu de méthylène a été réalisée en utilisant une concentration initiale de 50 $\mu\text{mol/L}$. Un mélange de 50 ml de cette solution et 2 g/l des nanoparticules de TiO_2 pur et dopé par le fer et cuivre sont agitées à 500 tr/min, avec une distance de 7cm entre la lampe et la solution.

La solution est agitée à l'obscurité durant 30 min, Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur. Après 30 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à $t=0$ minute. La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée sous la lumière UV-visible pour vérifier la capacité de dégradation initiale des photocatalyseurs, 3.4 ml de solution clair a été ensuite pipeté et centrifugé à 4000 tr / min. Cette solution est transférée ensuite dans la cuve, et pour la mesure d'absorption en utilisant le spectrophotomètre(OPTIZEN 1412V).



Figure(III.11): le montage de l'activité photocatalytique.

Chapitre III : Résultats et discussions

- L'activité photocatalytique des photocatalyseurs préparés a été étudiée en surveillant la décoloration de BM en solution aqueuse sous illumination par la lumière UV -visible. Les courbes d'absorption des nanoparticules de TiO₂ pur et dopé sont représenté sur la figure (III.12).

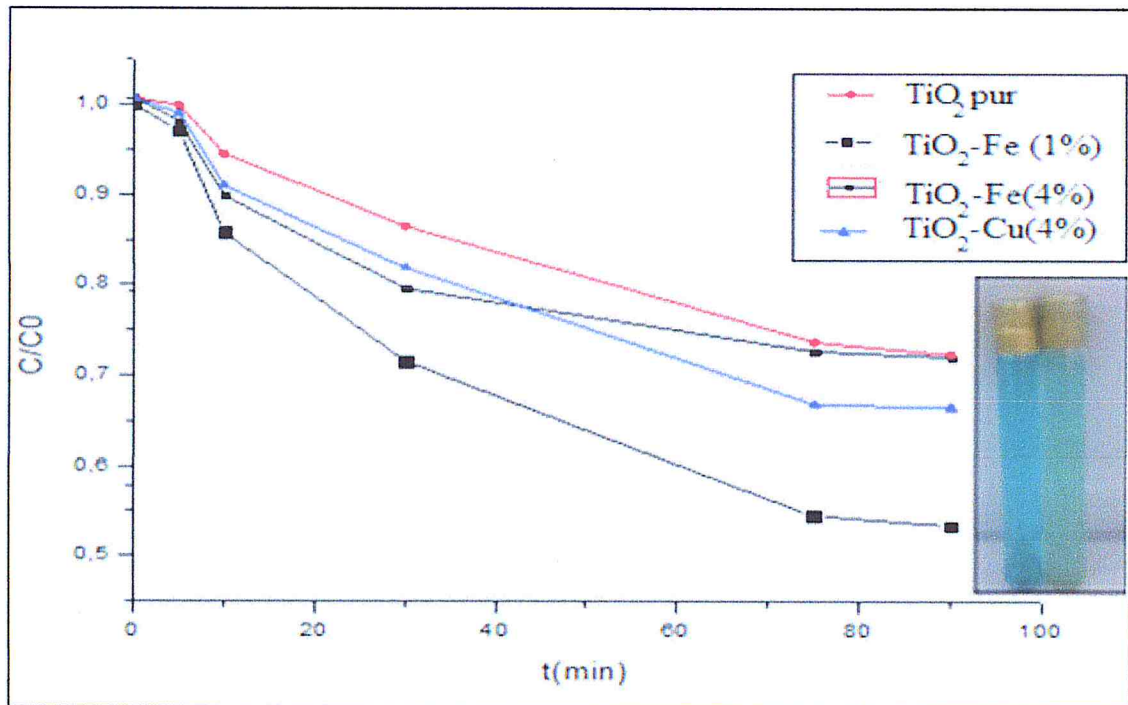


Figure (III.12) : l'activité photocatalytique de TiO₂ pur et dopé par le Fe et le Cu à différentes teneurs sur la dégradation de bleu de méthylène à $\lambda = 664\text{nm}$.

- Pour les photocatalyseurs synthétisés, le pourcentage de la photodégradation de BM a été évalué par l'équation suivant :

$$D = (C_0 - C_t / C_0) * 100 \dots \dots \dots \text{Equation (III.1)}$$

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

- D'après les calculs et à partir de la figure(III.12), nous pouvons observer que l'efficacité de la décomposition de BM pendant toute la durée de l'irradiation (90min) augmente pour la poudre de titane dopée avec le fer (1% en point) 80.00%, TiO₂ pur de 66.60%, tandis que le pourcentage diminue. Pour une quantité de dopant plus élevée (4%) de Fe (67.00%), et de 70.20% pour le TiO₂-Cu (4%). La diminution de la capacité photocatalytique peut être expliquée par l'augmentation de la concentration de dopant qui piégé plusieurs porteurs de charges et augmente la probabilité de la recombinaison électron-trou accord avec D'autre travaux Ali [46], et F. Bensouici [85].

Chapitre III : Résultats et discussions

Conclusion :

Cette étude a été consacrée à l'effet de dopage par des métaux de transition (Fe, Cu) sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des nanoparticules de TiO₂ préparées par le procédé sol-gel. Nous avons utilisé pour la caractérisation plusieurs méthodes. Ces méthodes nous ont permis de ressortir les résultats suivants :

- ✓ L'analyse structurale des NPs de TiO₂ non dopées et dopées montre une orientation préférentielle selon le plan (011) et la taille moyenne des nanoparticules diminue pour les échantillons dopés.
- ✓ Les micrographies MEB montrent des nanocristallites composées de grains de forme irréguliers. L'analyse EDX confirme la composition chimique des échantillons préparés.
- ✓ L'analyse optique prouve que l'incorporation de fer et cuivre donne un élargissement remarquable au spectre d'absorption des NPs de titane, une augmentation notable de l'activité photocatalytique est obtenue en fonction du taux de dopage de ces deux métaux.

Conclusion générale :

Le travail de ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) non dopées et dopées aux métaux de transition (Fe, Cu) à différents pourcentages. Ainsi que l'application de ces nanoparticules pour l'élaboration des nanocomposites à base de matrice polymérique de PSu. La synthèse est faite par le procédé chimique sol-gel, plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées pour la détermination des échantillons élaborés : La diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Le microscope électronique à balayage (MEB), La dispersion d'énergie de rayons X (EDX), La spectroscopie UV-visible et l'activité photocatalytique.

- La diffraction des rayons X (DRX) effectuée sur nos échantillons, ont montré que les phases principales des NPs du TiO_2 sont purement cristallines de nature anatase (tétraгонаle). Les mêmes résultats obtenus dans le cas de dopage par le Fer et le Cuivre (Fe et Cu). Aucune phase secondaire relative à l'oxyde de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et FeO) ou cuivre (CuO , Cu_2O) n'a été observée. Ces résultats indiquent que ces métaux sont bien distribués dans le réseau de TiO_2 , alors que l'addition de fer et cuivre dans la maille TiO_2 conduit à une diminution de la taille des cristallites de 19 nm à 10.5 nm pour TiO_2 -Fe et 13.5 nm pour TiO_2 -Cu, ce qui montre que le dopage inhibe la croissance de la taille des cristallites de TiO_2 c-à-d n'influe pas sur la nature cristallite de TiO_2 , mais influe sur la taille de nanoparticule de ce dernier.
- La confirmation de l'absence des phases secondaires des impuretés, est renforcée par l'analyse structurale IRTF. Qui montre les principaux pics et bandes caractéristiques de l'oxyde de titane avec la présence de pic très intense environ ($420\text{-}500\text{cm}^{-1}$) correspond à la liaison Ti-O dans les trois préparations (TiO_2 pur et dopée).
- Les résultats de microscope électronique à balayage (MEB), montre que la morphologie et la taille des NPs n'est pas uniforme et il existe des propositions de formation des agrégats. Tandis que les nanocomposites présentent une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice polymérique avec un état surfacique sans fissuration. Mais plutôt la distribution des charges sous forme d'agrégats avec une taille toujours nanométrique. De plus, les spectres UV-visible des nanocomposites avec une teneur de charge plus élevée correspond à (TiO_2 -Fe ou bien TiO_2 -Cu) présente une absorbance accrue dans la région de la lumière

Conclusion générale

UV-visible comparé au TiO_2 non dopé et des nanocomposites avec une charge de TiO_2 pur.

- Le rendement de l'activité photocatalytique est amélioré grâce à l'augmentation de taux de dopage à 66.60% pour TiO_2 seul en 80.00% pour $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ (1%), cette amélioration peut s'inverser avec une teneur plus élevée de dopant.

Références Bibliographiques

- [1]: Jingfei Luan, Shu Wang, Zhitian Hu, and Lingyan Zhang. "Synthesis Techniques, Properties and Applications of Polymer Nanocomposites", *Current Organic Synthesis*, **9** (2012), 114-36p.
- [2]: Ali Olad, "Polymer/Clay Nanocomposites", in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites InTech*, (2011), 114-138p.
- [3]: Perumal, S., C. G. Sambandam, et al. "Synthesis and characterization studies of nano TiO₂ prepared via sol-gel method." *Int J Res Eng Technol* **3**: (2014), 651-657p.
- [4]: Chelbi, S., L. Hammiche, et al. "Caractérisation structurale et optique de l'aérogel de TiO₂ élaboré dans l'éthanol supercritique", *Algerienne de physique*, **2(2)**, (2015), 69-72 p.
- [5]: Zaleska, A. "Doped-TiO₂: a review" *Recent patents on engineering*, **2(3)**, (2008), 157-164p.
- [6]: Claude Ostiguy, G. L., Lue Ménard, Yves Cloutier, Mylène Trottier, Mickel Bottin, Monty Antoun, Christian Normad. "Les nanoparticules connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité de travail", *Rapport*, Montréal (février 2006), 1-2-16p, Format PDF, Disponible sur: www.irsst.qc.ca, (consulté le 28/02/2018).
- [7]: Buchwalter, P. "Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés", thèse de doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse, (2013).
- [8]: Yanan Yang, Peng Wang, and Qingzhu Zheng, "Preparation and Properties of Polysulfone/TiO₂ Composite Ultrafiltration Membranes", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **44** (2006), 879-87p.
- [9]: Devi, R. S., R. Venckatesh, et al. "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by sol-gel technique". *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol*, **3(8)**, (2014), 15206-15211p.
- [10]: Qiao Wang, Chunyan Yang, Guangshan Zhang, Limin Hu, and Peng Wang, "Photocatalytic Fe-Doped TiO₂/PSf Composite Uf Membranes: Characterization and Performance on Bpa Removal under Visible-Light Irradiation", *Chemical Engineering Journal*, **319** (2017), 39-47p.

[11]: Robert Corriu, and Trong Anh Nguyễn, "Chimie Moléculaire, Sol-Gel Et Nanomatériaux", Editions Ecole Polytechnique, (2008), 13p.

[12]: Obadia, A. "les nanotechnologies", Rapport du conseil économique et social, (2008), 11p, France, Format PDF, Disponible sur: www.lecesse.fr (consulté le 26/02/2018).

[13]: Gaffet, E. "Nanomatériaux: différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés", Actualité et dossier en santé publique, **64**, (2008), 183 p.

[14]: Pujalte, I. "Étude in vitro de la toxicité de nanoparticules métalliques (TiO₂, ZnO, CdS) sur la cible rénale", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 2, (2011), 2p.

[15]: Navarro, E., M. Burkhardt, et al. "Les nanoparticules synthétiques et leurs effets", Rapport, (2009), 22p, Format PDF, Disponible sur: www.researchgate.net (consulté le: 28/02/2018).

[16]: Christian, P., F. Von der Kammer, et al. "Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media." *Ecotoxicology*, **17(5)**: (2008), 326-343p.

[17]: Boczkowski, J. and S. Lanone, "Nanoparticules: une prévention est-elle possible?" *Revue française d'allergologie*, **50(3)**: (2010), 214-216p.

[18]: Guitou, M.-A. "Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels : l'exemple du TiO₂", Thèse de doctorat, Université Bordeaux: (09/04/2014), 20p.

[19]: Paul CHAMBON, J. D., Philippe HARTEMANN, Michel JOYEUX, Yves LEVI, Antoine MONTIEL, Sylvie RAUZY, Jean-Yves BOTTERO, Jérôme ROSE. "Les nanoparticules manufacturées dans l'eau", Document de Nano commission nationale du débat public, (Février 2008), 6p, Format PDF, Disponible sur: www.cpdp.debat_public.fr (consulté le: 26/02/2018).

[20]: Wei Li, "Elaboration Par Un Procédé De Précipitation De Nanoparticules Aux Propriétés Contrôlées. Application À La Magnétite", Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2011), 53p.

[21]: Lee, B. K., Y. H. Yun, et al. "Smart nanoparticles for drug delivery: Boundaries and opportunities." *Chemical engineering science*, **125**: (2015), 158-164p.

[22]: Lövestam, G., H. Rauscher, et *al.* "Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes." Joint Research Centre (JRC) Reference Reports: 80004-80001,(2010),8p,Format PDF,Disponible sur: www.ec.europa.eu (consulté le 21/02/2018).

[23]: Ismail, M. "Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible",Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, (2011). 15p.

[24]: Cojocar, L. "Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides",Thèse de doctorat,Université de Bordeaux 1, (2012), 47-48p.

[25]: Azouani, R. "Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible",Thèse de doctorat, Université Paris-Nord-Paris XIII, (2009),5-6p

[26]: Bruno, P."Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques",thèse de doctorat,Université du Maine.(30/12/2010), 15p.

[27]: Banfield, J. "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania." Journal of Materials Chemistry,**8(9)**: (1998),2073-2076p.

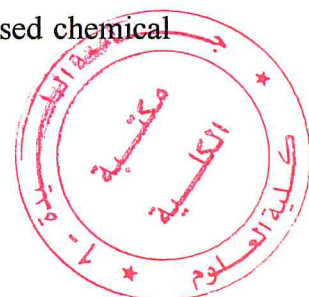
[28]: Kodom, T. Études et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Poitiers,Thèse de doctorat,Université de Lome, (2011),18-19p.

[29]: Pattier, B. "Etude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques",Thèse de doctorat,Université de Maine, (2010),7p.

[30]: Binet, S., M. Ricaud, et *al.* "Dioxyde de titane nanométrique: de la nécessité de proposer une valeur limite d'exposition professionnelle", Document,Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), (2017), 3-4p, Format PDF,Disponible [sur:www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) (consulté le:01/03/2018).

[31]: Liu, Z., R. Wang, et *al.* "Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles." Asian Journal of Chemistry,**26(3)**: (2014),655p.

[32]: Shi, J. and X. Wang "Growth of rutile titanium dioxide nanowires by pulsed chemical vapor deposition." Crystal Growth & Design,**11(4)**: (2011),949-954p.



[33]: Benoit Guizard Carole Sentein, Sophie Giraud, Chang Ye and François Ténégal, "Dispersion and Stability of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Laser Pyrolysis in Aqueous Suspensions", International conference on safe production and use of nanomaterials, **170** (2009), 1-6p.

[34]: V.P. Muhamed Shajudheen, K. V., K. Anitha Rani, A. Uma Maheswari, Saravana Kumar "A simple chemical precipitation method of titanium dioxide nanoparticles using polyvinyl pyrrolidone as a capping agent and their characterization." International Journal of chemical and molecular engineering, **10(05)**, (2016), 556-559 p.

[35]: Marien, C. B., C. Marchal, et al. "Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: Effect of pluronic p123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat." Environmental Science and Pollution Research, **24(14)**: (2017), 12582-12588p.

[36]: Thangavelu, K., R. Annamalai, et al. "Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powder by sol-gel precipitation route." International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, **3(1)**: (2013), 636-639 p.

[37]: Arconada, N., A. Durán, et al. "Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel." Applied Catalysis B: Environmental, **86(1-2)**: (2009), 1-7p.

[38]: Bouhadoun, S. "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse", Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2015), 27 p.

[39]: Valencia Hurtado, S. H., J. M. Marín Sepúlveda, et al. "Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment." , The Open materials science Journal, (2010), 1p.

[40]: Minghua Zhou, J. Y., Bei Cheng, Huogen Yu "Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts." , Materials chemistry and physics, **93**, (02/03/2005), 159p.

[41]: Zhou, D., S. Dong, et al. "Intimate coupling of an N-doped TiO₂ photocatalyst and anode respiring bacteria for enhancing 4-chlorophenol degradation and current generation." Chemical Engineering Journal, **317**: (2017), 882-889p.

[42]: Wu, G., T. Nishikawa, et al. "Synthesis and characterization of carbon-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light response." *Chemistry of Materials*, **19(18)**: (2007),4530-4537p.

[43]: Long, M., W. Cai, et al. "Preparation, characterization and photocatalytic activity of visible light driven chlorine-doped TiO₂." *Frontiers of chemistry in China*,**2(3)**: (2007),278-282p.

[44]: Choudhury, B., M. Dey, et al. "Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping." *Applied Nanoscience*,**4(4)**,(2014),499-506p.

[45]: V.G.Vasavi Dutt, R. S. D. "Study of structural and optical properties of Zinc doped titanium dioxide nanoparticles." *MMSE Journal*,**9**, (April 2017),1-5p.

[46]: Ali. T, P. T., AmeerAzam, Wasseem Raza, Arham.S.Ahmed, Ateeq. Ahmed and M.Munner "Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation", *Mater. Res. Express*,**4**, (30/01/2017),1-12p.

[47]: C.Fan, P. X., Y.Sun "Preparation of nano TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity",*Journal des Terres Rares*,**24(03)**, (06/ 2006),309-313p.

[48]: LinjieGao, Y. L., JiabinRen, Shufang Wang, Ruining Wang,GuangshengFu, Yang Hu "Passivation of defect states in anatase TiO₂ hollow spheres with Mg doping : healizing efficient photocatalytic overall water splitting.",*Applied Catalysis B Environmental*,**202**, (March 2017),127-133p.

[49]: S.Mugundan, B. R. "Synthesis and characterization of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles via sol-gel technique",*Appl Nanoscience*, **05(04)**, (April 2015),499-456p.

[50]: K.ManiRahulan, S. G. a. P. A. "Synthesis and optical limiting studies of An-doped TiO₂ nanoparticles", *Adv.Sci.Nanosci.Nanotechnol*, **02(02)**, (18/05/2011).

[51]: Pravven P1, V. G., Mugundan S1,Shanmugam N1 "Sol-gel synthesis and characterization of pure and manganese doped TiO₂ nanoparticles." *Spectrochimica Acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*,**120**, (2014),548-557p.

[52]: Authors Yon song Cao, H. T., Tianyu Shi, Tao Tang, Jianqiang Li "Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water.",*Journal de technologie chimique et de biotechnologie*,**83(4)**, (April 2008), 4546–552p.

[53]: Fereshteh.Chekin, S. B, and Sharifha Bee Hamid. "Synthesis and spectroscopy characterization of palladium – doped titanium dioxide catalyst",*Journal of colloid and interface science*, **38(02)**, (April 2015),461-465p.

[54]: DinkarV.Aware, S., S.Jadhar "Synthesis characterization and photocatalytic applications of Zn–doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel", *Appl Nanoscience*,**06(06)**, (08/2016),965-972p.

[55]: Matthieu, Ambid, "Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: étude des phénomènes de polarisation, De Conduction Et Des Propriétés Optiques", Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2007),18-19p.

[56]:Ajay Kumar Mishra,"Nanocomposites in Wastewater Treatment", Pan Stanford,(2014), 193p.

[57]:Ludovic Verger, "Les Nanocomposites Aux Etats-Unis: Vers Une Émergence Des Premières Applications", Rapport, (Mai 2004), 3-4p,Format PDF,Disponible sur:www.france-science.org (consulté le:15/07/2018).

[58]:Nabakumar Pramanik, Sasmita Mohapatra, Sarfaraz Alam, and Panchanan Pramanik, "Synthesis of Hydroxyapatite/Poly (Vinyl Alcohol Phosphate) Nanocomposite and Its Characterization",*Polymer Composites*,**29** (2008), 429-36p.

[59]:Nurhidayatullaili Muhd Julkapli, and Samira Bagheri, "Polymers for Catalysis in Water Purification", *Polymers for Advanced Technolages*,**29** (2018), 701-707p.

[60]:John Njagi, and Silvana Andreescu, "Stable Enzyme Biosensors Based on Chemically Synthesized Au–Polypyrrole Nanocomposite", *Biosensors and Bioelectronics*,**23** (2007), 168-75p.

[61]:Kaushik Mallick, Mike Witcomb, and Mike Scurrall, "A Novel Synthesis Route for a Gold–Polymer Soft Composite Material", *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*,**1(1)**, (2007).R1-R3p.

[62]:William Gacitua, Aldo Ballerini, and Jinwen Zhang, "Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review", *Maderas. Ciencia y tecnología*,**7** (2005), 159-78p.

[63]:HK Melvin Ng, CP Leo, and AZ Abdullah, "Selective Removal of Dyes by Molecular Imprinted TiO₂ Nanoparticles in Polysulfone Ultrafiltration Membrane", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5** (2017), 3991-98p.

[64]:H Gregg, C Harvey, R Maxwell, and A Vance, "Micro-Compatibility Testing of Polysulfone", Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, Document, (2004), Format PDF, Disponible sur: www.osti.gov (consulté sur: 21/07/2018).

[65]:Sareh Kheirieh, Morteza Asghari, and Morteza Afsari, "Application and Modification of Polysulfone Membranes", *Reviews in Chemical Engineering*, (2017), 1p.

[66]:J Black, and G Hastings, "Handbook of Biomaterial Properties ", Thomson Science, UK (1998), 283 p.

[67]:KS Kim, KH Lee, K Cho, and CE Park, "Surface Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Oxygen Plasma Treatment", *Journal of Membrane Science*, **199** (2002), 135-45p.

[68]:Said Benkhaya, and EL Ahmed, "Design of a New Layered Composite Membrane Based on a Physical Copolymer (PSu/Pei/Ppc) Supported by a Tri-Component Support (Pa6/Fiberglass/Pa6). Application of Ultrafiltration Baths Based on Azoic and Antraquinonique Dyes", *Moroccan Journal of Chemistry*, **5(1)**, (2017), 1-15p.

[69]: Gupta, S. and M. Tripathi "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route." *Open Chemistry*, **10(2)**, (2012), 279-294p.

[70]: Vauriot, L. "Synthèse microfluidique de nanomatériaux multifonctionnels par laser", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2012), 54p.

[71]: Bragg, W. L. "The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal", **23(45)**, (1929), 153p.

[72]: Debye, P. and P. Scherrer "Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I." *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, **1916**, 1-15p.

[73]: Lapointe-Vignola, C. "Science et technologie du lait: transformation du lait, Presses inter Polytechnique" *Fondation de technologie laitière du Québec inc*, (2002), 64-65p.

- [74]: Mesplède, J. "Chimie organique PC", Editions Bréal, (2004),23p.
- [75]: SiladityaBehera, S., Fehad Ahmad, SaayakSantra and SritimaBenerjee "UV-Visible spectrophotometric analytical & bioanalytical techniques", **03(06)**,(2012),1p.
- [76]: Biémont, É. "Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale", De Boeck Supérieur, (2008),10p.
- [77]: Burgot, G. and J.-L. Burgot. "Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques", Lavoisier, (2011), 224p.
- [78]: Masson, M. "synthese bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotometrique pour la caracterisation in situ de la matière organique", Document(Mai 2016), 9p, Format PDF, Disponible sur: www.aquaref.fr (consulté le: 30/06/2018).
- [79]: Douglas Arrid Skoog, F. J. H, Timothy.A.Nieman. "Principe d'analyse instrumentale." De boeck (2003),535 p.
- [80]: N. Nasralla a, M. Yeganehb,c, Y. Astuti a, S. Piticharoenphuna, N. Shahtahmasebib,c, and c. A. Kompanyb, M. Karimipourb,c, B.G. Mendisd, N.R.J. Pooltone, L. Šiller "Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method." Transactions F: Nanotechnology,**20(03)**,(2013).1018–1022p.
- [81]: Justin Chun-Te Lina, K. S., Thidarat Jitjanesuwanb,c, Ming-Chun Luc. "Application of visible light on copper-doped titanium dioxide catalyzing degradation of chlorophenols." Separation and Purification Technology,(19 September 2017),233–243p.
- [82]: Krishnakumar¹, V., S. Boobas¹, et al. "Effect of Cu doping on TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light." Journal of materials sciences:Matériaux électroniques,**27(7)**, (01/04/2016),7438-7447p.
- [83]: Jesús Vargas Hernández, Sandrine Coste, Antonieta García Murillo, Felipe Carrillo Romo, and Abdelhadi Kassiba, "Effects of Metal Doping (Cu, Ag, Eu) on the Electronic and Optical Behavior of Nanostructured TiO₂", Journal of Alloys and Compounds,**710**, (2017), 355-363p.

[84]: Biswajit Choudhury, Munmun Dey, and Amarjyoti Choudhury, "Defect Generation, D-D Transition, and Band Gap Reduction in Cu-Doped TiO₂Nanoparticles", International Nano Letters, **3**, (2013), 25p.

[85]: F Bensouici, M Bououdina, AA Dakhel, Razika Tala-Ighil, M Tounane, A Iratni, T Souier, S Liu, and W Cai, "Optical, Structural and Photocatalysis Properties of Cu-Doped TiO₂ Thin Films", Applied Surface Science, **395**, (2017), 110-116p.

- [42]: Wu, G., T. Nishikawa, *et al.* "Synthesis and characterization of carbon-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light response." *Chemistry of Materials*, **19(18)**: (2007),4530-4537p.
- [43]: Long, M., W. Cai, *et al.* "Preparation, characterization and photocatalytic activity of visible light driven chlorine-doped TiO₂." *Frontiers of chemistry in China*,**2(3)**: (2007),278-282p.
- [44]: Choudhury, B., M. Dey, *et al.* "Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping." *Applied Nanoscience*,**4(4)**,(2014),499-506p.
- [45]: V.G.Vasavi Dutt, R. S. D. "Study of structural and optical properties of Zinc doped titanium dioxide nanoparticles." *MMSE Journal*,**9**,(April 2017),1-5p.
- [46]: Ali. T, P. T., AmeerAzam, Wasseem Raza, Arham.S.Ahmed, Ateeq. Ahmed and M.Munner "Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation", *Mater. Res. Express*,**4**, (30/01/2017),1-12p.
- [47]: C.Fan, P. X., Y.Sun "Preparation of nano TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity",*Journal des Terres Rares*,**24(03)**, (06/ 2006),309-313p.
- [48]: LinjieGao, Y. L., JiabinRen, Shufang Wang, Ruining Wang,GuangshengFu, Yang Hu "Passivation of defect states in anatase TiO₂ hollow spheres with Mg doping : healing efficient photocatalytic overall water splitting.",*Applied Catalysis B Environmental*,**202**,(March 2017),127-133p.
- [49]: S.Mugundan, B. R. "Synthesis and characterization of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles via sol-gel technique",*Appl Nanoscience*, **05(04)**, (April 2015),499-456p.
- [50]: K.ManiRahulan, S. G. a. P. A. "Synthesis and optical limiting studies of An-doped TiO₂ nanoparticles", *Adv.Sci.Nanosci.Nanotechnol*, **02(02)**, (18/05/2011).
- [51]: Pravven P1, V. G., Mugundan S1,Shanmugam N1 "Sol-gel synthesis and characterization of pure and manganese doped TiO₂ nanoparticles." *Spectrochimica Acta part A:Molecular and biomolecular spectroscopy*,**120**, (2014),548-557p.
- [52]: Authors Yon song Cao, H. T., Tianyu Shi, Tao Tang, Jianqiang Li "Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water.",*Journal de technologie chimique et de biotechnologie*,**83(4)**, (April 2008), 4546–552p.

[53]: Fereshteh.Chekin, S. B, and Sharifha Bee Hamid. "Synthesis and spectroscopy characterization of palladium – doped titanium dioxide catalyst",*Journal of colloid and interface science*, **38(02)**, (April 2015),461-465p.

[54]: DinkarV.Aware, S., S.Jadhar "Synthesis characterization and photocatalytic applications of Zn–doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel", *Appl Nanoscience*,**06(06)**, (08/2016),965-972p.

[55]: Matthieu, Ambid, "Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: étude des phénomènes de polarisation, De Conduction Et Des Propriétés Optiques", Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2007),18-19p.

[56]:Ajay Kumar Mishra,"Nanocomposites in Wastewater Treatment", Pan Stanford,(2014), 193p.

[57]:Ludovic Verger, "Les Nanocomposites Aux Etats-Unis: Vers Une Émergence Des Premières Applications", Rapport, (Mai 2004), 3-4p,Format PDF,Disponible sur:www.france-science.org (consulté le:15/07/2018).

[58]:Nabakumar Pramanik, Sasmita Mohapatra, Sarfaraz Alam, and Panchanan Pramanik, "Synthesis of Hydroxyapatite/Poly (Vinyl Alcohol Phosphate) Nanocomposite and Its Characterization",*Polymer Composites*,**29** (2008), 429-36p.

[59]:Nurhidayatullaili Muhd Julkapli, and Samira Bagheri, "Polymers for Catalysis in Water Purification", *Polymers for Advanced Technolges*,**29** (2018), 701-707p.

[60]:John Njagi, and Silvana Andreescu, "Stable Enzyme Biosensors Based on Chemically Synthesized Au–Polypyrrole Nanocomposite", *Biosensors and Bioelectronics*,**23** (2007), 168-75p.

[61]:Kaushik Mallick, Mike Witcomb, and Mike Scurrill, "A Novel Synthesis Route for a Gold–Polymer Soft Composite Material", *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*,**1(1)**, (2007).R1-R3p.

[62]:William Gacitua, Aldo Ballerini, and Jinwen Zhang, "Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review", *Maderas. Ciencia y tecnología*,**7** (2005), 159-78p.

[63]:HK Melvin Ng, CP Leo, and AZ Abdullah, "Selective Removal of Dyes by Molecular Imprinted TiO₂ Nanoparticles in Polysulfone Ultrafiltration Membrane", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5** (2017), 3991-98p.

[64]:H Gregg, C Harvey, R Maxwell, and A Vance, "Micro-Compatibility Testing of Polysulfone", Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, Document, (2004), Format PDF, Disponible sur: www.osti.gov (consulté sur: 21/07/2018).

[65]:Sareh Kheirieh, Morteza Asghari, and Morteza Afsari, "Application and Modification of Polysulfone Membranes", *Reviews in Chemical Engineering*, (2017), 1p.

[66]:J Black, and G Hastings, "Handbook of Biomaterial Properties ", Thomson Science, UK (1998), 283 p.

[67]:KS Kim, KH Lee, K Cho, and CE Park, "Surface Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Oxygen Plasma Treatment", *Journal of Membrane Science*, **199** (2002), 135-45p.

[68]:Said Benkhaya, and EL Ahmed, "Design of a New Layered Composite Membrane Based on a Physical Copolymer (PSu/Pei/Ppc) Supported by a Tri-Component Support (Pa6/Fiberglass/Pa6). Application of Ultrafiltration Baths Based on Azoic and Antraquinone Dyes", *Moroccan Journal of Chemistry*, **5(1)**, (2017), 1-15p.

[69]: Gupta, S. and M. Tripathi "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route." *Open Chemistry*, **10(2)**, (2012), 279-294p.

[70]: Vauriot, L. "Synthèse microfluidique de nanomatériaux multifonctionnels par laser", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2012), 54p.

[71]: Bragg, W. L. "The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal", **23(45)**, (1929), 153p.

[72]: Debye, P. and P. Scherrer "Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I." *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, **1916**, 1-15p.

[73]: Lapointe-Vignola, C. "Science et technologie du lait: transformation du lait, Presses inter Polytechnique" *Fondation de technologie laitière du Québec inc*, (2002), 64-65p.

- [74]: Mesplède, J. "Chimie organique PC", Editions Bréal, (2004),23p.
- [75]: SiladityaBehera, S., Fehad Ahmad, SaayakSantra and SritimaBenerjee "UV-Visible spectrophotometric analytical & bioanalytical techniques",**03(06)**,(2012),1p.
- [76]: Biémont, É. "Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale", De Boeck Supérieur, (2008),10p.
- [77]: Burgot, G. and J.-L. Burgot. "Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques", Lavoisier, (2011), 224p.
- [78]: Masson, M. "synthese bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométrique pour la caractérisation in situ de la matière organique", Document(Mai 2016), 9p, Format PDF, Disponible sur: www.aquaref.fr (consulté le: 30/06/2018).
- [79]: Douglas Arrid Skoog, F. J. H, Timothy.A.Nieman. "Principe d'analyse instrumentale." De boeck (2003),535 p.
- [80]: N. Nasralla a, M. Yeganehb,c, Y. Astuti a, S. Piticharoenphuna, N. Shahtahmasebib,c, and c. A. Kompanyb, M. Karimipourb,c, B.G. Mendisd, N.R.J. Pooltone, L. Šiller "Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method." Transactions F: Nanotechnology,**20(03)**,(2013).1018–1022p.
- [81]: Justin Chun-Te Lina, K. S., Thidarat Jitjanesuwanb,c, Ming-Chun Luc. "Application of visible light on copper-doped titanium dioxide catalyzing degradation of chlorophenols." Separation and Purification Technology,(19 September 2017),233–243p.
- [82]: Krishnakumar¹, V., S. Boobas¹, et al. "Effect of Cu doping on TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light." Journal of materials sciences:Matériaux électroniques,**27(7)**, (01/04/2016),7438-7447p.
- [83]: Jesús Vargas Hernández, Sandrine Coste, Antonieta García Murillo, Felipe Carrillo Romo, and Abdelhadi Kassiba, "Effects of Metal Doping (Cu, Ag, Eu) on the Electronic and Optical Behavior of Nanostructured TiO₂", Journal of Alloys and Compounds,**710**, (2017), 355-363p.

[84]: Biswajit Choudhury, Munmun Dey, and Amarjyoti Choudhury, "Defect Generation, D-D Transition, and Band Gap Reduction in Cu-Doped TiO₂Nanoparticles", International Nano Letters, **3**, (2013), 25p.

[85]: F Bensouici, M Bououdina, AA Dakhel, Razika Tala-Ighil, M Tounane, A Iratni, T Souier, S Liu, and W Cai, "Optical, Structural and Photocatalysis Properties of Cu-Doped TiO₂ Thin Films", Applied Surface Science, **395**, (2017), 110-116p.

Annexe

Anatase (Fiche JCPDS : 21-1272)

21-1272		Wavelength: CuKα									
TiO ₂		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide											
		25.281	100	1	0	1	118.439	4	2	1	0
		38.947	10	1	0	3	120.104	2	2	2	0
		37.801	20	0	0	4	121.725	<2	4	1	0
		38.576	10	1	1	2	122.336	2	4	0	4
		48.050	25	2	0	0	131.036	2	4	0	0
		53.891	20	1	0	0	135.898	<2	3	1	0
		55.062	20	2	1	1	137.392	4	4	1	0
		62.121	4	2	1	3	143.888	2	3	0	0
		62.690	14	2	0	4	150.039	4	4	2	4
		68.762	6	1	1	6	162.634	2	0	0	12
		70.311	6	2	2	0					
		74.031	<2	1	0	7					
		75.032	10	2	1	5					
		78.020	4	3	0	1					
		80.727	<2	0	0	8					
		82.139	2	3	0	3					
		82.662	6	2	2	1					
		83.149	4	3	1	2					
		93.221	2	2	1	7					
		94.182	4	3	0	5					
		95.143	4	3	2	1					
		98.319	2	1	0	9					
		99.804	2	2	0	8					
		101.221	2	3	2	3					
		107.448	4	3	1	6					
		108.963	4	4	0	0					
		112.841	<2	1	0	7					
		113.661	2	3	2	5					
		114.909	2	4	1	1					
Sys: Tetragonal		SG: I4 ₁ /amd (141)									
a:	3.7852	b:		c:	9.5139	A:		C:	2.5134		
α:		β:		γ:		Z:	4	mp:			
Ref: ibid											
Dx:	3.893	Dm:	SS/PDW J30 - 74(0116 - 35)								
Color: Colorless											
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co. South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J. McCarthy, G. North Dakota State Univ. Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. JSC 1112. Validated by calculated pattern. Mwt. 79.90. Volume[CD] 136.31.											
© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. PCPDFWIN v. 1.30											

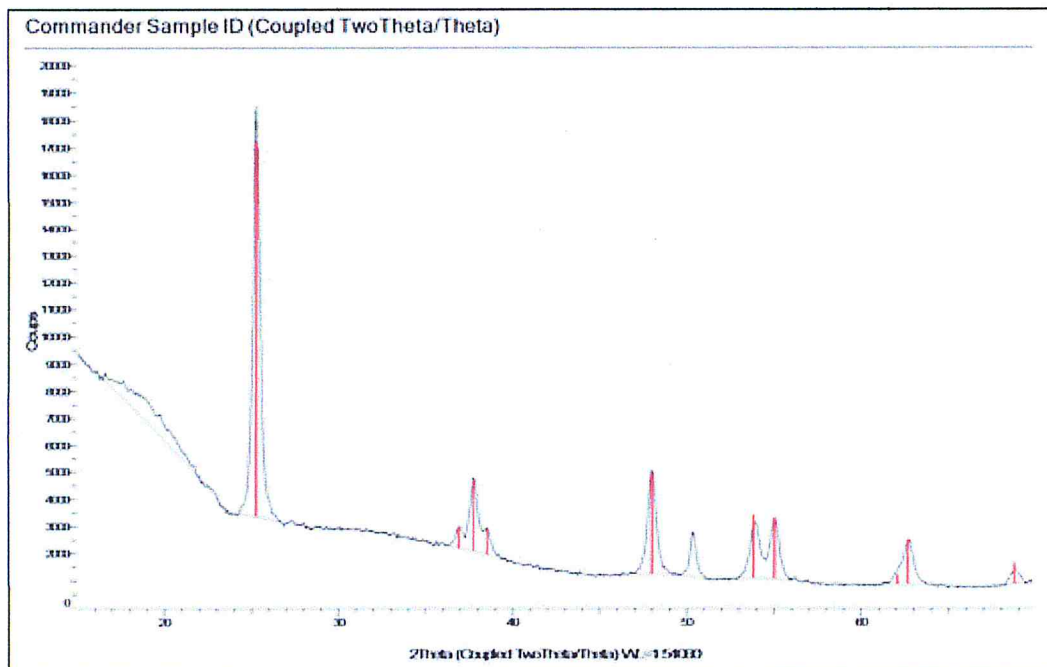
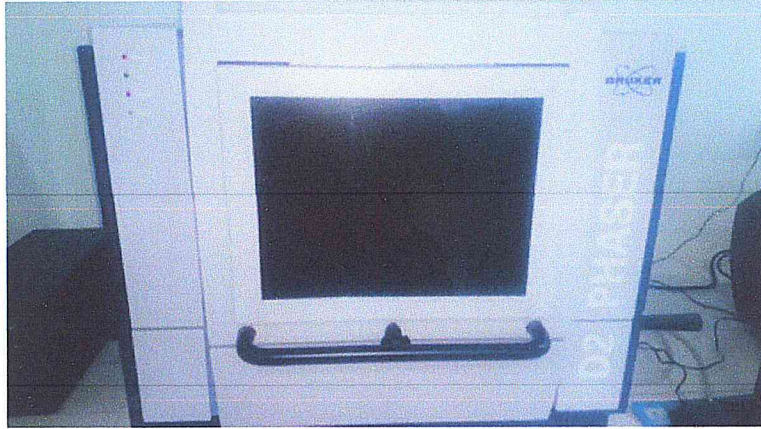


Figure (1) : spectre de diffraction des rayons X de TiO₂ pur après identification.



Figure(2):L'appareil DRX (Burker D2 phaser).

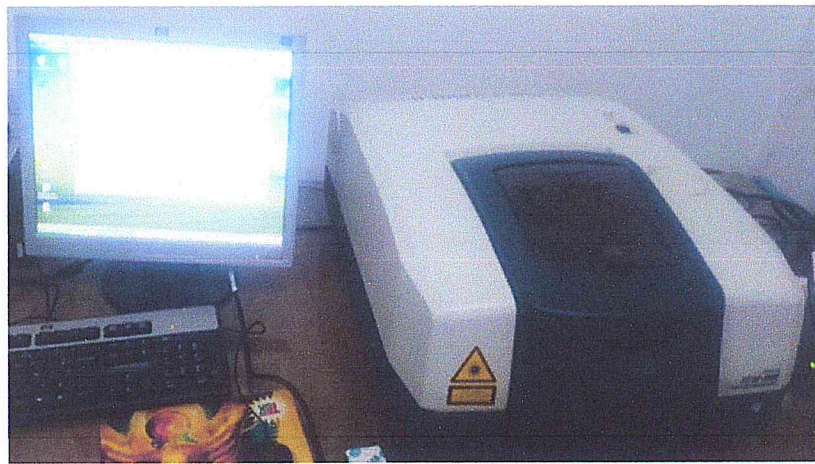


Figure (3) : spectromètre infrarouge a transformé de fourrier.

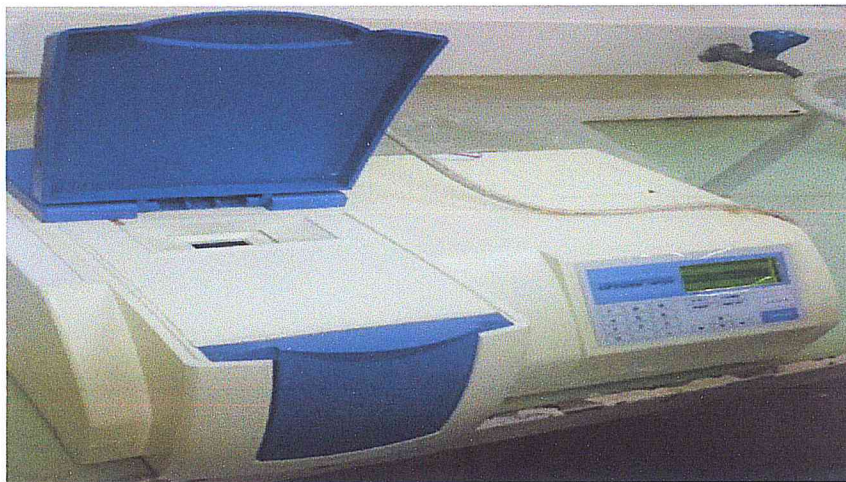
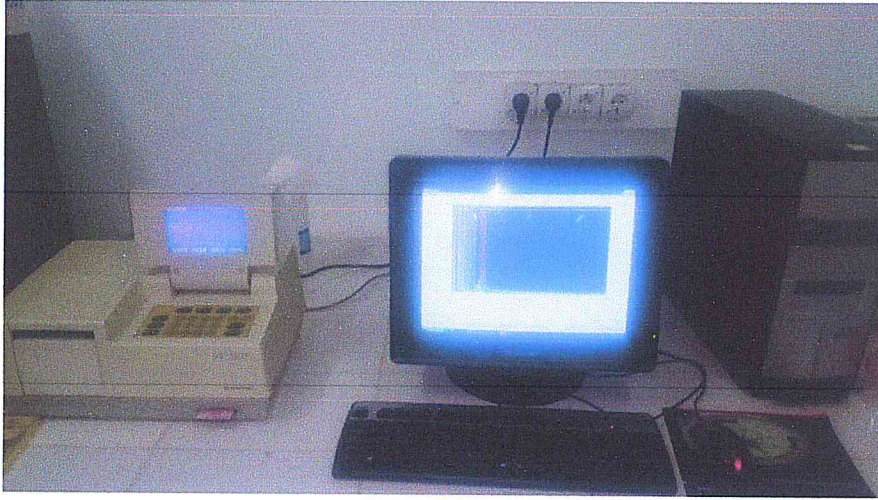


Figure (4) : spectrophotomètre UV-Visible.



Figure(5) : spectroscopie UV-Visible.



Figure (6) : Microscope électronique à balayage (MEB).

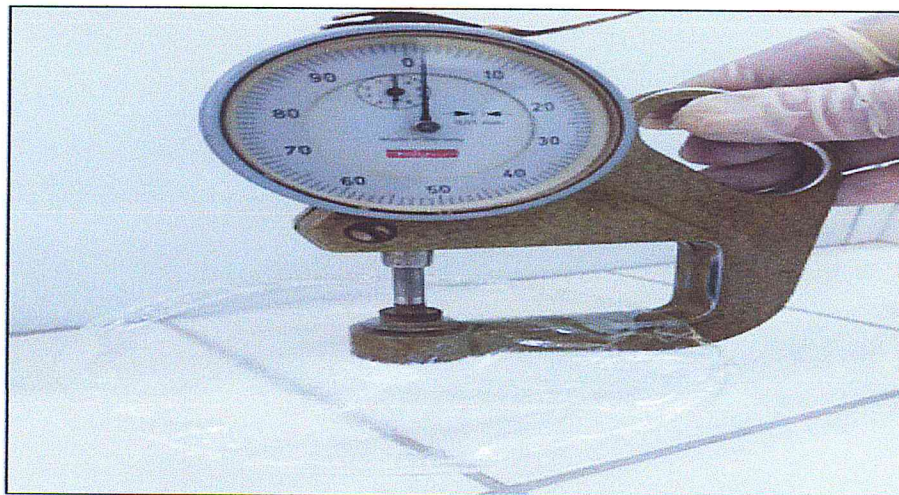
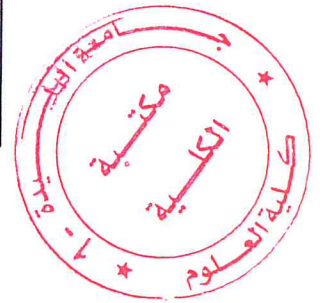


Figure (7) : Micromètre.