



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique Université « Abbas Laghrou »  
- Khenchela



Institut des Sciences et Technologies  
Département des Sciences de la Matière

N° de série : 01

## Mémoire de Fin d'Études

*Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)*

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Session : 2021/2022.**

***Intitulé :***

***Influence du dopage sur Les propriétés  
structurales des poudres de  $TiO_2$***

***Réalisé par :***

- ***MERAH Zineb***
- ***BERRAH KHAWOULA***


***Présente le : /06/2022***

***Dirigé par : Dr. Dounia Adnane***

***Membres de jury :***

***Dr. BOUBAA DRIS***

***Dr. ZOUIOUECHE MED***



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ  
"وَقُلْ اَعْمَلُوا فِی سَبِیْلِ اللّٰهِ  
عَمَلَكُمْ وَرِسَالَاتِهِ وَالْمُؤْمِنُونَ  
وَسْتَرِدُّونَ اِلَى عَالَمِ الْغَیْبِ  
وَالشَّهَادَةِ فِی نَبِئَتِكُمْ بِمَا كُنْتُمْ  
تَعْمَلُونَ"

# ***Remerciement***

*CE travail est l'aboutissement d'un*

*Dur labeur et de beaucoup de sacrifices ;*

*Le grand remerciement à l'ALLAH*

*Nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour*

*Achever ce travail.*

*NOUS tenons à remercier NOS PARENTS pour tous leurs*

*Efforts tout au long de notre vie. Merci.*

*Nous adressons nos sincères remerciements Mme Madame Adnane  
donia*

*Merci beaucoup pour vos conseils et votre aide*

*Nous remercions par ailleurs vivement les membres du jury*

*Dr. BOUBAA DRIS et Dr. ZOUIOUIECHE MED de nous avoir fait  
l'honneur de juger notre travail et D'assister à la soutenance*

*N'oubliez pas de remercier le professeur, chef*

*Du département de physique NAWEL HZIL*

*En fin de compte, nous tenons à remercier tous*

*Ceux qui nous ont aidés de près ou de loin,*

*Merci à tous*

***Zineb et khaoula***

# *Didicase*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents,*

*A mes deuxième parent ZOUBIDA ;RABIAA ; MADANI*

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour,*

*Leur tendresse, leur soutien et leurs*

*Prières tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs Keltoum ;zohra ;Mima*

*pour leurs encouragements permanents, et leur*

*soutien moral,et leur aide.*

*A mes chers frères ;Oussama ; Moussaab ;*

*Zinou ;Ahmed ;Semsem .*

*Pour leur appui et leur encouragement,*

*A tous mes tantes et oncles*

*A mes cousins et amies*

*A l'épouse de mon oncle*

*Une spéciale dédicace à mon professeur ADNANE D*

*A tout amateur de physique je*

*Dédie mon humble travail*

**ZINEB**

# *Didicase*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents,*

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour,*

*Leur tendresse, leur soutien et leurs*

*Prières tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs*

*pour leurs encouragements permanents, et leur*

*soutien moral, et leur aide.*

*A mes chers frères*

*Pour leur appui et leur encouragement,*

*A tous mes tantes et oncles*

*A mes et amies*

*Une spéciale dédicace à mon professeur ADNANE D*

*A tout amateur de physique je*

*Dédie mon humble travail*

**KHAOULA**

# *Tables des matières*

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1-2</b>
<b><i>CHAPITRE I : Le dioxyde de titane</i></b>	
I.1. Généralités sur le dioxyde de titane .....	3-4
I.2. Propriétés du TiO <sub>2</sub> .....	4-14
I.2.1. Propriétés structurales.....	4-9
I.2.1.1. Structure cristalline.....	4-8
a) Structure Anatase.....	4-5
b) Structure Rutile .....	6-7
c) Structure Brookite.....	7-8
I.2.1.2. Les caractéristiques de TiO <sub>2</sub> .....	8-9
a) Caractéristiques atomiques.....	8
b) Caractéristiques thermiques.....	9
I.2.2. Propriétés électroniques.....	9-10
I.2.3. Propriétés optiques.....	11-14
I.2.3.1. Activité photocatalytiques.....	11-12
I.2.3.2. Spectre de transmittance.....	12-13
I.2.3.3. Gap optique de TiO <sub>2</sub> .....	13-14
I.3. Les applications du dioxyde de titane.....	14-15
I.3.1. En poudre.....	14
I.3.2. En couche mince.....	14
I.3.3. Autre applications .....	15
I.4. Le fer .....	15-17
I.4.1. Propriétés physique .....	16-17
I.4.2. Propriétés chimique.....	17
I.4.2.1. Chimie du fer.....	17
I.5. Méthodes de synthèses.....	18-28
I.5.1. Voie mécanique .....	18
I.5.2. Synthèses en phase liquide .....	19-28
I.5.2.1. Méthodes hydrothermales et solvothermales.....	19
I.5.2.2. La méthode SOL-GEL.....	19-28
I.5.2.2.1. Introduction .....	19-20
I.5.2.2.2. Les différentes étapes du procédé SOL-GEL.....	20

I.5.2.2.3. Préparation de la solution de déposition .....	20-24
I.5.2.2.3.1. Mécanisme réactionnels .....	20-22
a) L'hydrolyse.....	21
b) La condensation.....	21-22
I.5.2.2.3.2. Les précurseurs.....	23-24
a) Précurseurs inorganiques.....	23
b) Précurseurs organiques.....	23-24
I.5.2.2.3.3. La transition SOL–GEL.....	24-25
I.5.2.2.4. Paramètres influant sur la cinétique des réactions.....	25-27
a) La température.....	25
b) Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration.....	26-27
c) Le solvant.....	27
d) Le pH du sol (choix du catalyseur) .....	27
I.5.2.2.5. Influence de séchage.....	27-28
a) Les xérogels .....	28
b) Les aérogels.....	28
I.5.2.2.6. Les avantage des sol-gel .....	28

#### Références bibliographiques

### **Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes De caractérisation**

II.1. Méthodes de préparation des poudre d'oxyde de titane pur et dopé au fer.....	29-34
II.1.1. TiO <sub>2</sub> pur : .....	29-31
II.1.1.1. La poudre 01 .....	29
II.1.1.2. La poudre 02 .....	29-31
II.1.2. TiO <sub>2</sub> dopé Fe .....	32-34
II.1.2.1. La poudre 03 .....	32
II.1.2.2. La poudre 04 .....	32-34
II. 2. Techniques des caractérisations et instrumentations utilisées .....	35-43

II. 2.1. Diffraction des rayons x .....	35-37
a) Principe .....	35-36
b) Conditions d'analyses .....	36-37
II.2.2. Microscopie électronique a balayage (MEB) .....	37-39
a) Principe .....	37-38
b) Conditions d'analyse.....	38-39
II.2.3. Spectroscopie infra rouge : .....	39-40
a) Principe.....	39-40
<b>b) Conditions d'analyse.....</b>	<b>40</b>
II.2.4. Spectrophotométrie uv-visible .....	41-43
a) Principe.....	41
b) Conditions d'analyse.....	41-43
Références bibliographiques	

### **CHAPITRE III : Résultats et discussions**

III.1. Etude des propriétés de structurales .....	44-57
III.1.1. TiO <sub>2</sub> non dopé .....	44-50
III.1.1.1. Spectres de diffraction de rayon X .....	44-46
III.1.1.2. Les spectrométrie infra-rouge .....	47-48
a) Poudre 1 .....	47
b) Poudre 2 .....	47-48
III.1.1.3. Le Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	49-50
c) Poudre 1 .....	49
d) Poudre 2 .....	49-50
III.1.2. TiO <sub>2</sub> dopé au fer .....	51-57
III.1.2.1. Spectres de diffraction de rayon X .....	51-53
a) Poudre 03 .....	51-52
b) Poudre 04.....	52-53
III.1.2.2. Les spectrométrie infra-rouge .....	54-55
a) Poudre 03 .....	54
b) Poudre 04 .....	54-55

III.1.2.3. Le Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	56-57
a) Poudre 03 .....	56
b) Poudre 04 .....	56-57
III.2. Etude des propriétés optiques .....	58-62
III.2.1. TiO <sub>2</sub> non dopé .....	58-60
III.2.1.1. Spectres UV-Visible .....	58-62
a) Poudre 01 .....	58-60
b) Poudre 02 .....	58-60
III.2.2. TiO <sub>2</sub> dopé .....	61-62
a) Poudre 03 .....	61-62
III.3. Etude comparative .....	63-67
III.3.1. La comparaison entre les propriétés structurelle .....	63-66
III.3.1.1. Spectres de diffraction de rayon X .....	63-64
III.3.1.2. Les spectrométrie infra-rouge .....	65
III.3.1.3. Le Microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
III.3.2. La comparaison entre les propriétés optiques .....	67
III.3.2.1. Spectres UV-Visible .....	67
Références bibliographiques	
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>68</b>

## Liste des figures

Figure 1 : Structure cristallographique de l'anatase .....	5
Figure 2 : Réseau quadratique centré du rutile.....	6
Figure 3 : (a) Structure de la phase brookite de TiO <sub>2</sub> . (Ti en rouge, O en bleu) (b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite.....	8
Figure 4 : Image des orbitales moléculaires de TiO <sub>2</sub> (a) anatase (b) rutile.....	10
Figure 5 : Activité Photocatalytique de TiO <sub>2</sub> .....	12
Figure 6 : Transmittance du dioxyde de titane pour ces deux variété Anatase et rutile..	13
Figure 7 : Marché mondial de TiO <sub>2</sub> : 4,5 millions de tonnes / an.....	15
Figure 8 : Le fer.....	16
Figure 9 : Phases solides du fer en fonction de la pression et de la température.....	16
Figure 10 : Différentes morphologies du TiO <sub>2</sub> .....	18
Figure 11 : Différentes étapes du Processus Sol-Gel.....	22
Figure 12 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.....	26
Figure 13 : Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas.....	26
Figure 14 : Organigramme d'élaboration des poudres 1 de TiO <sub>2</sub> non dopés.....	30
Figure 15 : Organigramme d'élaboration des poudres 2 de TiO <sub>2</sub> non dopés .....	31
Figure 16 : Organigramme d'élaboration des poudres 3 de TiO <sub>2</sub> dopés par le Fe <sub>3</sub> a différents pourcentages .....	33
Figure 17 : Organigramme d'élaboration des poudres 4 de TiO <sub>2</sub> dopés par le Fe <sub>3</sub> a différents pourcentages .....	34
Figure 18 : Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB).....	39
Figure 19 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux.....	43
Figure 20 : Spectre de réflexion du TiO <sub>2</sub> .....	43
Figure 21 : le spectre de DRX de TiO <sub>2</sub> pure .....	45
Figure 21 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de TiO <sub>2</sub> pure .....	45

Figure 22 : Spectre infrarouge de la poudre de TiO <sub>2</sub> pur.....	48
Figure 23 : Spectre infrarouge du TiO <sub>2</sub> synthétisé.....	48
Figure 24 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO <sub>2</sub> pure.....	50
Figure 25 : Micrographies MEB du nanopoudre de TiO <sub>2</sub> pure.....	50
Figure 26 : les spectres des DRX des nanopoudres de TiO <sub>2</sub> dopé 1% de Fe <sup>3+</sup> .....	53
Figure 27 : les spectres des DRX des nanopoudres de TiO <sub>2</sub> dopé 1% de Fe <sup>3+</sup> .....	53
Figure 28 : Les Spectre infrarouge de la poudre de TiO <sub>2</sub> dopé par : 1% de Fe <sup>3+</sup> .....	55
Figure 29 : Les Spectre infrarouge de la poudre de TiO <sub>2</sub> dopé par : 1% de Fe <sup>3+</sup> .....	55
Figure 30 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO <sub>2</sub> :(a) TiO <sub>2</sub> pure, (d) 1% , Fe <sup>3+</sup> .....	57
Figure 31 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO <sub>2</sub> .....	57
Figure 32 : Spectre de densité optique des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> pur .....	60
Figure 33 : Spectre de densité optique des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> pur.....	60
Figure 34 : le spectre d'UV-Visible deTiO <sub>2</sub> dopé.....	61
Figure 35 : (a) Structure et (b) niveaux électroniques TiO <sub>2</sub> avec des atomes de Fe introduits dans différents position (model A, B, C, D). Atomes de Ti (grand gris), O (rouge), Fe (bleu) et H (petit blanc) et lacune (violet) .....	62
Figure 36 : Spectres DRX de TiO <sub>2</sub> dopé au fer.....	64
Figure 37 : Spectres DRX de TiO <sub>2</sub> dopé au fer : (a) TiO <sub>2</sub> pure, (b) TiO <sub>2</sub> - Fe (1%).....	64
Figure 38 : Les Spectres FTIR de TiO <sub>2</sub> dope et non dope pour les poudres 1,3.....	65
Figure 39 : Les Spectres FTIR de TiO <sub>2</sub> dope et non dope pour les poudres 2,4.....	65
Figure 40 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO <sub>2</sub> dope et non dope pour les poudres 1,3.....	66
Figure 41 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO <sub>2</sub> dope et non dope pour les poudres 2,4.....	66
Figure 42 : le spectre d'UV-Visible deTiO <sub>2</sub> dopé et non dopé.....	67

## **Liste des tableaux**

Tableau 1 : quelques propriétés de la phase anatases.....	5
Tableau 2 : Caractéristiques des différentes structures de TiO <sub>2</sub> .....	7
Tableau 3 : Paramètres cristallins des différentes structures de TiO <sub>2</sub> .....	8
Tableau 4 : Différents paramètres thermiques.....	9
Tableau 5 : Données techniques de burker d2 phaser.....	37
Tableau 6 : Relation entre fréquence, longueur d'ondes, nombre d'ondes et énergie....	40
Tableau 7 : présente la taille des grains de TiO <sub>2</sub> non dopé .....	44
Tableau 8 : Fiche ASTM de TiO <sub>2</sub> (anatase).....	46
Tableau 9 : présente la taille des grains de TiO <sub>2</sub> dopé et non dopé.....	52
Tableau 10 : les différentes bandes de vibration et leur nombre d'ondes.....	54
Tableau 11 : L'énergie de la bande interdite (E <sub>g</sub> ) .....	59
Tableau 12 : Présente la taille des grains des poudres 1 ,2,3,4.....	63
Tableau 13 : L'énergie de la bande interdite (E <sub>g</sub> ).....	67

# Introduction Générale

### Introduction générale

Depuis toujours, l'homme a tenté d'améliorer les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il est capable de fabriquer. Très tôt, il s'est appliqué à associer diverses matières entre elles, pour améliorer les propriétés du matériau résultant. C'est le cas des matériaux composites [1]. Depuis quelques années, un fort engouement s'est développé pour tout ce qui touche aux "nanotechnologies". Historiquement, c'est en décembre 1959 que le physicien Richard Feynman a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochaine révolution en physique, à savoir, la possibilité de construire des objets atomes par atomes [2]. Mais c'est à partir des années 90 et grâce aux nouvelles méthodes de synthèse mises en œuvre, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un progrès considérable [3]. L'intérêt poussant entendu à ce type de matériaux se justifie par des nouvelles propriétés physico-chimiques obtenues à l'échelle nanométrique [4].

L'incorporation de particules semi-conductrices dans les polymères pour diverses applications est très prometteuse [5]. Les nano composites à matrice polymérique et nanoparticules semi conductrices ayant déjà démontré leur potentiel dans plusieurs domaines tels que, l'automobile, le textile et l'emballage. Les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) possède de grandes potentialités technologiques grâce à leur propriété spécifique (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence dans le visible,.....) qui permettent leur utilisation comme des composants optiques, optoélectroniques, détecteurs photo catalyseurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés et en structure multicouches alternées ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg [6]. Le dioxyde de titane devient aussi un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques [07].L'incorporation des impuretés dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  fait l'objet d'un nombre important de recherche, dont le but est d'améliorer les différentes propriétés de ce matériau. Plusieurs études ont été consacrées au dopage des nano poudres de  $\text{TiO}_2$  obtenues par le procédé sol –gel et solvothermale. Elles montrent que le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à

l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant et ceci même pour des dopages élevés. La présence des impuretés dans une matrice peut stabiliser, améliorer ou modifier les différentes propriétés d'un matériau. Généralement, les nano poudres de  $\text{TiO}_2$  dopées laissent espérer d'importants gains de performances, ainsi que de nouvelles applications, car l'effet de taille des dopants (nano cristaux, nanoparticules) modifient fortement les différentes propriétés du  $\text{TiO}_2$  [8].

Notre travail, à pour but de comparer les études de deux chercheurs qu'il ont travaillés sur les poudres de  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé au Fer préparé par la méthode Sol-Gel avec différents produits. nous avons utilisé les thèses de Dr. **MAHMOUDI Sana**[9], qui a utilisé le tétrachlorure de titane  $\text{TiCl}_4$  comme précurseur, et la thèse de Dr. **BESSI Assia**[10], qui a utilisé le tétraisopropoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  ( $\text{TiTP}$ ). Les deux chercheurs ont utilisé la méthode sol-gel comme procédé de synthèse.

Ce travail est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à une étude détaillée sur l'oxyde de titane, faisant apparaître ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie. ainsi que la méthode Sol Gel.

Le deuxième Chapitre est une analyse des différentes méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des poudres de  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé au Fer.

Enfin, le troisième chapitre est une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus .

Enfin, une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans ce

## **Références Bibliographiques**

[1] Michel et al Wautlet, . "Les nanotechnologies "Préface de jean-marie lehn., DUNOD, paris, 2006, pp. 248.

[2] José Coelho, Organisation à longue distance par un réseau de dislocations faiblement enterré de nanostructures de semiconducteurs III-V auto-assemblées sur substrat d'arséniure de gallium, Université Paris Sud-Paris XI, 2004.

[3] Barkahoum Harieche, Etude des propriétés optiques des nanocristaux au semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO<sub>2</sub>, (2006).

[4] Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, Mostafa A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, Chemical Reviews, 105 (2005) 1025-1102.

[5] Xin Zhao, Lu Lv, Bingcai Pan, Weiming Zhang, Shujuan Zhang, Quanxing Zhang, Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review, Chemical Engineering Journal, 170 (2011) 381-394

[06]. A. Brunilk, H. Cztemastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, Thin Solid Films, 199 (1991) 45

[07]. X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, Optics. Express, 13 (2005) 1486.

[08]. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovska, I. Chashecnikova, T. Khalyavka, J. Baran, Appl, Pyridine-TiO<sub>2</sub> surface interaction as a probe for surface active centers analysis, 87– 89 (2000) 1237

[09]. A. Bessi, Synthèse et caractérisations d'un composite à base de polymère, Département des Sciences de la Matière, Université Mohamed Kheider- Biskra, (2019).

[10]. S. Mahmoudi, Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques, Département De Physique, Université Constantine 1, (2014)

# **CHAPITRE I :**

## **Le Dioxyde de Titane**

### CHAPITRE I : Le Dioxyde de Titane

#### I.1. Généralités sur le dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) existe pur dans la nature sous différentes formes minérales comme le rutile, l'anatase et la brookite ou mélangé à de l'oxyde de fer sous forme d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ).

Cependant ces cristaux présentent de nombreuses couleurs dues aux impuretés ce qui restreint leur usage au domaine des pierres semi-précieuses.

L'utilisation du dioxyde de titane pour des applications optiques commence après la mise au point vers 1920 d'un procédé de fabrication du  $\text{TiO}_2$ , à partir d'ilménite et d'un traitement à l'acide sulfurique. Après calcination à  $1000^\circ\text{C}$ , on obtient du  $\text{TiO}_2$  pur composé essentiellement d'anatase sous forme de grains de  $0,2 \mu\text{m}$  de diamètre.

Dans les années 1960, la mise au point d'un procédé au chlore moins polluant a permis d'utiliser directement le rutile comme minerai, et la dernière étape du traitement se déroule à  $1400^\circ\text{C}$  afin d'obtenir du  $\text{TiO}_2$  composé essentiellement de rutile. Les grains ainsi formés sont recouverts d'une couche de silice ou d'alumine pour leur utilisation comme pigments.

Le  $\text{TiO}_2$  est actuellement le principal pigment blanc des peintures, plastiques et papiers mais il est aussi utilisé dans des domaines industriels aussi divers que les produits pharmaceutiques, les matériaux de construction ou les cosmétiques. La production annuelle de  $\text{TiO}_2$  dépasse les 4 millions de tonnes par an. Les propriétés optiques du dioxyde de titane sont dues d'une part à son indice optique extrêmement élevé ( $n = 2,70$  à  $\lambda = 590\text{nm}$  pour le rutile) et d'autre part à la mise en forme sous forme de grains dont la taille ( $0,2\mu\text{m}$ ) permet de maximiser la diffusion dans le visible et d'obtenir par exemple, pour des peintures blanches contenant 20% en volume de  $\text{TiO}_2$ , des grandes luminosités.

Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers  $0,42\mu\text{m}$  conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet, lui confère d'excellentes propriétés de protection contre les UV A et UV B ce qui en fait le principal composant actif des crèmes solaires. Sous forme de couches minces le  $\text{TiO}_2$  est, en raison de son indice optique très élevé et de sa transparence dans le visible et proche IR, présent dans la plupart des traitements optiques que ce soit des antireflets pour verres optiques ou des filtres interférentiels pour les applications de télécommunication optique.

Enfin la surface du  $\text{TiO}_2$  présente aussi des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Des études sont en cours de réalisations pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs anti-buée, autonettoyants. Purification de l'air ou pour des propriétés antibactériennes [1].

### **I.2. Propriétés du $\text{TiO}_2$ :**

#### **I.2.1. Propriétés structurales :**

##### **I.2.1.1. Structure cristalline :**

$\text{TiO}_2$  existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze ( $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) et des phases obtenues sous haute-pression (Tableau 1). De plus,  $\text{TiO}_2$  existe sur un domaine de composition non stoechiométrique de formule générale  $\text{TiO}_{2-x}$  [2] :

##### **a) Structure Anatase :**

L'anatase est un état métastable qui revient sous forme rutile si la température de croissance dépasse  $400^\circ\text{C}$ . En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ  $820^\circ\text{C}$ . Toutefois, la température de transition lors de la formation d'une couche mince est abaissée : entre  $550^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  en LP-MOCVD et entre  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  dans des conditions d'élaboration UHV-MOCVD. La température de transformation peut être modifiée en ajoutant des impuretés dans le  $\text{TiO}_2$  [3].

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile (figure 3). Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes ( $1,933 \text{ \AA}$ ) et deux liaisons apicales longues ( $1,978 \text{ \AA}$ ) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ  $3,23 \text{ eV}$ .

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ  $820^\circ\text{C}$ . Par contre, dans les films mince la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et

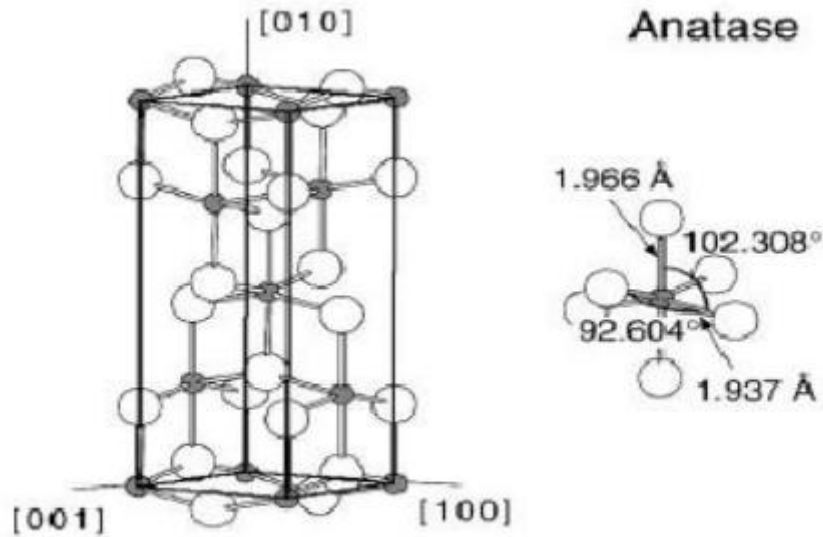
## CHAPITRE I : Le Dioxyde de Titane

des produits qui peuvent y être introduire. Par exemple pour la méthode Sol-Gel, généralement la transformation se produit à partir de 700 °C jusqu'à 1000°C.

L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutille telle que la dureté et la densité.

De plus on peut aussi le considérer comme un semi- conducteur de type ' n ' [6].

Le tableau 4 regroupe quelques propriétés de l'anatase [5].



**Figure 1 : Structure cristallographique de l'anatase [4]**

Les paramètres de maille (Å°)	a=b=3.782 c=9.502
La densité (g.cm <sup>-3</sup> )	3.82 à 3.97
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	4
La couleur	Brune ou noire, également jaune et bleue
La liaison Ti-O (en Å°)	1.933 à 1.978

**Tableau 1 : quelques propriétés de la phase anatases**

### b) Structure Rutile :

La structure  $\text{TiO}_2$  rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure 1), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Dans sa forme stoechiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont  $a = 0,45937 \text{ nm}$  et  $c = 0,29581 \text{ nm}$ . C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions [7]. Lorsqu'il est stoechiométrique, le  $\text{TiO}_2$  rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stoechiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température ( $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sous ultraviolette ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stoechiométrie), soit sous la forme de lacunes d'oxygène.

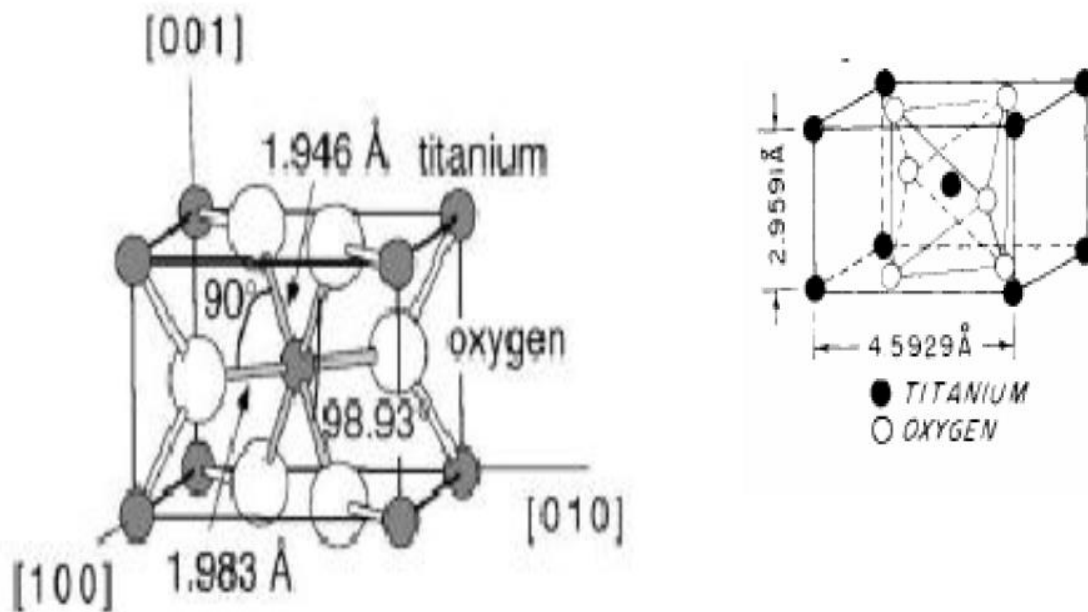


Figure 2 : Réseau quadratique centré du rutile

Paramètre		Rutile	Anatase	Brookite
Groupe de d'espace		P42/mnm	I41/amd	Pbca
Paramètres de maille (nm)	a	0,4587	0,3782	0,9184
	b	-	-	0,5447
	c	0,2954	0,9502	0,5145
Densité (g/ml)		4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction		2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,7
Energie de la bande interdite (eV)		3,0	3,2	3,14

**Tableau 2 : Caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub>**

**c) Structure Brookite :**

La troisième forme cristalline métastable du TiO<sub>2</sub> est la brookite de structure orthorhombique (figure 2) ; ses paramètres de maille sont : a = 0, 546 nm ; b = 0,918 nm ; C= 0,514 nm. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO<sub>2</sub> brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique  $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$ , intermédiaire entre celle de l'anatase ( $\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$ ) et du rutile ( $\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$ ).

La brookite a un groupe de symétrie D<sub>2h</sub>, il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont disposés en chaînes parallèles à la direction, et celles-ci en couches parallèles La phase brookite de TiO<sub>2</sub> est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photocatalytique du TiO<sub>2</sub>-pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photocatalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux.

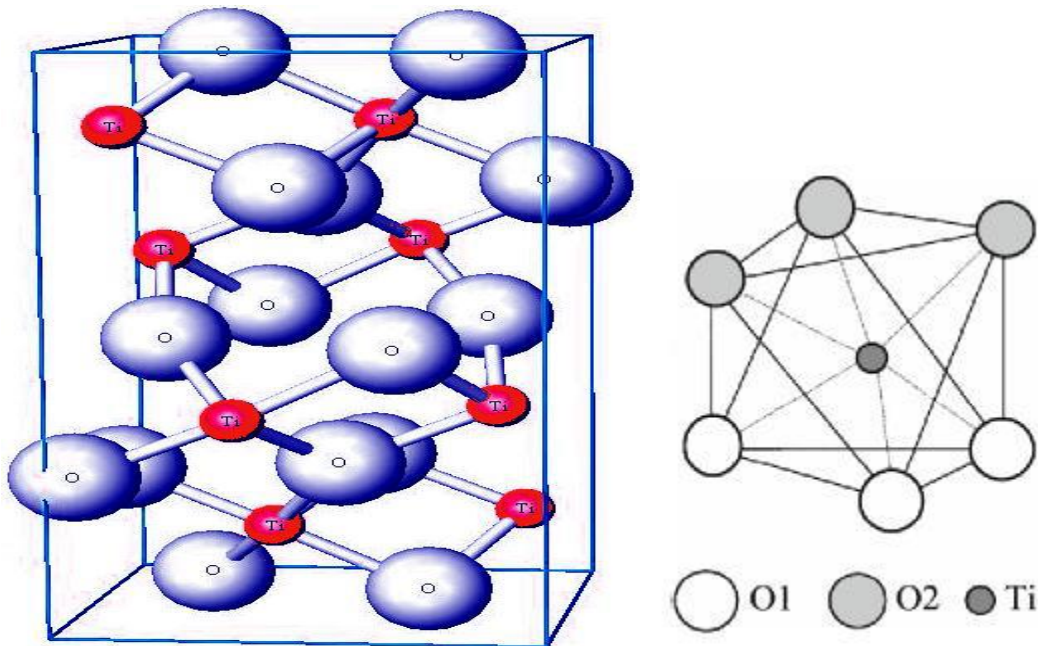


Figure 3 : (a) Structure de la phase brookite de TiO<sub>2</sub>. (Ti en rouge, O en bleu) (b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite.

#### I.2.1.2. Les caractéristiques de TiO<sub>2</sub> :

##### a) Caractéristiques atomiques :

Tableau 3 : Paramètres cristallins des différentes structures de TiO<sub>2</sub>.

Élément	Rayon atomique (nm)
O	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)

Élément	Rayon ionique (nm)
O (-2)	0.14
Ti (+4)	0.064

**b) Caractéristiques thermiques [7] :**

**Tableau 4 : Différents paramètres thermiques**

Les structures	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (à la pression pO <sub>2</sub> 101.325 KPa)	Capacité calorifique standard C <sub>op</sub> , 298.15 J/ (mol °C)
Rutile	1870	2927	55,06
Anatase	–	–	55,52

**I.2.2. Propriétés électroniques :**

La détermination de la structure des bandes électroniques, les densités d'états totales et partielle (TDOS, PDOS), le gap d'énergie joue un rôle important pour la connaissance des propriétés électroniques des matériaux.

TiO<sub>2</sub> se présente comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite légèrement supérieure à 3 eV. Dans son état stoechiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène, les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des défauts telles que les lacunes d'oxygène.

Les énergies de gaps du rutile, d'anatase et de la brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement [8,9]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

La structure électronique de l'anatase et du rutile est étudiée par différentes approches théoriques et expérimentales telles que la théorie fonctionnelle de densité, la théorie de la densité hybride, la spectroscopie de perte d'énergie électronique .... [10-12]. Les calculs de la densité des états (DOS) révèlent que le bas de la bande de valence O 2s est situé à 1,7 eV, tandis que le haut est O 2p avec une largeur de 5,17 eV [10,11]. Le bas de La bande de conduction (CB) est à 8 eV et se compose principalement d'états Ti 3d, qui présentent deux structures distinctes, en dessous et au-dessus de 5 eV. Les bandes de conduction au-dessus de 8 eV sont principalement de caractères s et p.

Pour l'analyse des états de liaison de TiO<sub>2</sub> rutile, La partie supérieur de la bande de valence est composée d'orbitale O2p d'une largeur de 6,22 eV. La partie inférieure est la bande O2s ayant une largeur de 1,94 eV. L'intervalle énergétique entre O 2s et

Le minimum de CB est de 17,98 eV. La partie inférieure de la bande CB est constituée de deux états Ti 3d d'une largeur de 5,9 eV [13]. Le diagramme des orbitales moléculaires et le calcul électronique révèlent que Ti 3d est divisé en deux orbitales eg et teg. Les atomes d'oxygène entourent trois atomes de titane et, par conséquent, l'hybridation sp<sup>2</sup> des atomes d'oxygène forme trois liaisons  $\sigma$  dans le plan et une liaison  $\pi$  perpendiculaire au plan. Deux orbitales Ti se combinent avec l'orbitale Ti sp<sup>3</sup> et forment six liaisons  $\sigma$  pointant vers les six atomes d'oxygène et forment l'orbitale moléculaire. Dans le cas de l'anatase, la DOS est aussi décomposée en Tieg, Ti t<sub>2g</sub>, Op $\sigma$  et Op $\pi$ . Le haut de la bande de valence est divisé en trois régions. La région inférieure est la liaison  $\sigma$  où Op $\sigma$  contribue principalement à la liaison, la liaison  $\pi$  dans la région de l'énergie moyenne et les états non liés O p $\pi$  dans la région supérieure. La bande de conduction est décomposée en Tieg > 5 eV et t<sub>2g</sub> < 5 eV. Le minimum de la bande de conduction est d<sub>xy</sub>. Le reste des bandes t<sub>2g</sub> est lié aux états  $\pi$ . Il y a très peu de rapports sur la structure électronique du TiO<sub>2</sub> en phase brookite [14,15]. L'image des orbitales moléculaires de TiO<sub>2</sub> rutile et anatase est montrée sur la figure 4 :

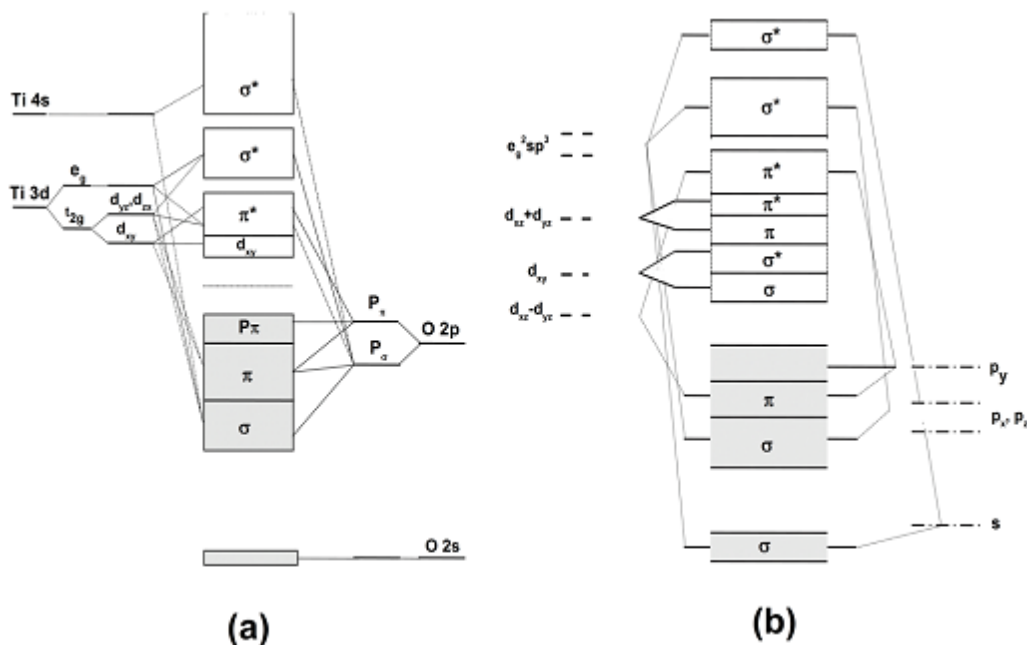


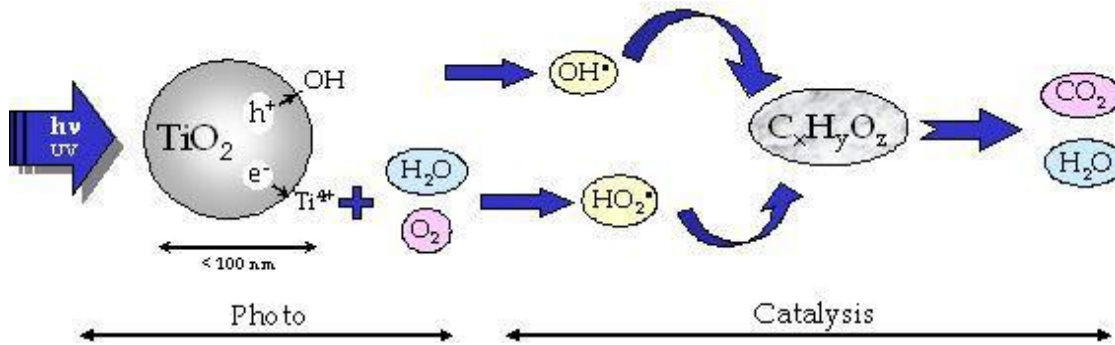
Figure 4 : Image des orbitales moléculaires de TiO<sub>2</sub> (a) anatase (b) rutile [6,17].

### I.2.3. Propriétés optiques :

#### I.2.3.1. Activité photocatalytiques :

La photocatalyse repose sur l'action simultanée des photons, émis soit par le soleil soit par une lampe UV, et d'une couche catalytique (semi-conductrice) qui permet la destruction des molécules. Des exemples de réactions photocatalytiques sont la photolyse de l'eau en oxygène et hydrogène ou la dégradation de composés organiques. Plus précisément, dans ce dernier cas, la photocatalyse va permettre de décomposer la molécule en sous-produits comme le H<sub>2</sub>O, le CO<sub>2</sub> ou d'autres composés volatils, voire des acides minéraux. A l'heure actuelle, les principales applications de la photocatalyse sont basées sur ces réactions de dégradation.

Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) car il est stable du point de vue thermodynamique, non toxique et économique. Il peut être utilisé, soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques). La photocatalyse à base de dioxyde de titane consiste en l'oxydation de molécules organiques jusqu'à la formation de H<sub>2</sub>O, de CO<sub>2</sub>, de composés volatils ou de sels minéraux. Cette réaction est possible grâce à la photogénération dans TiO<sub>2</sub> de porteurs de charge pouvant intervenir dans des réactions redox. Le mécanisme de la photocatalyse, étape par étape, est le suivant : • génération des paires électron-trou dans le TiO<sub>2</sub> par absorption d'un rayonnement lumineux d'énergie supérieure à son énergie de bande interdite. • diffusion d'une partie des porteurs de charge dans le cristal jusqu'à atteindre la surface ou ils sont piégés ; le reste des porteurs se recombinaient dans le volume ; • le trou oxyde directement la molécule adsorbée à la surface de TiO<sub>2</sub>, ou bien indirectement via la formation de radicaux HO° qui diffusent jusqu'à la molécule organique. Le dioxyde de titane, est un semi-conducteur dont la valeur de la bande interdite (Gap) se situe aux alentours de 3 eV. Ainsi, lorsque TiO<sub>2</sub> est soumis à une illumination UV (**Figure 6**), se produit la formation de paires électron-trou. Les porteurs de charge ainsi créés peuvent, s'ils ne se recombinaient pas, être piégés par le titane ou les groupements hydroxyles de surface. En présence d'oxygène et d'eau, les porteurs piégés forment alors des radicaux libres qui sont des espèces très oxydantes susceptibles de minéraliser les polluants organiques. Parmi les différents phases du dioxyde de titane l'anatase est la phase dont l'activité photocatalytique est la plus importante.



**Figure 5 : Activité Photocatalytique de TiO<sub>2</sub>**

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), est le composé le plus utilisé actuellement dans le domaine de la photocatalyse, il est le composé le plus stable et le plus photoactif sous l'irradiation UV. Il présente une activité photocatalytique ayant différentes applications spécifiques à la photocatalyse comme :

- Application environnementales comme l'élimination de polluants organiques dans l'eau et dans l'air.
- dans le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles)

### I.2.3.2. Spectre de transmittance :

Les spectres de transmittance des poudres TiO<sub>2</sub> dépend de la technique d'élaboration (sol-gel, co- précipitation...etc), et de la température de recuit (influence de la taille des grains des poudres) [16].

Les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (**figure 6**), ce qui donne à l'oeil humain l'impression de la couleur blanche, Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de TiO<sub>2</sub> doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 µm. Dans les UV domaine des longueurs d'ondes courtes < 380nm, l'absorption de la lumière UV domine.

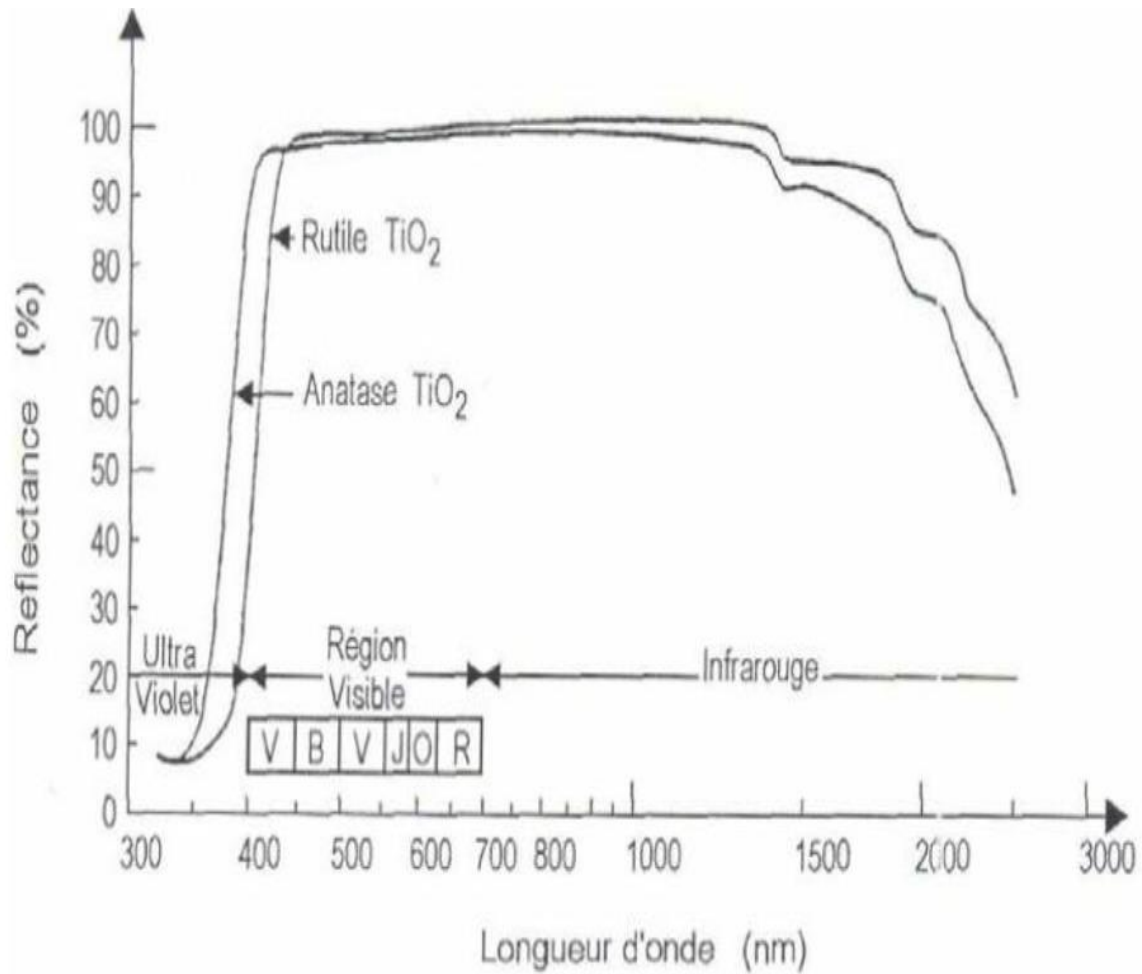


Figure 6 : Transmittance du dioxyde de titane pour ces deux variété Anatase et rutile

### I.2.3.3. Gap optique de $\text{TiO}_2$ :

Les deux formes allotropiques du  $\text{TiO}_2$  présentent des largeurs de bandes interdites différentes : 3,23 eV (384 nm) pour l'anatase et 3,02 eV (411nm) pour le rutile [10,11.19].

La largeur de la bande interdite des films cristallins [17] peut être déterminée à partir de la relation (1.4) entre le coefficient d'absorption et les photons incidents d'énergie)  $h\nu$

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)$$

Pour les structures amorphes la relation est écrite sous la forme [18]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_g)$$

Où est l'énergie des photons, le gap optique et B une constante qui ne dépend pas de l'énergie. caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement  $\frac{1}{2}$ , 2,  $\frac{3}{2}$  ou 3 [17]

pour des transitions directes permises, indirectes permises, directes non permises et indirectes non permises, respectivement .

### **I .3. Les applications du dioxyde de titane :**

Le dioxyde de titane est un matériau qui a un large domaine d'application qu'il soit en poudre (céramique), ou en couche mince.

#### **I .3.1. En poudre :**

La poudre de  $\text{TiO}_2$  est utilisée essentiellement comme pigments pour la peinture : plus de 4 millions de tonnes par année de ces pigments sont produits au niveau mondial. [20- 21]

- 1) Dans la fabrication du papier : le  $\text{TiO}_2$  est utilisé comme agent opacifiant.
- 2) Utilisée aussi dans la fabrication des abrasifs.
- 3) dans l'industrie pharmaceutique l'oxyde de titane est utilisé pour la fabrication des pâtes dentaires, les revêtements de comprimés et dans la fabrication des crèmes écrans soleil grâce à la forte absorption que présente ce matériau dans l'ultraviolet : des grains de l'ordre de 15 à 20nm sont incorporés [22, 23].
- 4) Dans la fabrication des matériaux de construction en exploitant la blancheur éclatante de ces poudres pour donner un meilleur éclairage dans les endroits fermés.

La poudre de  $\text{TiO}_2$  est utilisée aussi comme photocatalyseur, mais cette application est limitée car elle pose beaucoup de problème technique à savoir la récupération de la poudre est la maintenir suspendue durant le processus de la photocatalyse ce qui privilège l'utilisation des couches minces.

#### **I .3.2. En couche mince :**

Les couches minces de dioxyde de titane présentent de nombreuses applications : Elles sont essentiellement utilisées comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques qui peuvent exister dans un liquide ou en phase gazeuse.

Le champ d'application des réactions impliquant la photocatalyse ne se limite pas à la dégradation des polluants organiques : de nombreuses technologies faisant appel au dioxyde de titane en couche minces, en exploitant son pouvoir photocatalytique et la superhydrophilie qu'il présente, Sont actuellement en cours de développement voire déjà commercialisées.

### I.3.3. Autre applications :

Le dioxyde de titane présente des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [24] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [25]. Les applications de  $TiO_2$  concernent également la microélectronique [23], la conversion de l'énergie solaire [26] et les capteurs de gaz [27]. Pour ces dernières applications, le  $TiO_2$  joue un rôle prépondérant. La consommation mondiale du  $TiO_2$  se répartit comme suit :

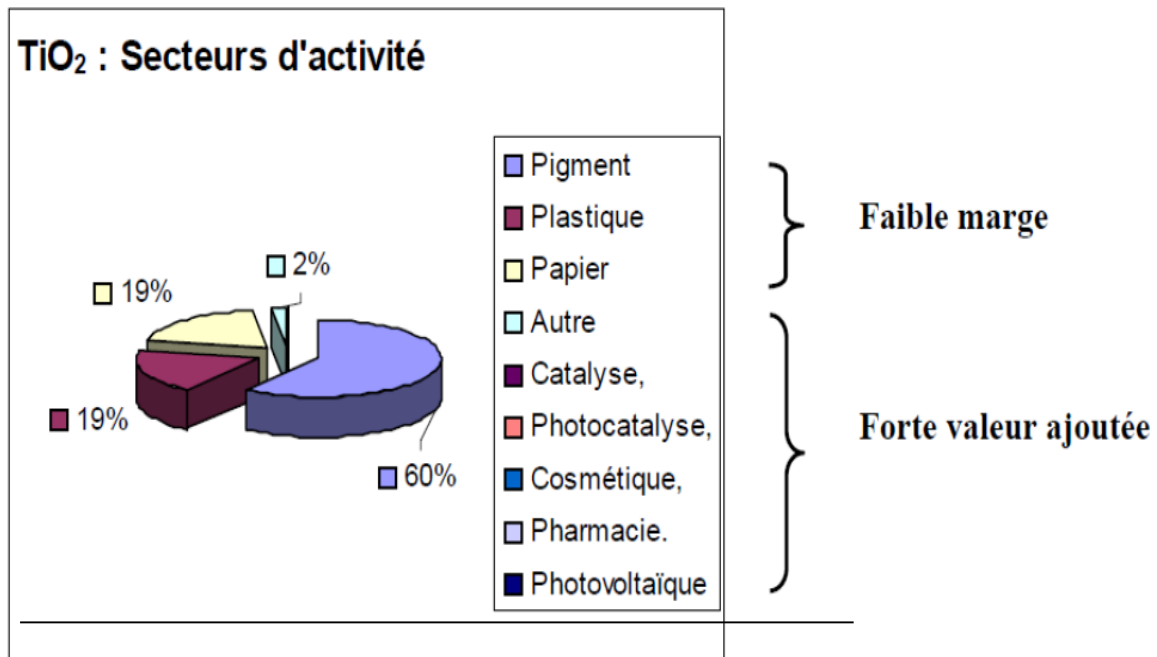


Figure 7 : Marché mondial de  $TiO_2$  : 4,5 millions de tonnes / an

### I.4. Le fer :

Le fer fait partie du groupe des éléments à l'origine des métaux de transition, il montre des analogies caractéristiques avec le ruthénium, l'osmium, le cobalt et le nickel.

Le fer est l'élément chimique de numéro atomique 26, de symbole Fe.

Le corps simple est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, le plus souvent sous forme d'alliages divers. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments additionnels modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau.



Figure 8 : Le fer

### I.4.1 propriétés physique :

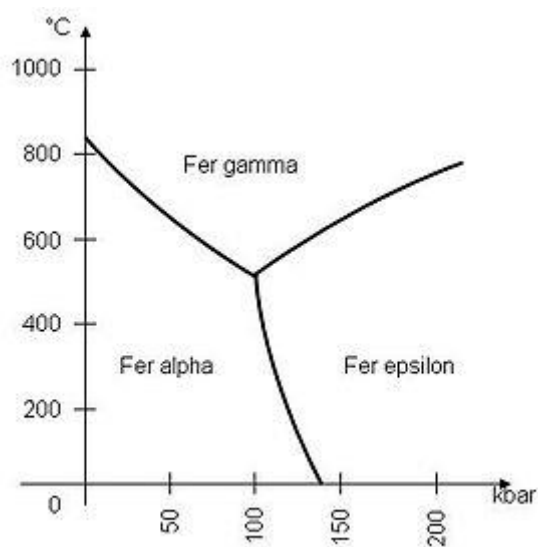


Figure 9 : Phases solides du fer en fonction de la pression et de la température.

C'est un métal qui, en fonction de la température, présente un évident polymorphisme métallique. L'allotropie distingue :

- dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire aux basses températures ou « à basse température », un solide cristallin de structure cubique centré (fer  $\alpha$ , structure appelée ferrite dans l'acier). Le fer  $\alpha$  est

fortement ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ. Sa température de Curie est de 770 °C. Sa capacité calorifique est de 0,5 kJ kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>. À température ambiante, il a une dureté entre 4 et 5 sur l'échelle de Mohs. Sa masse volumique avoisine 7,86 g cm<sup>-3</sup> à 20 °C. Le fer alpha est caractérisé par une chaleur de sublimation atomique équivalent à 99,6 kcal/atome-gramme à température ambiante (298 K) ;

- Le fer β bêta est une structure cubique face centrée obtenue au-dessus du point de Curie, vers 770 °C ou 1 042 K. Le ferromagnétisme du fer α disparaît sans réarrangement atomique ;
- dès les hautes températures à pression ambiante, à partir de 912 °C, le fer α devient un fer cubique à faces centrées (fer γ, structure appelée ou austénite dans l'acier), la transformation implique une variation d'énergie interne d'environ 0,22 kcal/atome-gramme à 1 184 K. Le fer γ est paramagnétique ;
- au-delà de 1 394 °C ou 1 665 K, il redevient un minéral de maille cubique centré (fer δ) ; cette transformation implique une variation d'énergie interne d'environ 0,27 kcal/atome-gramme ;
- la transformation en fer ε (structure hexagonale compacte) se produit à température ambiante à 130 kilobars.

Le corps pur fond à 1 538 °C avec une chaleur latente de fusion qui est de l'ordre de 3,7 kcal/atome-gramme. L'ébullition du fer, caractérisée par une chaleur latente d'ébullition de l'ordre de 84,18 kcal/atome-gramme apparaît vers 2 860 °C, en pratique pour un corps simple plus ou moins impur entre 2 750 °C et 3 000 °C.

### **I.4.2. propriétés chimique :**

Le fer est insoluble dans l'eau et les bases. Il est attaqué par les acides.

#### **I.4.2.1. chimie du fer :**

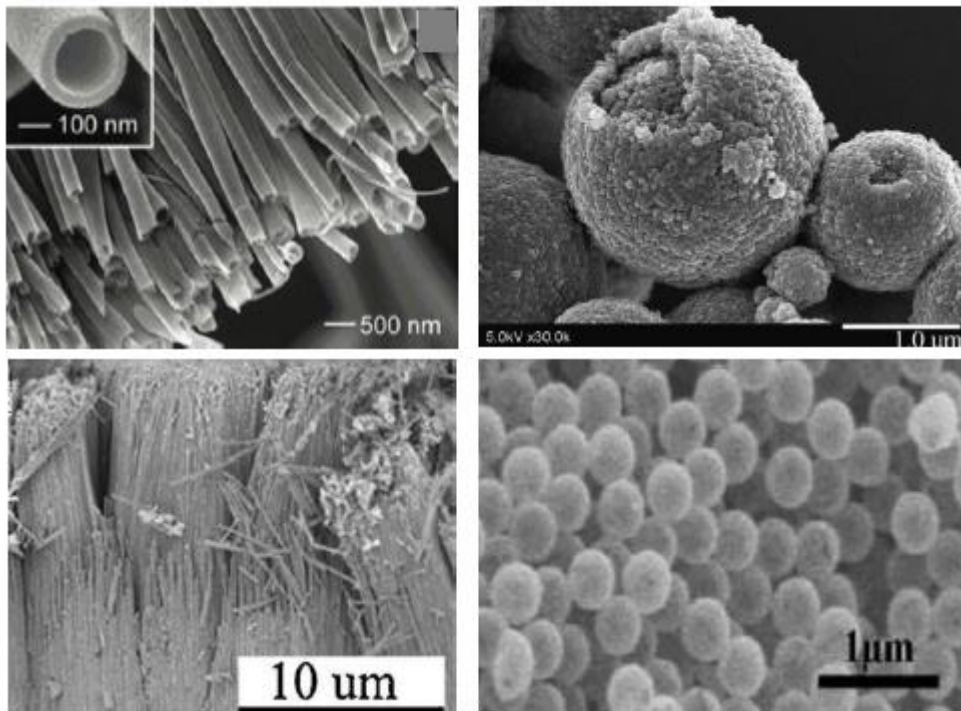
Le fer présente essentiellement trois degrés d'oxydation :

- 0 dans le corps\_simple fer et ses alliages ;
- +II dans les composés **ferreux** (ion ferreux Fe<sup>2+</sup> dans les composés ioniques) ;

- +III dans les composés **ferriques** (ion ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  dans les composés ioniques).

### I.5. Méthodes de synthèses :

De nombreuses formes géométriques du dioxyde de titane sont synthétisées (nanoparticules, nanofils, nanotubes, sphères ...) (la figure 7), cette grande variété de nanoparticules a suscité un grand intérêt pour le développement des méthodes de préparation. Nous distinguerons ici les méthodes chimiques ou physiques ; en phase liquide ou gaz ainsi que la voie mécanique. Dans les paragraphes suivants les méthodes de préparation les plus couramment utilisées seront présentées.



**Figure 10 : Différentes morphologies du  $\text{TiO}_2$  [9]**

#### I.5.1. Voie mécanique :

La mécano-synthèse est une technique de broyage de poudres micrométrique de  $\text{TiO}_2$  à l'aide d'un broyeur contenant des billes qui peuvent être en carbure de tungstène ou en agate. Ainsi, à forte vitesse d'agitation de 710 tours.min<sup>-1</sup>, il est possible d'obtenir une poudre de  $\text{TiO}_2$  à l'échelle nanométrique [10]. Par ailleurs, le broyage entraîne une transformation de phase de l'anatase en rutile en passant par la phase  $\text{TiO}_2$  (II) [11] Cette caractéristique est très intéressante du fait qu'en général un traitement thermique est indispensable pour la conversion de l'anatase en rutile. Cette méthode est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

### **I.5.2. Synthèses en phase liquide :**

#### **I.5.2.1. Méthodes hydrothermales et solvothermales :**

Ces deux méthodes reposent sur des réactions chimiques entre le précurseur de titane et un solvant qui peut être aqueux (on parle alors de la méthode hydrothermale) ou organique (méthode solvothermale). Les précurseurs de Ti utilisés lors d'une synthèse par voie hydrothermale sont  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ , les gels amorphes de  $\text{TiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  ou encore  $\text{TiCl}_4$  en présence d'acide [27] [15]. Ces deux méthodes de synthèse permettent de contrôler la taille, la morphologie des particules (nanoparticules, nanofils, nanobâtonnets, nanotubes) et la phase cristalline en ajustant la température, la pression du milieu (autoclave), le temps de synthèse, et la concentration des précurseurs [6]. Ainsi, il est possible de former seulement la phase anatase ou la phase rutile ou un mélange des deux.

#### **I.5.2.2. La méthode SOL-GEL :**

##### **I.5.2.2.1. Introduction :**

La méthode SOL-GEL est une méthode très utilisée dans l'industrie, elle attire de plus en plus, l'attention des chercheurs travaillant sur la préparation des verres, des céramiques et des conducteurs transparents électroniques [29] ainsi que sur les conducteurs ionique[30]. Les couches d'oxydes simples préparées par cette méthode sont sur le marché depuis 1953 et celles de mélanges d'oxyde depuis 1969 [31]. La plupart des couches obtenues par la méthode sol-gel se basent surtout sur les oxydes de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui servent à fabriquer des couches d'antiréflexion pour les rétroviseurs de voitures, revêtements antiréfléchissants sur les vitres, antistatiques sur films photographiques, couches successives d'indices de réflexion variables pour l'optique...etc.)[32].

En comparaison avec le processus de préparation des couches minces par évaporation thermique ou de celui par pulvérisation ionique, cette méthode présente plusieurs avantages : elle se fait à des températures relativement basses, ce qui minimise les pertes en réactifs et l'énergie mise en jeu, et aussi, elle demande moins d'équipement, et est donc beaucoup moins coûteuse. La déposition d'un mélange d'oxydes est relativement facile avec cette méthode, on peut déposée aussi les couches sur des grandes aussi bien que sur des petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leur microstructures.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous

différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [33,34], l'électronique [35], et les biomatériaux [36]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [37]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution – gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

### **I.5.2.2.2. Les différentes étapes du procédé SOL–GEL:**

Le processus sol–gel comprend 3 étapes :

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation de la couches mince par la méthode de trempage ou bien celle de tournette.
- Traitements thermiques.

Ces étapes sont illustrées dans la figure 1. Dans la première étape, les paramètres chimiques prédominent. Dans la deuxième étape, c'est les paramètres physiques et chimiques qui jouent un rôle important dans la formation des xérogels, tandis que les paramètres physiques et mécaniques influencent grandement la couche finale dans la dernière étape.

### **I.5.2.2.3. Préparation de la solution de déposition :**

La solution de départ est constituée en général par un précurseur +un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

#### **I.5.2.2.3.1. Mécanisme réactionnels :**

Le processus sol–gel utilise des composés minéraux ou métallo-organiques comme précurseur est basée sur deux réactions : l'hydrolyse des alkoxydes métalliques dans les solutions alcooliques en présence de l'acide comme catalyseur [38], et la réaction de condensation.

### a) L'hydrolyse :

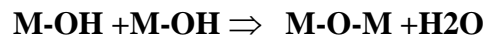
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH. C'est une réaction chimique où un groupe OH est attaché à un atome de métal pour produire une liaison M-OH.



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

### b) La condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophile et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M. Les groupes M-OH réagissent maintenant entre eux comme suit :



Des produits condensés causés par les réactions de polycondensation continuent à évoluer vers un sol ou un gel. A la fin du processus, chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de métal et un réseau d'oxyde se forme. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

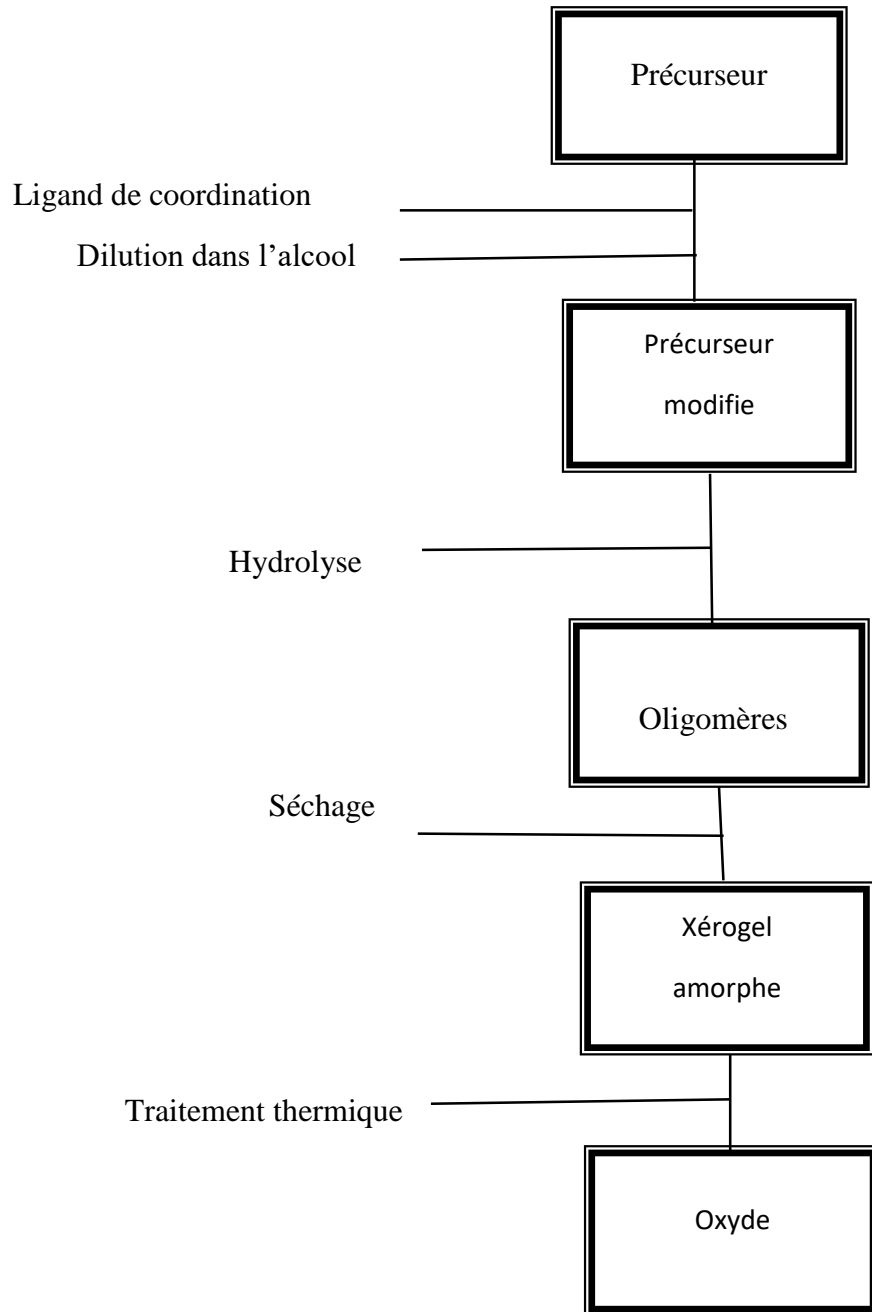


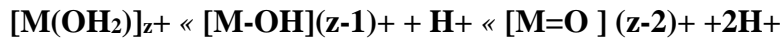
Figure 11 : Différentes étapes du Processus Sol-Gel.

### I.5.2.2.3.2. Les précurseurs:

Les synthèses par voie sol-gel englobent on fait deux types de synthèse : l'une met en jeu la réaction de sels métalliques en solution aqueuse : c'est la voie inorganique alors que l'autre se réalise en milieu organiques de type  $M(OR)_n$  c'est la voie métallo- organique.

#### a) Précurseurs inorganiques :

Dans une solution aqueuse d'un sel inorganique, les cations  $Mz^+$  sont capturés par les molécules d'eau polaires, une liaison  $(M-OH)z^+$  se forme lorsqu'un électron d'une orbitale est transféré d'une liaison s remplie élevée vers l'orbitale non remplie plus basse ce que affaiblit la liaison et conduit à la réaction suivante :



Selon le PH de la solution aqueuse et la charge  $z^+$  du métal, il y a 3 types de ligands :

- Un ligand Aquo :  $M-(OH_2)$  dans un milieu intermédiaire.
- Un ligand hydroxo :  $M-OH-M$  dans un milieu acide.
- Un ligand Oxo:  $M=O$  dans un milieu basique.

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxos conduisent à la formation des liaisons  $M-OH-M$  ou  $M-O-M$ . Normalement, les ligands hydroxos sont observés en milieu acide pour des cations dont la charge est faible tandis que les ligands oxo se forment en milieu basique pour des cations dont la charge est élevée. Dans un milieu intermédiaire, les ligands Aquo se forment. Mais là, durant les processus de polycondensation, la charge totale des polyions diminue progressivement en passant par le point de charge zéro correspondant au pH lorsque les oxydes se précipitent. Les solutions colloïdales ou les gels stables peuvent être obtenus en gardant le pH constant autour de ce point.

#### b) Précurseurs organiques :

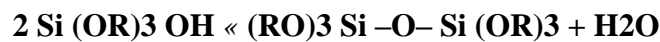
Dans le cas d'une précurseur organique, les réaction chimique comprend deux étapes pour formé des composés organométalliques : l'hydrolyse partiel et la condensation, par exemple: l'alkoxyde  $M(OR)_z$ , où R groupement alkyl ( $C_nH_{2n+1}$ ) et z le nombre de coordination du métal M. Un des avantages de ce processus est

de permettre un mélange intime des différents précurseurs au niveau moléculaire pour avoir des verres et des céramiques à plusieurs composants.

- La réaction d'hydrolyse partielle introduit les groupes fonctionnels actifs OH dans les molécules du précurseur :



- La réaction de condensation : Ces groupes réagissant à leur tour avec d'autres molécules hydrolysées pour former une solution polymère contenant les liaisons M-O-M, qui évolue vers un gel. Par exemple :



Dans la majorité des alkoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxyde insolubles, ce qui fait que la solution ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette condensation des solutions non hydrolysées, l'hydrolyse se produit soit grâce à l'atmosphère humidifiée ou soit en y ajoutant l'eau sous la forme d'une solution alcoolique.

Le précurseur utilisé dans cette méthode est un alkoxyde métallique : l'alkoxyde de Titane {Tetrabutyl-Orthotitanate  $[Ti(C_4H_9O)_4]$ } par réaction d'hydrolyse et de condensation, le précurseur dissout dans un alcool, est d'abord hydrolysé et ensuite condensé pour produire des polymères inorganiques contenant des liaisons M-O-M.

### **1.5.2.2.3.3. La transition SOL-GEL :**

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation «des amas polymériques «dont la taille croît avec le temps «sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant «l'amas infini appelé «fraction gel » continue à

grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de

la constante élastique en phase gel  $G$  (ou module de coulomb) [39]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure 2, en fonction du temps : à la formation complète du gel la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [40]. Leurs éliminations se fait par l'évaporation.

#### **I.5.2.2.4. Paramètres influant sur la cinétique des réactions :**

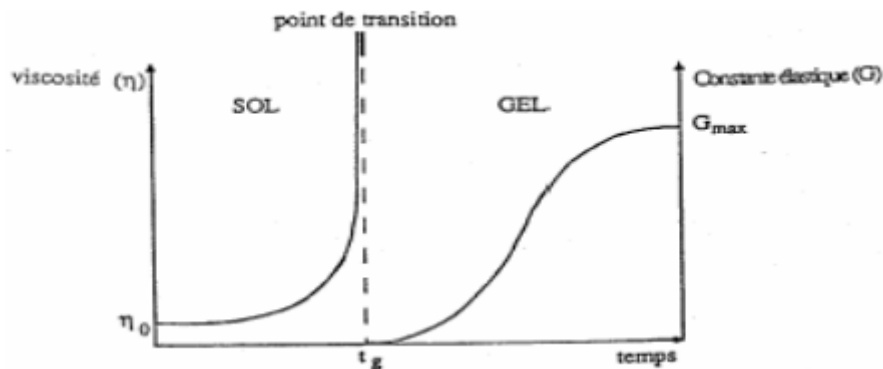
Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux. Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se mis en place au moment des réactions, et par conséquent détermine déjà ces propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui produisent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

##### **a) La température :**

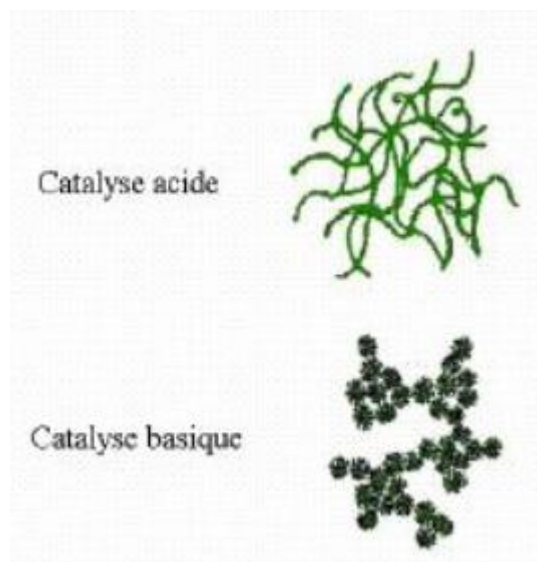
C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidement, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

### b) Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration [41] :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Au sujet de la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation : en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.



**Figure 12 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte**



**Figure 13 : Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas polymériques**

suivant type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation

générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

### c) Le solvant [42] :

Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

### d) Le pH du sol ( choix du catalyseur ) [43] [44] :

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions, en effet les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par  $OH^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des amas caractérisés par une forme sphérique (Fig.3). La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

### I.5.2.2.5. Influence de séchage :

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Les deux types de gels suivants, les xérogels et les aérogels ne sont que deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous cette dernière forme est très délicate, le séchage s'accompagne d'une contraction, or cette contraction doit se produire de façon très homogène dans le matériau et très lentement. Dans le cas contraire, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

### **a) Les xérogels :**

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

### **b) Les aérogels :**

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogels fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. de plus la structure du réseau du gel est conserver. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées.

### **I.5.2.2.6. Les avantage des sol-gel :**

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse des matériaux dopés, en effet, un des avantages principaux du procédé sol-gel est la possibilité de faire un dopage facilement des solutions élaborées [2]. Le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice et le dopant qui peut être un précurseur alkoxyde ou un sel métallique [3].

## **Références Bibliographiques :**

- [1] : J.M.Frigerio, oxydes et composées métalliques, Laboratoire d'Optique des Solides -UMR CNRS 7601 Université Pierre et Marie Curie, Ecole de printemps 2004.
- [2] : thèse doctorat PHOTOCATALYSEURS A BASE DE TiO<sub>2</sub> PREPARES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) SUR SUPPORTS MICROFIBREUX par Christos SARANTOPOULOS
- [3] : www .elaboration et caractérisation physique des couches minces de TiO<sub>2</sub> déposée par pulvérisation cathodique
- [4] P. E. Meagher, A. G. Lages., Can. Minerr. 17 (1979) 77.
- [5] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [6] X-L. Li et al., "Near Monodisperse TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods," Chem. Eur. J., vol. 12, pp. 2383–2391, 2006
- [7] Mémoire MASTER ACADEMIQUE Présenté par : MECHERI Fatima  
Thème Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO<sub>2</sub> Effets des conditions préparatoires
- [8] Tang, H., et al. Phys. Rev. B52 (11), 7771–7774, 1995
- [9] Sorantin, P.I., & Schwarz, K. Inorg.Chem. 31 (4), 567–576, 1992.
- [10] [30] MEMOIRE DE MAGISTER Présenté par Melle Boulkadra Fatiha Thème Synthèse  
et caractérisation des nano-poudres de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>. Etude de l'effet de dopage
- [11] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., Science 2001. 293(5528) 269 – 271
- [27] R. Azouani, Thèse de Doctorat, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris 13, 2009.
- [12] H. Zhang et al, «Investigation of structure and properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by APCVD», Materials Science and Engineering, vol. 135, pp. 83–87, 2006
- [13] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications," J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012
- [14] D. H. Kim, H. S. Park, K. S. Lee, "Synthesis of novel TiO<sub>2</sub> by mechanical alloying and heat

treatment-derived nanocomposite of TiO<sub>2</sub> and NiTiO<sub>3</sub>,” *Catal. Letters*, vol. 106, pp. 22–33, 2006

[15] T. V. Anuradha and S. Ranganathan, “Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by three different synthetic

approaches: A comparison,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 263–269, 2007.

[16] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 20

[17] S. Cassaignon, M. KOELSH and J-P Jolivet, “Selective synthesis of brookite, anatase and rutile

nanoparticles: thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous nitric acid,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 6689–6695,

2007

[18] H. Kuster, J. Erbert., *Thin Solid Films*. 70 (1980) 43

[19] J.P. Chatellon et al, « Influence of elaboration parameters on the properties of Tin Oxide Films obtained by sol-gel process», *Journal off Sol-Gel Science and Technology*, Vol.10, pp. 55-66, 1997.

[20] H. Kuster, J. Erbert., *Thin Solid Films*. 70 (1980) 43.

[21] J. Hewih., *Cossnet. Toileteries*. 114 (1999) 95.

[22] L. G. Phillips, D. M. Brabono., *J. Dairy. Sci.* 80 (1997) 2726.

[23] Luc Brohan, "Cours",., *Journée Scientifique de Jijel*, (Décembre 2004).

[24] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 20

[25] P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov, *Vacuum*, 47 (1996) 1333.

[26] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, *American ceramic society bulletin*, 54 (1975) 280.

[27] K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Semiconductor MoO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors*, *Sens. Actuators B: Chem.* 77 (2001) 472–477.

[28] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, *New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers*, *Thin solid films*,

351 (1999) 254-259.

[29] : H. Dislish et P. Colomban , J. P. Brilot et G. Velasco , **Ceramic Powders** , ed. P. Vincenzi , Elsevier , Amsterdam (1983)575.

[30] : H. Derthuis , P. Colomban , J.P. Brilot et G. Velasco , **Ceramic Powders** , ed. P. Vincenzi , Elsevier , Amsterdam (1983)575.

[31] : J. Livage , **dans Mat. Res. Roc.** Ed Elsevier Science Publishing Co. Inc , 32(1984)125.

[32] : M.A. AEGERTER , , **Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices in Structure and Bonding** , 85(1966)149 –194 .

[33] : J.P.Boilot . F.Chaput. L.Malier .A.Brun .Y.Lévy et J.P.Galaup .**Images de la Physique** , (1998 )44.

[34] : B Darracq .F.Chaput , K. Lahlil , J.P.Boilot , Y. Levy , V. Alain , L. Ventelon , M. Blanchard .Desce , **Optical Materials.** 9(1998)265.

[35] : D. B. Wolfe , J. C. Love , K. E. Paul , M. L. Chabinye , G. M. Whitesides , **Appl. Phys. Let.** **80.** 12(2002)2222.

[36] : J. Zhang , B. Li , Z. Wang , G. Cheng , S. Dong , **Analytica chimica Acta** , 388(1999)71.

[37] : C. J. Brinker and G. W. Scherer , **Sol-gel sciences , the physics and chemistry of sol-gel Processing** , Academic press , San Diego (1990) .

[38] : P.Chrysiopoulou , D. Davazoglou , Chr. Trapalis , G. kordas, **Thin solid films.** 323(1998)188-193.

[39] : M. Bathat, **thèse de doctorat**, Lyon (1992) .

[40] : T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, **J. Mater. Chem.** 7(1997)859.

[41] : C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : **J. of Non-Crystalline Solids** 100(1988)65.

[42] : D. Gallagher and T.A. Ring: **Sol-gel processing of ceramic films**, *Chimia* 43(1989)298.

[43] : E.J.A. Pope and J.D. Machenzie : **J. of Non-Crystalline Solids** 87(1986)185.

[44] : J. Livage, M. Henry, C. Sanchez : **Prog. Solids St. Chem.** 18(1988)259

**CHAPITRE II :**  
Procédures  
Expérimentales et  
Méthodes de  
caractérisation

### CHAPITRE II : Procédures Expérimentales et Méthodes de caractérisation

Dans ce chapitre nous allons détailler deux travaux que concernent à la description des techniques et procédures expérimentales suivies pour l'élaboration des poudres, en général, et des poudres de TiO<sub>2</sub> en particulier, à l'état pur et dopé au fer. Nous mettrons l'accent sur le procédé sol-gel, qui a servi à la synthèse des poudres de ces deux études. Nous décrirons également les différentes techniques de caractérisation utilisées comme outils d'investigation de ces deux travaux.

#### II.1. Méthodes de préparation de l'oxyde de titane pur et dope fer :

##### II.1.1. TiO<sub>2</sub> pur :

###### II.1.1.1. La poudre 01 :

Dans cette étude, le précurseur utilisé est le tétrachlorure de titane (TiCl<sub>4</sub>). La procédure de préparation de la solution inclut la dissolution de TiCl<sub>4</sub> dans l'éthanol. Le tétrachlorure de titane (2.9ml TiCl<sub>4</sub>) est ajouté lentement à l'éthanol (50ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (96%)) (goutte à goutte). Le mélange a été agité vigoureusement pendant (1.5h). Cette interaction a été déterminée dans un bain d'eau glacé. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre légèrement visqueuse avec une température 0C°.

La solution obtenue a été placée dans un autoclave de téflon, cet autoclave a été placé dans une micro-onde (la micro-onde a été liée avec un régulateur de température).

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure des poudres humides. Le séchage conventionnel est réalisé à pression atmosphérique, soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). Dans notre étude les poudres obtenues après la filtration (centrifugée) ont été séchées à 50 ° C pendant 20 h dans l'air.

###### II.1.1.2. La poudre 02 :

Pour synthétiser le dioxyde de titane par le procédé de sol-gel, on a suivi la méthode citée dans l'article [1] on a versé, dans un bécher 50 ml d'éthanol au quel nous avons ajouté 5 ml d'acide acétique. Ce mélange est mis sous agitation pendant 5 min, puis on a ajouté un volume de TiTIP goutte à goutte.

## CHAPITRE II : Procédures Expérimentales et Méthodes de caractérisation

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

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

Ensuite on l'a mis à sécher dans l'étuve à  $90^{\circ}\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'une poudre de  $\text{TiO}_2$ .

A la fin, la moitié de cette poudre était calciné pendant 5h et l'autre moitié pendant 10h à  $500^{\circ}\text{C}$ . Nous avons suivi le même protocole avec le méthanol et l'isopropanol afin de voir l'effet du solvant sur la synthèse de  $\text{TiO}_2$ .

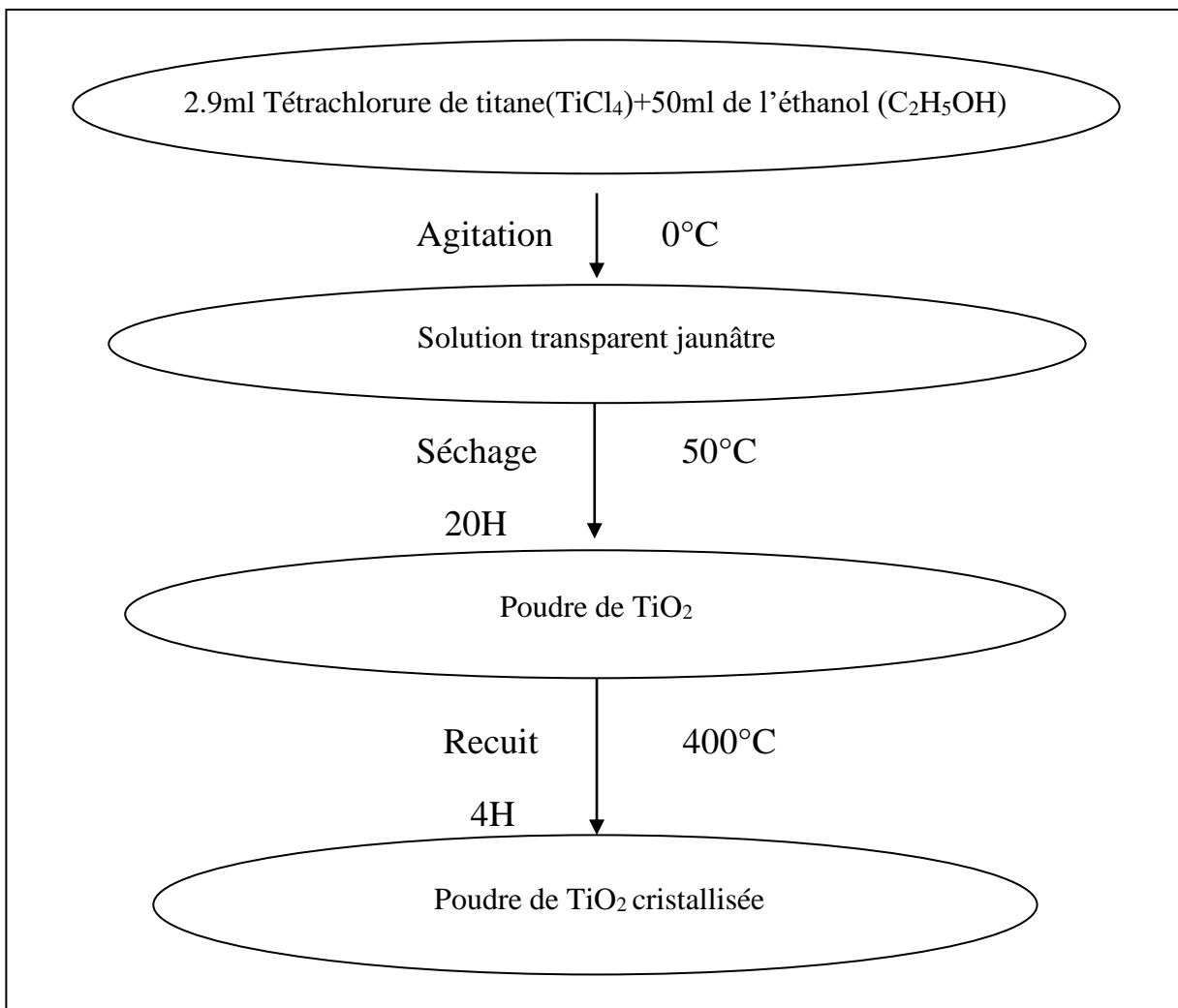


Figure 14 : Organigramme d'élaboration des poudres 1 de  $\text{TiO}_2$  non dopés

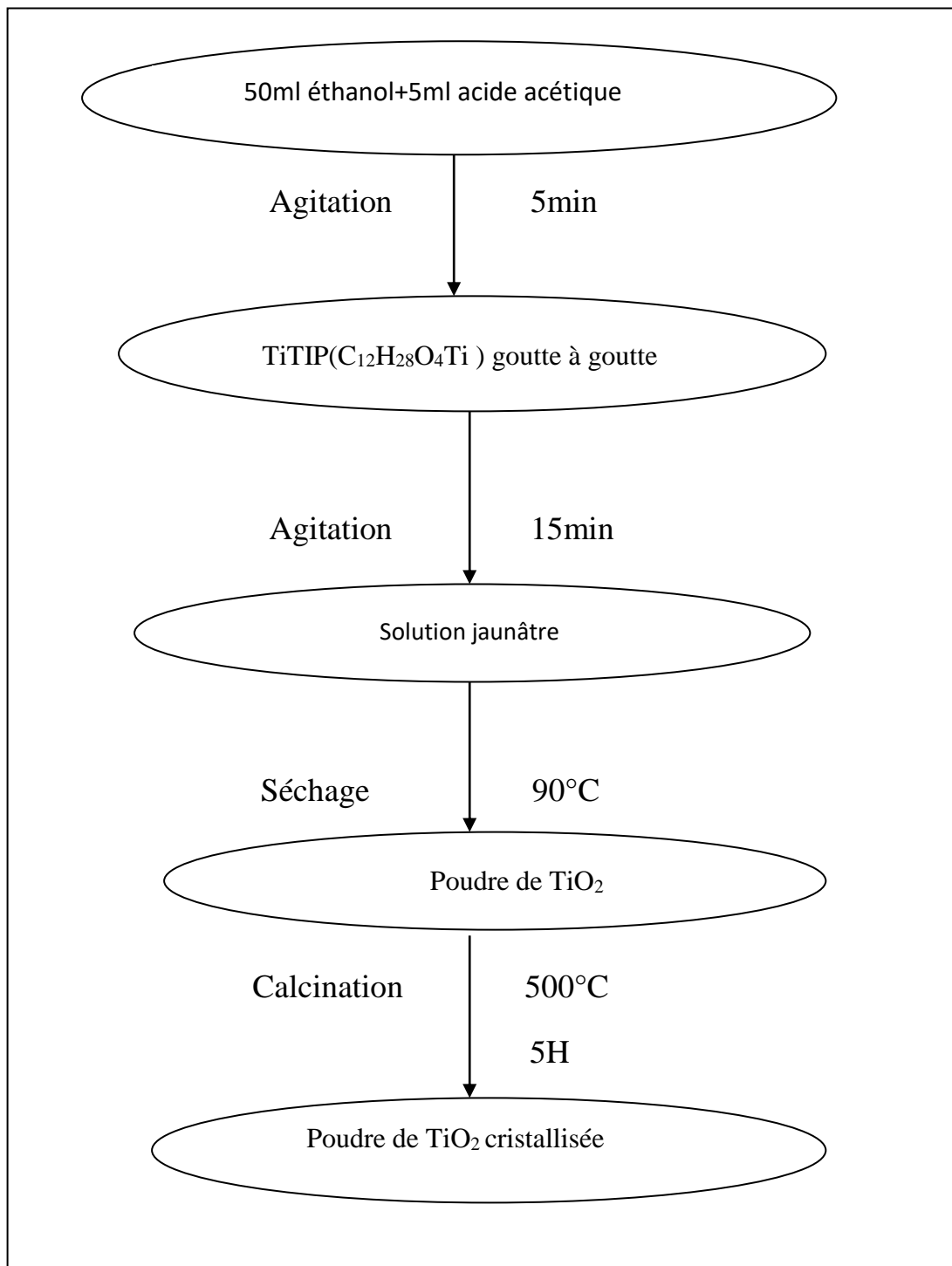


Figure 15 : Organigramme d'élaboration des poudres 2 de TiO<sub>2</sub> non dopés

### II.1.2. TiO<sub>2</sub> dope Fe :

#### II.1.2.1. La poudre 03 :

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse des matériaux dopés, en effet, un des avantages principaux du procédé sol-gel est la possibilité de faire un dopage facilement des solutions élaborées [2]. Le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice et le dopant qui peut être un précurseur alkoxyde ou un sel métallique [3].

Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopée par Fe<sup>3+</sup> (1% mol de Fe<sup>3+</sup>) a été élaboré par le procédé sol-gel, en utilisant le tétrachlorure de titane (TiCl<sub>4</sub>) comme source de titane et le trichlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) comme source des ions de dopant. Dans une synthèse typique ;

2,5 ml de TiCl<sub>4</sub> ont été dissous dans l'éthanol avec un rapport volumique de 1:4, la solution a été agité vigoureusement pendant 5 minutes dans un bain de l'eau glacée. Les quantités de FeCl<sub>3</sub> a été prédéterminée puis a été ajouté à la solution précédente sous agitation.

Après, la solution de NH<sub>4</sub> - OH (0.1M, pH = 11) a été ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse pendant 30 min jusqu'à ce que la valeur final du pH de 9. Après la filtration, les poudres a été séchée à 100 C ° pendant 24 h à la température ambiante, puis calcinés sous air à 350 ° C (pendant 3h).

#### II.1.2.2. La poudre 04 :

Le dopage de TiO<sub>2</sub> par le fer à des pourcentages différents en phase liquide dans le procédé sol- gel favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Nous avons effectué le même protocole de la poudre<sub>2</sub> présidant pour cette synthèse.

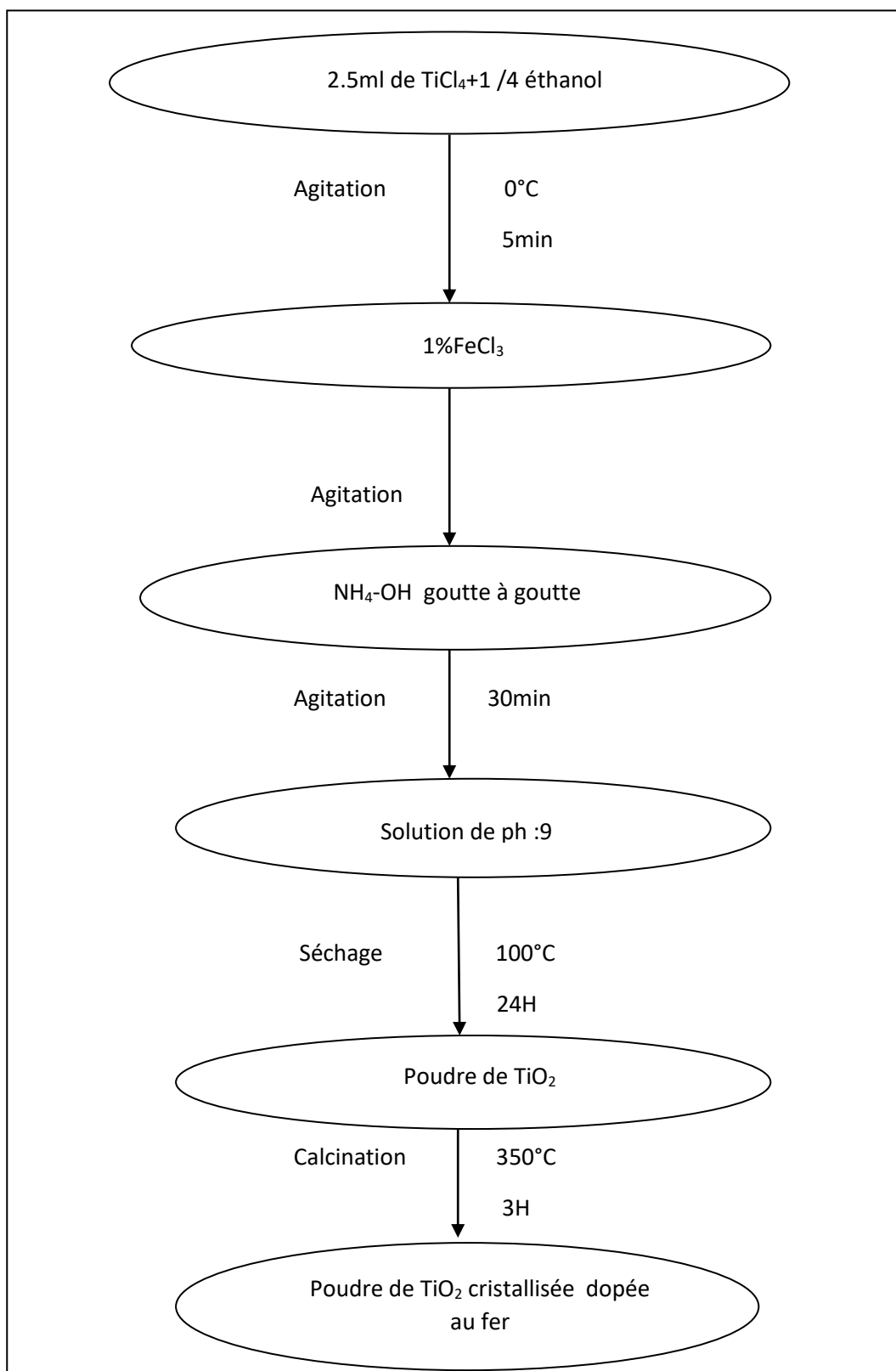


Figure 16 : Organigramme d'élaboration des poudres 3 de TiO<sub>2</sub> dopés par le Fe<sub>3</sub> a différents pourcentages

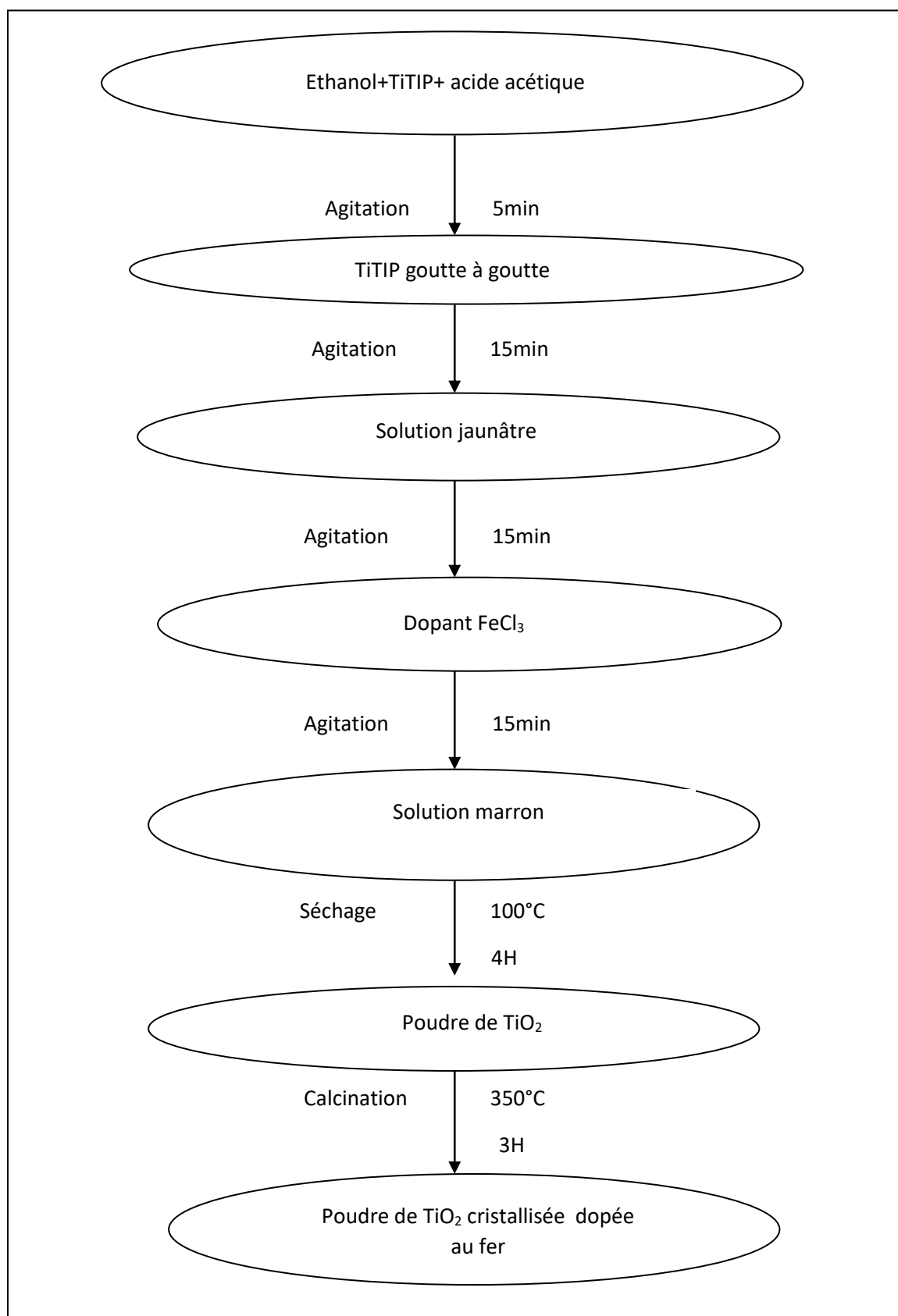


Figure 17 : Organigramme d'élaboration des poudres de  $\text{TiO}_2$  dopés par le  $\text{Fe}^{3+}$  à différents pourcentages

### II.2. Techniques des caractérisations et instrumentations utilisées :

Cette partie est consacrée aux différentes techniques d'analyse complémentaires les unes des autres, utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles son principe et l'intérêt qu'elle présente ; nous ferons une description des appareillages utilisés ainsi que les conditions expérimentales que nous avons adoptées.

#### II. 2.1. Diffraction des rayons x :

##### a) Principe :

La diffraction des rayons-X (DRX) [4] est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou  $d_{hkl}$ .

Les indices **hkl** se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2-1)$$

Avec  $2d_{hkl}$ : Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å° ;

$\theta$ : Angle de Bragg, en degré ;

n : Ordre de diffraction ;

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayon, en Å°

Pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles  $2\theta$  bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

## CHAPITRE II : Procédures Expérimentales et Méthodes de caractérisation

Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction ou un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau (taille des grains, défauts...). Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes :

\*L'identification des phases, en comparant nos diffractogrammes (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données à l'aide d'un fichier international fichier A.S.T.M "American Society Tasting Matériel" donnant les principales raies de diffraction des nanocomposites que nous avons rencontrés.

\* Les orientations préférentielles.

✓ Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.  
✓ La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM. (Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer, qui est définie par [5]:

$$D_{nm} = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2-2$$

Et égale :

$$D = \frac{K_n \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad 2-3$$

Tel que, D est la taille des cristallites (son diamètre si on l'estime sphérique), Kw est le facteur de forme (Kw=0.94),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons-X incidents,  $\theta$  est l'angle de Bragg

### b) Conditions d'analyses :

- pour la poudre 01 : ils ont utilisé un diffractomètre du département de Physique de l'université Mentouri, c'est un diffractomètre à poudre automatisé : Siemens D8 Avance . Ce diffractomètre utilise les rayons X pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre (I=30mA et V=40kv). Le balayage a été fait pas à pas, entre 20° et 75°

## CHAPITRE II : Procédures Expérimentales et Méthodes de caractérisation

- pour la poudre 02 : Les analyses DRX ont été réalisées au laboratoire de l'université de Blida. L'appareil utilisé est un diffractomètre Burker D2 Phaser, (Figure7). équipé d'un moniteur intégré d'écran plat, d'un PC intégré courant WINDOWS 8,1, et d'une commande ultra-rapide de disque transistorisé.

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

Tableau 5 : Données techniques de burker d2 phaser.

### II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### a) Principe :

La Figure 27 illustre le schéma de principe d'un MEB : Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le principe du balayage (construction de l'image point par point) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui

## CHAPITRE II : Procédures Expérimentales et Méthodes de caractérisation

---

transmettent un signal à l'écran cathodique. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements [6, 7]

### **b) Conditions d'analyses :**

- Pour la poudre 01 : Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30 (du laboratoire microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM), université de Constantine) et un MEB de type Philips XL 30 FEG ESEM, de centre de recherche (CRNA).
- Pour la poudre 02 : L'appareil utilisé est MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène

Les paramètres d'analyse choisis sont les suivants :

- Mode pression : low vacuum et High vacuum ( $< 6 \cdot 10^{-4}$  Pa) pour l'imagerie et la microanalyse des échantillons préparés
- Faisceau des électrons primaire : entre 10 e 20 KV
- Déecteur d'électrons secondaires pour le low vacuum
- Distance de travail WB 10.3 a 11.2mm
- Grandissement de : 100 X jusqu'à 30000X

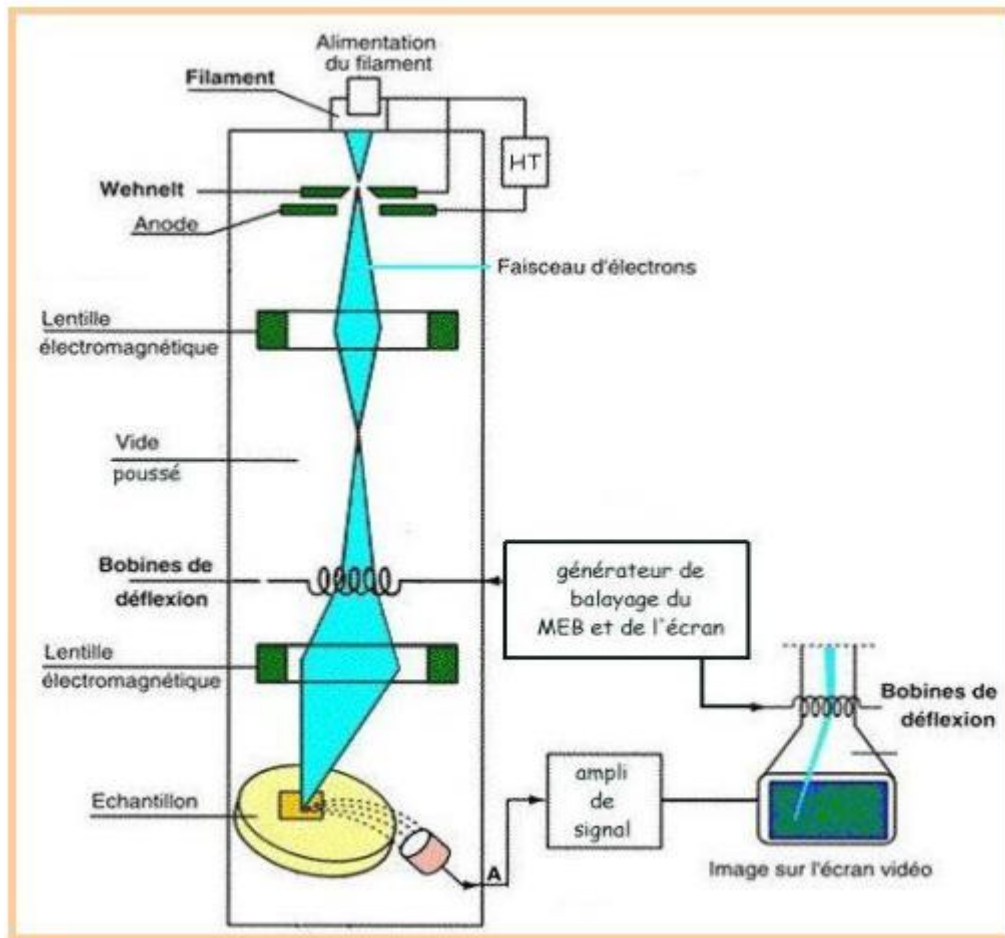


Figure 18 : Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB) [7].

### II.2.3. Spectroscopie infra rouge :

#### a) Principe :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules, En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice.

## CHAPITRE II : Procédures Expérimentales et Méthodes de caractérisation

Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Chaque atome vibre avec une fréquence qui dépend de la masse, de la longueur et de la force de la liaison formée. Les vibrations moléculaires sont stimulées par des radiations électromagnétiques à la même fréquence que la fréquence naturelle de vibration de la liaison (entre  $1.2 \times 10^{13}$  et  $1.2 \times 10^{14}$  Hz) c'est-à-dire dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. La relation entre la fréquence, la longueur d'onde, le nombre d'ondes et l'énergie est rappelée dans le tableau 6 :

Fréquences ( $\nu$ ) (Hz)	Longueur d'ondes ( $\lambda$ ) ( $\mu\text{m}$ )	Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energie (kJ)
$1,2 \cdot 10^{13}$	25	400	0,05
$1,2 \cdot 10^{14}$	2,5	4000	0,5

**Tableau 6 : Relation entre fréquence, longueur d'ondes, nombre d'ondes et énergie [8]**

La fréquence, la longueur d'onde et l'énergie sont liées par les deux relations:

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (2.7)$$

$$E = h\nu \quad (2.8)$$

Où

$c$  : est la célérité de la lumière ( $\approx 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ),  $\nu$  : fréquence (Hz) et  $\lambda$  : la longueur d'onde en nm

$E$  : L'énergie et  $h$  : constante de Planck ( $6062 \cdot 10^{-34}$  J.s)

### b) Conditions d'analyse

Pour Les spectres IR en transformé de fourrier ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCOFT/IR4100 à mono faisceau équipé d'un micro - ordinateur. La spectroscopie Infrarouge est utilisée en mode transmission sur des pastilles en KBr pour les poudres de TiO<sub>2</sub> et sur des films dans le cas des nanocomposites PSu/TiO<sub>2</sub>. En ce qui concerne la préparation des échantillons, les conditions expérimentales sont : 2 mg de l'échantillon dilué dans 200 mg de KBr.

### II.2.4. Spectrophotométrie UV-visible :

#### a) Principe :

Plusieurs techniques permettent d'effectuer une étude des propriétés optiques des matériaux sous forme de cristaux massifs, de couches minces ou de cristallites nanométriques. Le principe général consiste à exciter le matériau soit optiquement soit électriquement et par la suite enregistrer la réponse à cette excitation

Le principe de l'absorption optique est de comparer l'intensité lumineuse de deux faisceaux qui traversent l'échantillon à analyser pour le premier et l'échantillon de référence pour le deuxième.

La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. Donc cette méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Pour rendre compte de l'intérêt des mesures d'absorption UV-visible, on examine attentivement les limites des spectres en énergie ; ces limites se situent entre 200 nm et 900nm, soit entre 6,2 eV et 1,37 eV. Ce qui permet la caractérisation optique de nos échantillons.

Cette technique permet de déterminer les bandes d'absorption optique et met en évidence les zones de résonances excitoniques dues aux transitions excitoniques. Dans le cas des matériaux nanocristallins, elle permet aussi d'estimer la taille des cristallites. [9]

#### b) Conditions d'analyses

##### Poudre 01 :

Pour l'analyse en absorption UV-Visible de nos matériaux on a fait usage d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV 3101 PC Shimadzu avec une plage spectrale s'étalant de 190 nm à 3200 nm et dont le principe de fonctionnement est représenté schématiquement par la figure 17. La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction

## CHAPITRE II : Procédures Expérimentales et Méthodes de caractérisation

---

du rayonnement. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière incidente (I) passant au travers de l'échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I<sub>0</sub>) avant ce passage.

Le rapport de ces deux intensités I / I<sub>0</sub> est appelé transmittance et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T). On exprime en fonction de la transmittance la densité optique ou l'absorbance notée A par :

$$A = -\log(T\%) \dots \dots \dots (4)$$

### **Poudre 02 :**

Les spectres UV sont obtenus par un Spectrophotomètre SHIMADZU UV-VIS Model UV1201 dans l'intervalle 200-1100 nm. La figure 28 illustre un spectre de réflexion UV-Vis de l'oxyde de TiO<sub>2</sub>.

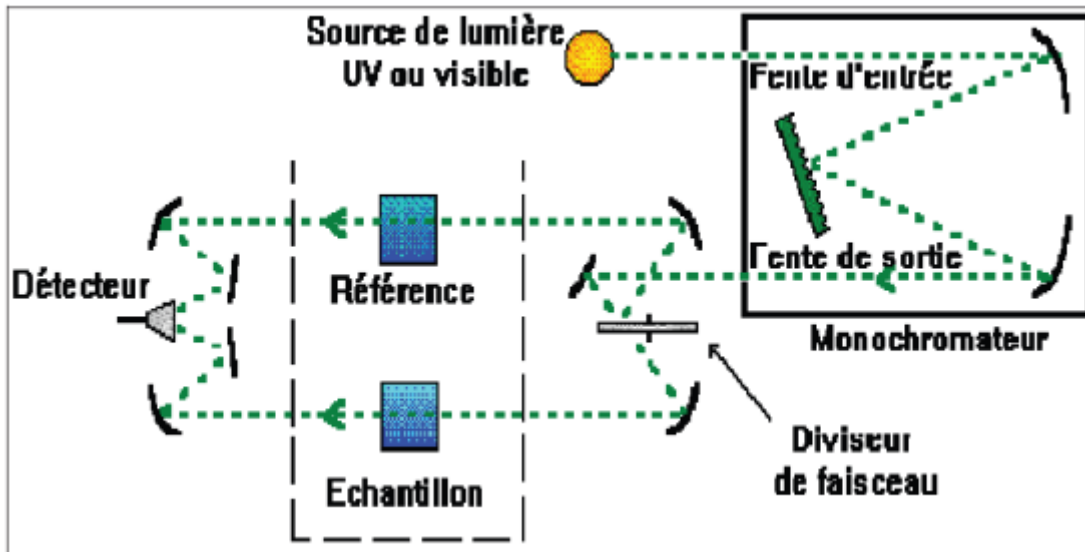


Figure 19 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux [10]

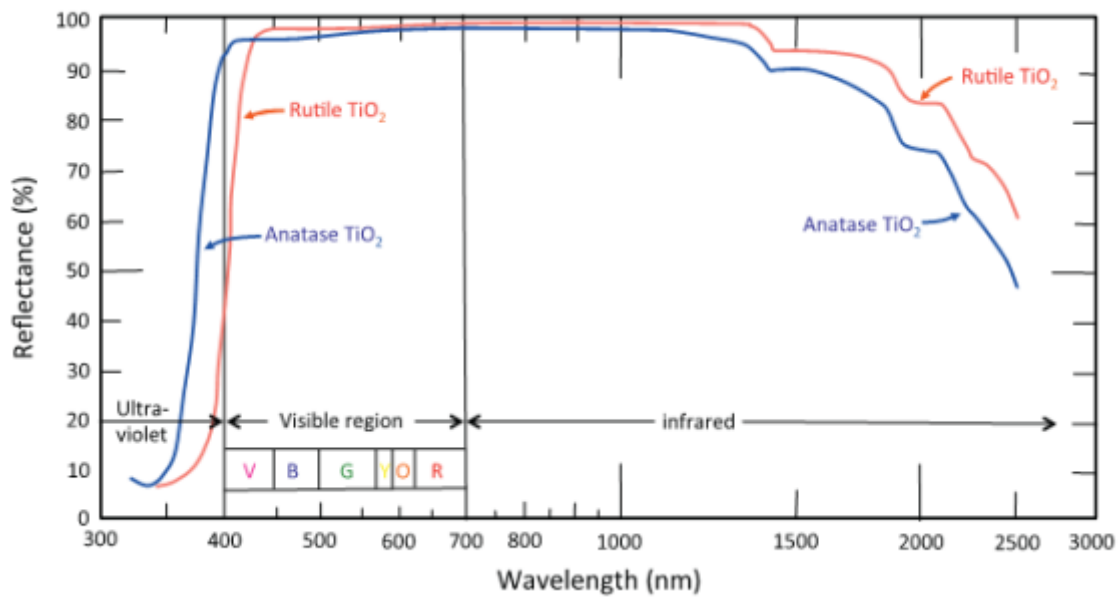


Figure 20 : Spectre de réflexion du TiO<sub>2</sub> [9]

## **Références Bibliographiques :**

- [1] A. Bessi, B. Boudine, C. Boudaren, Fabrication and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, in: B. Abdelbaki, B. Safi, M. Saidi (Eds.) Proceedings of the Third International Symposium on Materials and Sustainable Development, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 296-300.
- [2] G.W Morey, P Niggli, The hydrothermal formation of silicates, Am. Chem. Soc, 35, (1913) 1086.
- [3] A Rabenau, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, Chem. Int. Ed. Engl, 24 (1981) 1026.
- [4]: T. Y. Xin, T. Jie, Z. Y. Yan, W. Tao, T. H. Jun, Z. Y. Rong, "Preparation of TiO<sub>2</sub> nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature", Trans. Nonferrous Met.Soc. China 19 (2009) 192.
- [5] : VP. Parkhutik, VI. Shershulsky, "Theoretical modeling of porous oxide-growth on aluminum", J Phys D 25 (1992) 1258.
- [6] F. Gardiol, Hyperfréquences, Edition Dunod, (1987).
- [7] P Lorrain, D. R Corson, Champs et ondes électromagnétiques, Edition Armand Colin Collection, (1979).
- [8] A, Meriem, these de magister, univ mentouri Alger « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane obtenues par la méthode solgel », page 50
- [9] J Winkler, Titanium dioxide, European coatings literature, Vincentz Network, Hannover, (2003).
- [10] P Lorrain, D. R Corson, Champs et ondes électromagnétiques, Edition Armand Colin Collection, (1979).

# **CHAPITRE III :**

Résultats et  
discussions

### CHAPITRE III : Résultats et discussions

Après avoir décrit, dans le deuxième chapitre, les techniques utilisées pour l'élaboration des poudres de dioxyde de titane et les différentes techniques expérimentales utilisées pour les caractériser, nous allons, dans le présent chapitre, comparer les résultats concernant les propriétés physicochimiques et structurales des échantillons réalisés dans le cadre de ce travail.

#### III.1. Etude des propriétés structurales :

##### III.1.1. TiO<sub>2</sub> non dopé :

##### III.1.1.1. Spectres de diffraction de rayon X :

Les chercheurs des deux expériences ont fait la caractérisation structurale des nanopoudres de TiO<sub>2</sub> ont été effectuée par la technique de diffraction des rayons X., les figures 30 et 31 montrent le spectre de diffraction des rayons X. Ils ont remarqué que :

- Les nanopoudres de TiO<sub>2</sub> élaborée par vois sol-gel. L'angle  $2\theta$  balayé se situe entre  $20^\circ$  et  $70^\circ$ .
- Le spectre obtenu met bien en évidence la présence de plusieurs pics. Ces pics correspondent tous à la phase anatase, dont les plans les plus denses sont (101), (004) et (200). Le premier pic qui apparaît à  $2\theta \approx 25.5^\circ$  correspondant au plan (101), est le plus intense parmi tous les autres, et c'est pour cela qu'il sera utilisé pour le calcul de la taille des grains. D'autres pics moins intenses apparaissent à  $2\theta = 37^\circ, 48^\circ, 54^\circ$ , attribués respectivement aux plans (004), (200), (105) comme l'indique les fiches ASTM.

	FE (MOL)	PHASE	TAILLE DES GRAINS
POUDRE 01	0	anatase	14
POUDRE 02	0	anatase	17.3

Tableau 7 : présente la taille des grains de TiO<sub>2</sub> non dopé

Poudre01 :

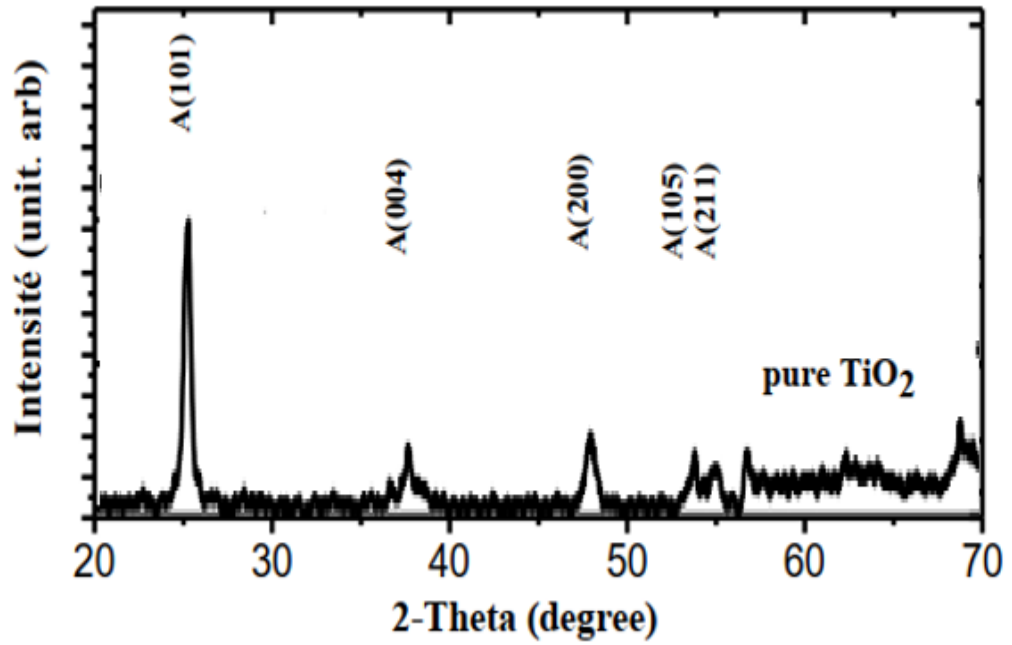


Figure 21 : le spectre de DRX de TiO<sub>2</sub> pure

Poudre 02 :

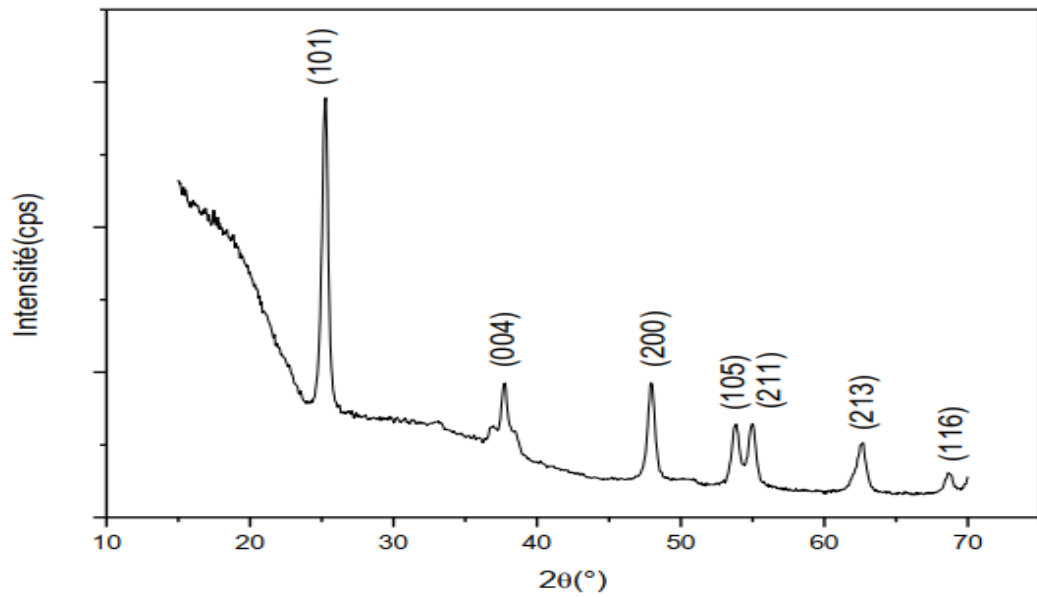


Figure 21 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de TiO<sub>2</sub> pure

21-1272					Wavelength- 154056									
TiO <sub>2</sub>					2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide					25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
					36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
					37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn					38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
					48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Rad.	k	Filter:	d-sp.		53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Cut off	Int.	I/ICor: 3.3			55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 32 (1969)					62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
					62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
					68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
					70.009	6	2	2	0					
Sys: Tetragonal					74.029	<2	1	0	7					
S.G. I4 <sub>1</sub> /amd (141)					75.029	10	2	1	5					
a: 3.7852	b:	c: 9.5130	c: 2.5134		76.017	4	3	0	1					
α	β	γ	Z: 4 mp.		80.725	<2	0	0	8					
Ref: Ibid.					82.136	2	3	0	3					
					82.659	6	2	2	4					
					83.147	4	3	1	2					
					93.217	2	2	1	7					
Dx: 3.893	Dm:	SS/FOM F <sub>50</sub> = 74(0.116 . 35)			94.178	4	3	0	5					
					95.139	4	3	2	1					
Color: Colorless					98.315	2	1	0	9					
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. PSC 1112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume{CD}: 136.31.					99.501	2	2	0	8					
					101.218	2	3	2	3					
					107.444	4	3	1	6					
					108.959	4	4	0	0					
					112.836	<2	3	0	7					
					113.857	2	3	2	5					
					114.904	2	4	1	1					

Tableau 8 : Fiche ASTM de TiO<sub>2</sub> (anatase)

### III.1.1.2. Les spectrométrie infra-rouge :

#### a) Poudre 01 :

Les spectres IR du  $\text{TiO}_2$  préparés à différents temps d'irradiation et différentes concentrations de précurseur sont présentés dans la figure 22. Un large pic d'absorption est clairement visible entre 400 à 870  $\text{cm}^{-1}$ , cela est attribué au mode de vibration de Ti-O et Ti-O-Ti [1].

#### b) Poudre 02 :

La figure 23 montre le spectre IRTF de la nanopoudre de  $\text{TiO}_2$ . Le spectre IRTF présente plusieurs bandes de transmission. Ces bandes sont :

- Les bandes d'absorption situées entre 425 et 500  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode de vibration de déformation de la liaison Ti-O.
- La bande d'absorption située à 1600  $\text{cm}^{-1}$  est assignée au mode de vibration de valence de la liaison -OH.
- La bande d'absorption située à 2300  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration asymétrique de la liaison C=O du  $\text{CO}_2$  adsorbé sur la surface.
- La bande large située entre 3450 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  représente la vibration d'élongation des hydroxyles O-H.

Ces résultats montrent une grande pureté des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

Poudre 01 :

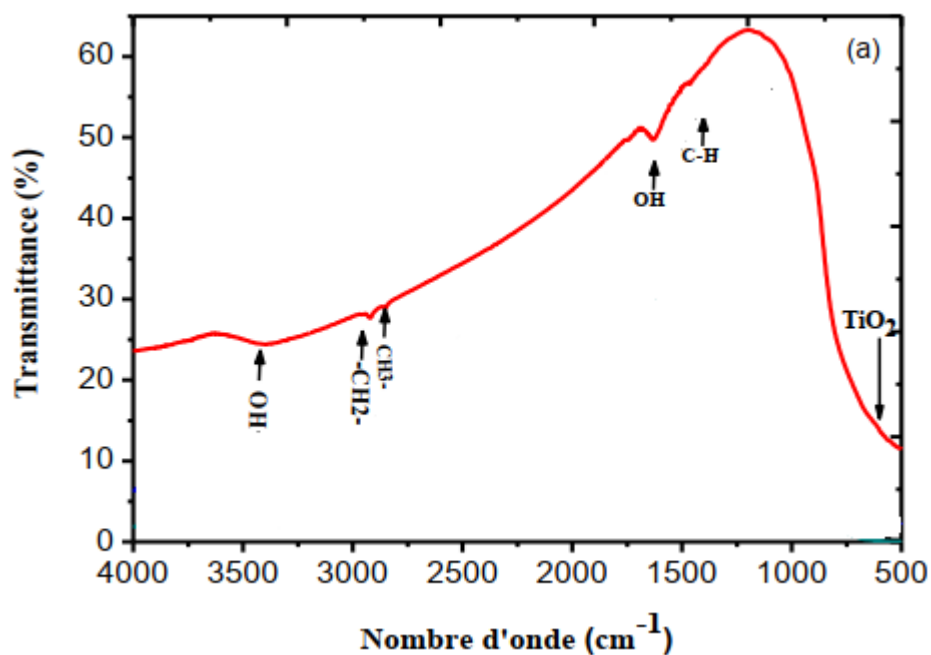


Figure 22 : Spectre infrarouge de la poudre de TiO<sub>2</sub> pur

Poudre 02 :

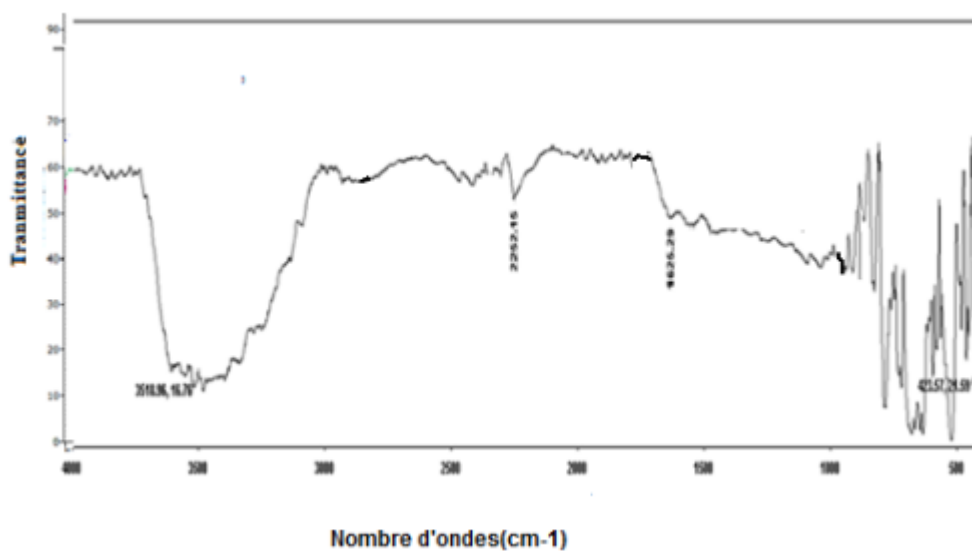


Figure 23 : Spectre infrarouge du TiO<sub>2</sub> synthétisé

### III.1.1.3. Le Microscopie électronique à balayage (MEB) :

#### a) Poudre 01 :

La figure 24 présente les micrographies MEB obtenues des nanopoudres de TiO<sub>2</sub> non dopé. L'image de MEB du TiO<sub>2</sub> pur est apparue pour leur des particules irrégulières avec une taille moyenne de 13 nm. Ces particules formées par des agrégations des grains.

#### b) Poudre 02 :

Pour étudier la morphologie des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> synthétisées, on a utilisé la microscopie électronique à balayage.

Les microphotographies de la nanopoudre de TiO<sub>2</sub> présentent une nanostructure parfaite constituée d'une collection de cristallites.

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

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

Poudre 01 :

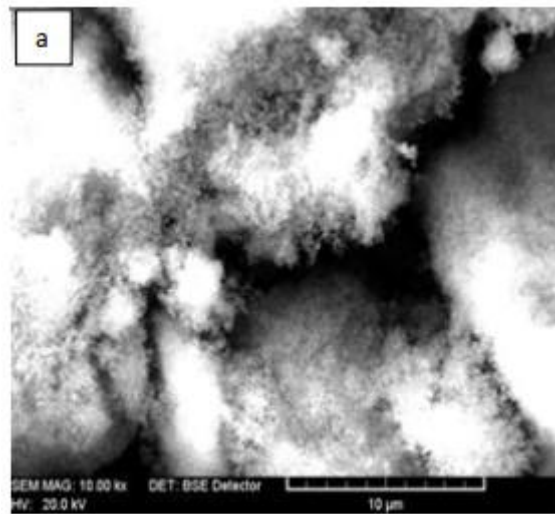


Figure 24 : Micrographie MEB des nanopoudre de TiO<sub>2</sub> pure

Poudre 02 :

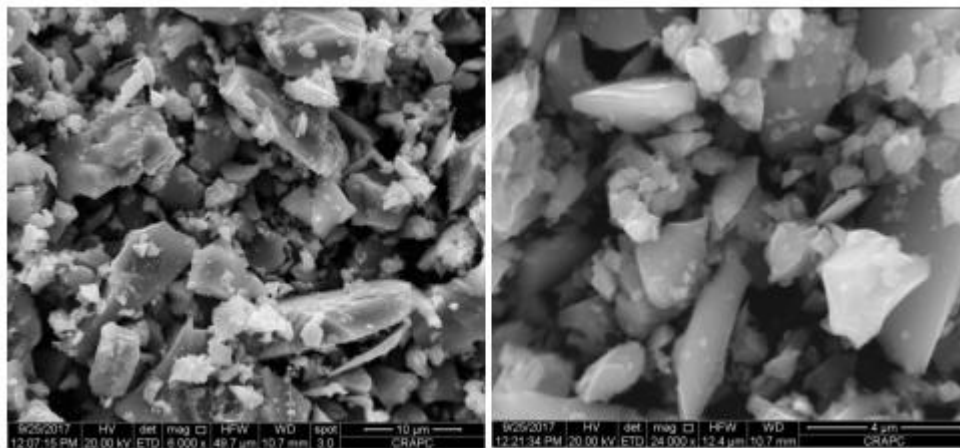


Figure 25 : Micrographies MEB du nanopoudre de TiO<sub>2</sub> pure

### III.1.2. TiO<sub>2</sub> dopé au fer :

#### III.1.2.1. Spectres de diffraction de rayon X :

##### a) Poudre 03 :

La figure 26 présente des spectres de diffraction des rayons X des échantillons de TiO<sub>2</sub> dopé par Fe<sup>3+</sup>. Ils ont dit la figure 26 montre que tous les pics de diffraction d'échantillon dopé par (1% mol de Fe<sup>3+</sup>) correspond à la phase anatase (JCPDS 78–2486). Cependant, un seul pic très faible apparaît à 25,3 °, qui a été attribué le plan (101) de la phase anatase, indiquant que le matériau cristallise principalement en phase de rutile dans ces conditions, J. Zhu [2]. Les phases d'oxyde de fer de transition n'ont été pas détectées dans les spectres DRX, suggérant .La faible quantité de dopant, l'oxyde de fer pourra être existé dans la phase amorphe ou sans intégrer au réseau de TiO<sub>2</sub> dans les sites substitutionnelles, comme nous l'avons mentionné ci-dessus.

La taille moyenne des grains est calculée à partir de largeur demi- hauteur du pic (101) en utilisant l'équation de Scherrer et la distorsion des matrices de TiO<sub>2</sub> a également été estimée à partir des spectres DRX. Les différentes caractéristiques des échantillons étudiés sont résumées dans le tableau 9. On peut conclure que le dopage par Fe<sup>3+</sup> diminue la taille des cristaux. Par exemple, la taille des grains de TiO<sub>2</sub> pur 14 nm diminue à 7,88 nm pour le TiO<sub>2</sub>dopé (1% mol Fe<sup>3+</sup>). Il apparaît qu'il y a d'autres facteurs sauf la température qui peuvent influencer sur la transformation de phase anatase-rutile. Comme il a été rapporté [3 - 4], la transformation de phase anatase en rutile est un phénomène de surface. On signifie donc que la transformation est associée à une nucléation sur la surface des particules. La différence entre le potentiel chimique des phases initiales et finales est le facteur le plus probable qui est chargé l'énergie d'activation de la transformation de phase. Les nanoparticules de petite taille des cristallites ont moins de stabilité thermique. Par conséquent, Les nanopoudres de TiO<sub>2</sub> obtenues avec une faible taille des grains, Pour cette raison, ont été transformées facilement à la phase rutile à basse température

Les spectres de diffraction nous ont permis aussi de déterminer la structure ainsi que la taille des grains de l'oxyde de titane. Cette dernière est calculé à partir de l'équation de

Scherrer

$$L = \frac{K \lambda}{B \cos(\theta)}$$

Où :

L : est la taille moyenne des grains.

K : est une constante (=0,94).

$\lambda$  : est la longueur d'onde (de  $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur des crêtes.

Et  $\theta$  : L'angle de Bragg.

### a) Poudre 04 :

Ils sont basés sur les résultats illustrés sur les diffractogrammes des différents échantillons nous pouvons constater que les NPs synthétisés sont tous composés de la phase anatase. Aucun pic correspondant au fer, à son oxyde ou titanate de fer n'est apparu. Cela peut être expliqué par le succès d'incorporés des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans le réseau de  $\text{TiO}_2$  sans formation d'oxyde de fer à la surface de  $\text{TiO}_2$  [5]. En raison de sa configuration électronique d semi-remplie et du rayon ionique proche à celui de  $\text{Ti}^{4+}$ . Ce qui permettra d'amorcer la croissance des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Cependant l'espacement du plan de pic anatase (101) devient de plus en plus large avec une augmentation de la quantité du fer ajoutée, indiquant que les NPs synthétisées sont assez petites [6].

La variation de la taille moyenne des cristallites de tous les échantillons sont affichées sur la figure (27). Il est clair que la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage, ce qui démontre que le dopage freine la croissance des grains du photo-catalyseur  $\text{TiO}_2$ .

	FE(MOL)	LA PHASE	TAILLE DES GRAINS
<b>POUDRE 03</b>	1	anatase	8.54
<b>POUDRE 04</b>	1	anatase	14.9

**Tableau 9 : présente la taille des grains de  $\text{TiO}_2$  dopé et non dopé**

Poudre 03 :

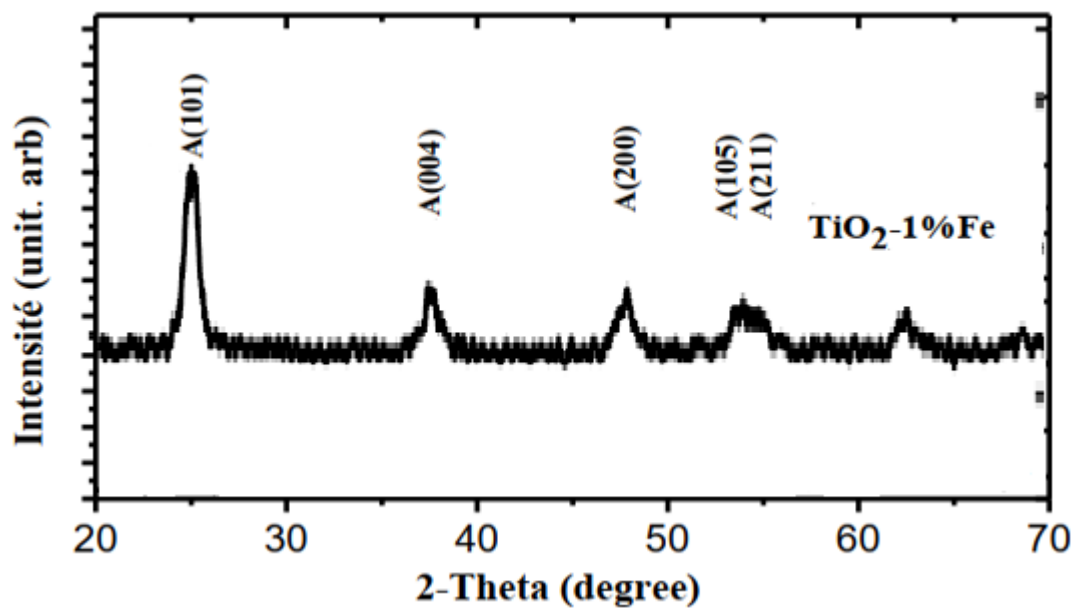


Figure 26 : les spectres des DRX des nanopoudres de TiO<sub>2</sub> dopé 1% de Fe<sup>3+</sup>.

Poudre 04 :

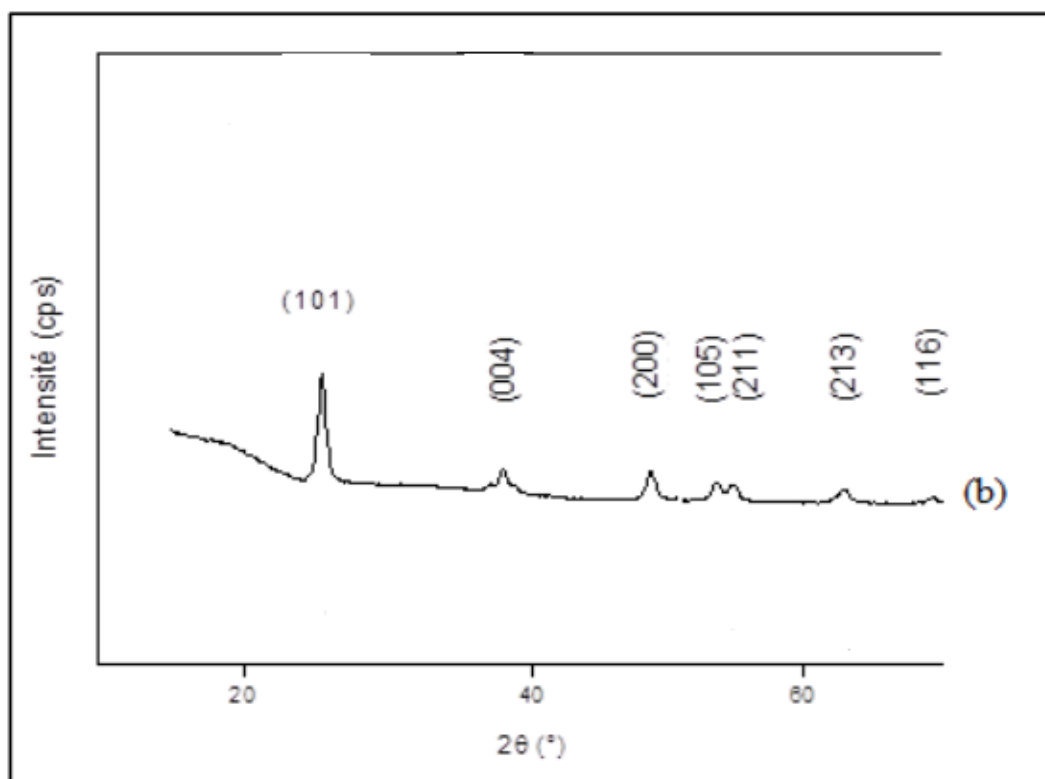


Figure 27 : les spectres des DRX des nanopoudres de TiO<sub>2</sub> dopé 1% de Fe<sup>3+</sup>.

### III.1.2.2. Les spectrométrie infra-rouge :

#### a) Poudre 03 :

Le Spectre FTIR d'un échantillon dopé présente dans la figure 28. Ils ont observé que l'intensité des bandes liées aux vibrations diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration du dopant, le tableau 10 suivant présente les différentes bandes de vibration et leur nombre d'ondes.

**Tableau 10 : les différentes bandes de vibration et leur nombre d'ondes**

Nombre d'onde( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution
400 - 700	Ti-O et Ti-O-Ti
Entre 3700-3000	O-H
1630	O-H
1633	-CH-
2850	-CH <sub>2</sub> -
2920	-CH <sub>3</sub> -

#### b) Poudre 4 :

Les spectres FTIR de tous les échantillons de TiO<sub>2</sub> dopé au fer (figure 29) montre les pics caractéristiques de la liaison OH vers (1630 $\text{cm}^{-1}$ ), Ti-O (510-650 $\text{cm}^{-1}$ ), TiO-Ti (410-495 $\text{cm}^{-1}$ ) comme dans le cas de TiO<sub>2</sub> non dopé.

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

Poudre 03 :

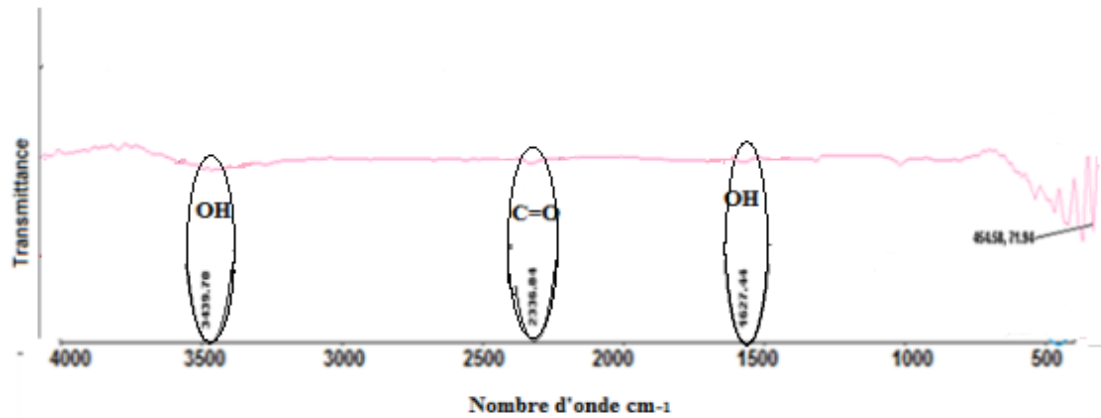


Figure 28 : Les Spectre infrarouge de la poudre de  $\text{TiO}_2$  dopé par : 1% de  $\text{Fe}^{3+}$

Poudre 04 :

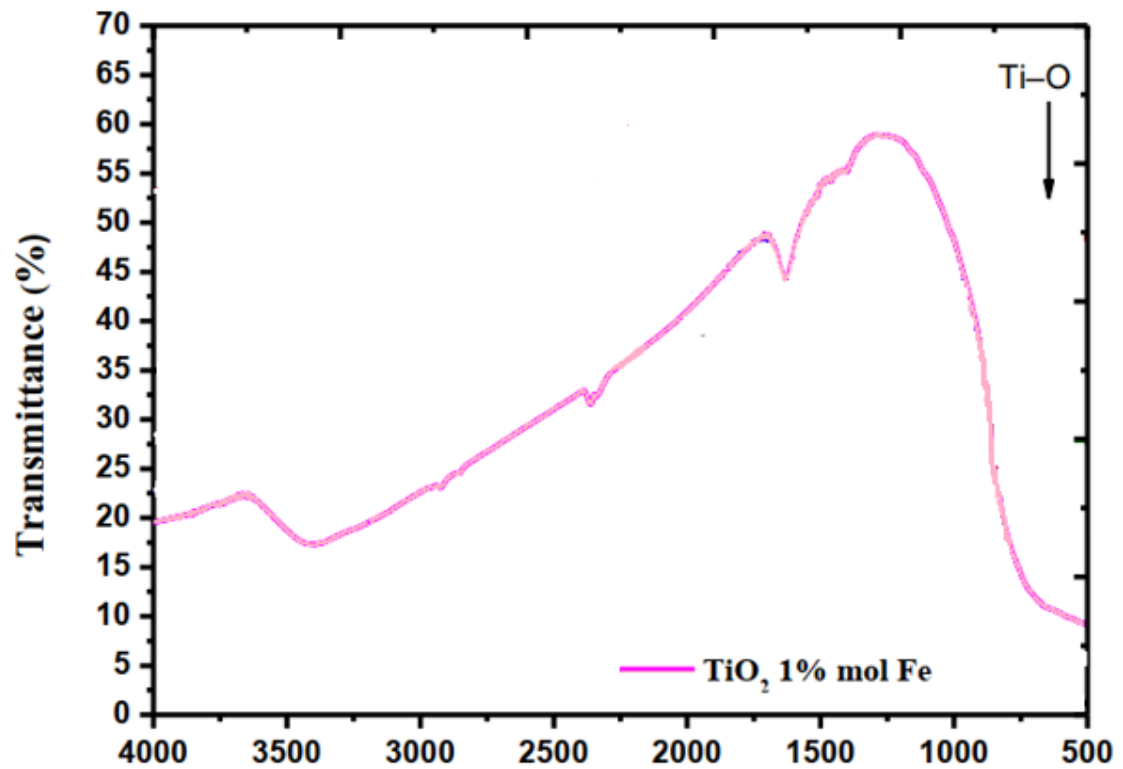


Figure 29 : Les Spectre infrarouge de la poudre de  $\text{TiO}_2$  dopé par : 1% de  $\text{Fe}^{3+}$

### III.1.2.3. Le Microscopie électronique à balayage (MEB) :

#### a) Poudre 03 :

La figure 30 présente la micrographie MEB obtenue de nanopoudre de TiO<sub>2</sub> dopé (1% mol). La morphologie d'un échantillon dopé similaire de TiO<sub>2</sub> pur. La surface des échantillons dopés est relativement compacte avec une faible porosité comparant à l'échantillon de TiO<sub>2</sub> non dopé. En général, la taille moyenne des particules diminue avec l'augmentation de la quantité de fer incorporé dans le réseau cristallin de TiO<sub>2</sub>.

#### b) Poudre 04 :

Les micrographies MEB du TiO<sub>2</sub> dopé au Fe (4%) à plusieurs agrandissements sont représentées sur la figure 38. Ils ont remarqué que la morphologie des nanoparticules TiO<sub>2</sub> dopés au Fer est complètement différente de celle des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pur.

En général, toutes les poudres de TiO<sub>2</sub> dopées au Fer sont constituées de particules sous forme agglomérée. Les images MEB à fort agrandissement (figure b et c) révèlent que chaque grain est formé des petites particules présentes un aspect non uniforme avec une taille nanométrique qui varie entre (27- >100nm).

Il a été montré que la croissance des particules est contrôlée par le dopage aux ions Fe<sup>3+</sup>, ce qui est important pour la conception des propriétés de surface et les structures électroniques [7].

Poudre 03 :

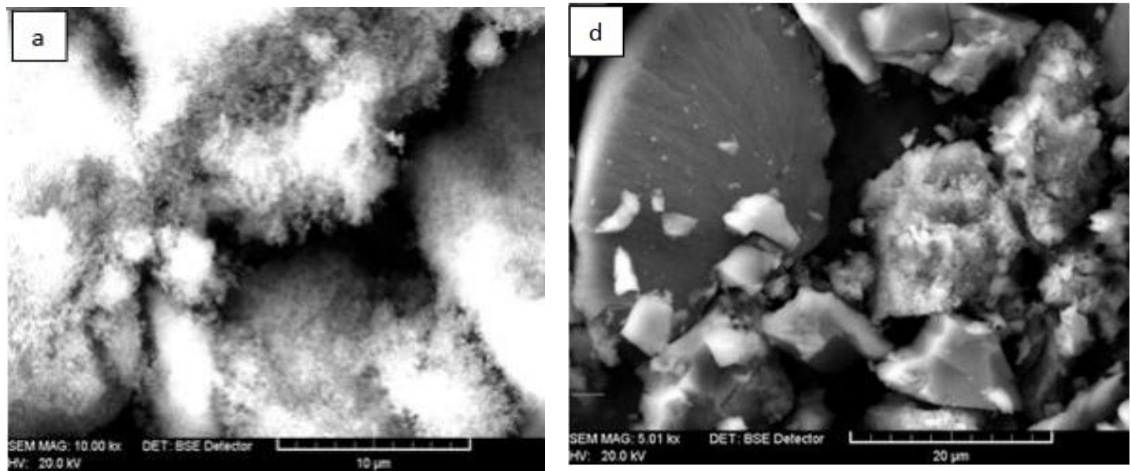


Figure 30 : Micrographie MEB des nanopoudre de  $\text{TiO}_2$  : (a)  $\text{TiO}_2$  pure, (d) 1% ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Poudre 04 :

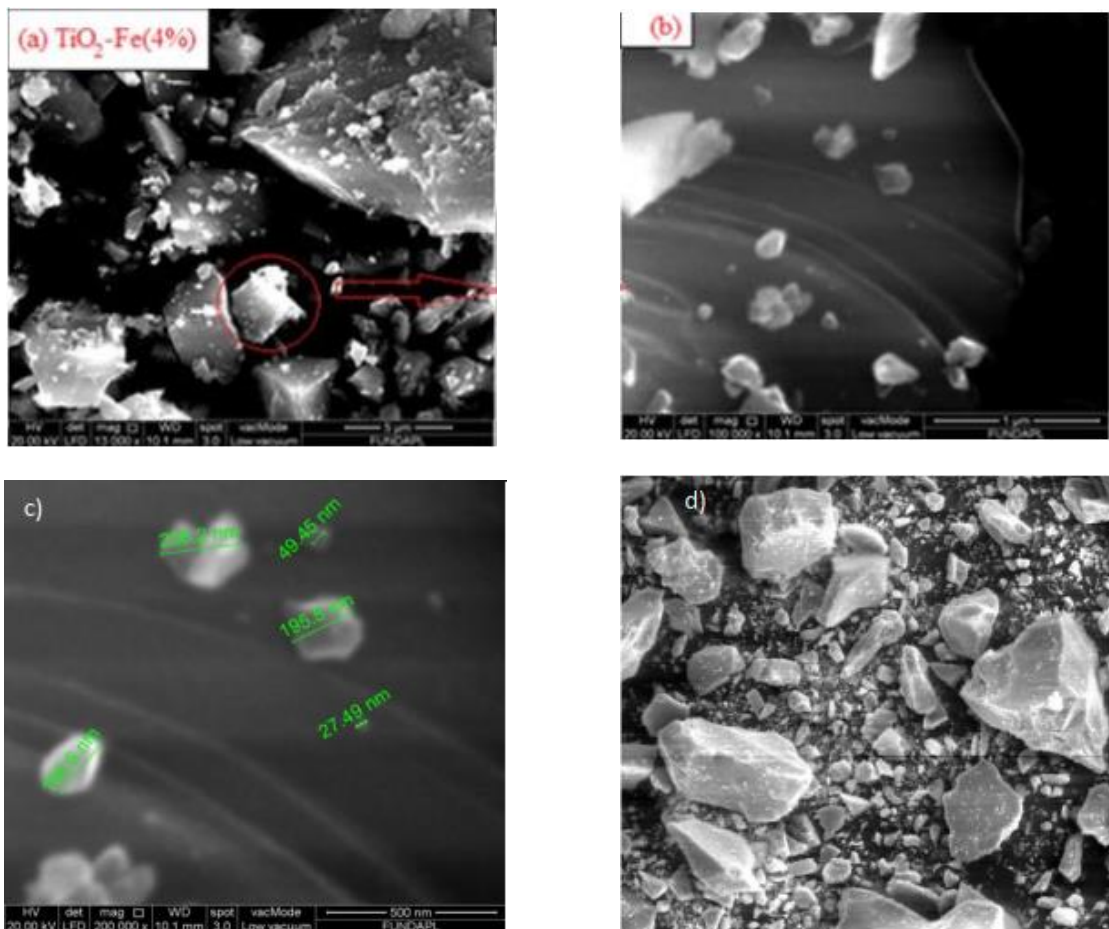


Figure 31 : Micrographie MEB des nanopoudre de  $\text{TiO}_2$

### III.2. Etude des propriétés optiques :

#### III.2.1. TiO<sub>2</sub> non dopé :

##### III.2.1.1. Spectres UV-Visible :

###### a) Poudre 1 :

La figure 32 montre le spectre UV-Vis de la poudre des nanoparticules TiO<sub>2</sub> pur.

Ils ont remarqués que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pur présentent une absorption autour de 297nm.

On sait que la bande de valence de TiO<sub>2</sub> est composée des orbitales 2p de l'oxygène hybridé avec les Orbitales 3d de titane, tandis que la bande de conduction est constituée seulement des orbitales 3d de titane[1] . Lorsque le TiO<sub>2</sub> est exposé à la lumière UV, les électrons de la bande de valence sont excités et se déplacent vers la bande de conduction laissant derrière les trous (h<sup>+</sup>). Les électrons excités (e<sup>-</sup>) dans la bande de conduction sont maintenant dans un état purement 3d et en raison d'une parité différente, la probabilité de transition des e<sup>-</sup> vers la bande de valence diminue, conduisant à une réduction de la probabilité de recombinaison (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) [8]. Le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur à large bande, il présente une absorption de la lumière visible à une longueur d'onde  $\lambda = 380$  nm, avec une bande interdite de 3,2 eV pour la phase anatase [9]. Le bord d'absorption de TiO<sub>2</sub> synthétisé est décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du TiO<sub>2</sub> massif. Ce « **Blue-shift** » est due à la faible taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> synthétisé.

###### a) Poudre 2 :

Pour plus lisibilité et plus facilité la lecture des résultats, ils avaient tracé le graphe de la figure 33 qui présente le spectre de la densité UV-vis de TiO<sub>2</sub> pur et dopé préparé par le procédé sol-gel.

On remarque que :

Le spectre augmente de façon exponentielle tel que :

Quand l'énergie de gap confiné entre [2\_3.23] la densité égale 0 c'est à dire  $(\alpha h \nu)^2 = 0$

On résoudre les résultats des deux solutions dans le tableau 11 suivant :

	TiO <sub>2</sub> (MOL)	E <sub>g</sub> (eV)
POUDRE 1	0	4.18
POUDRE 2	0	3.23

Tableau 11 : L'énergie de la bande interdite (E<sub>g</sub>)

Poudre 01 :

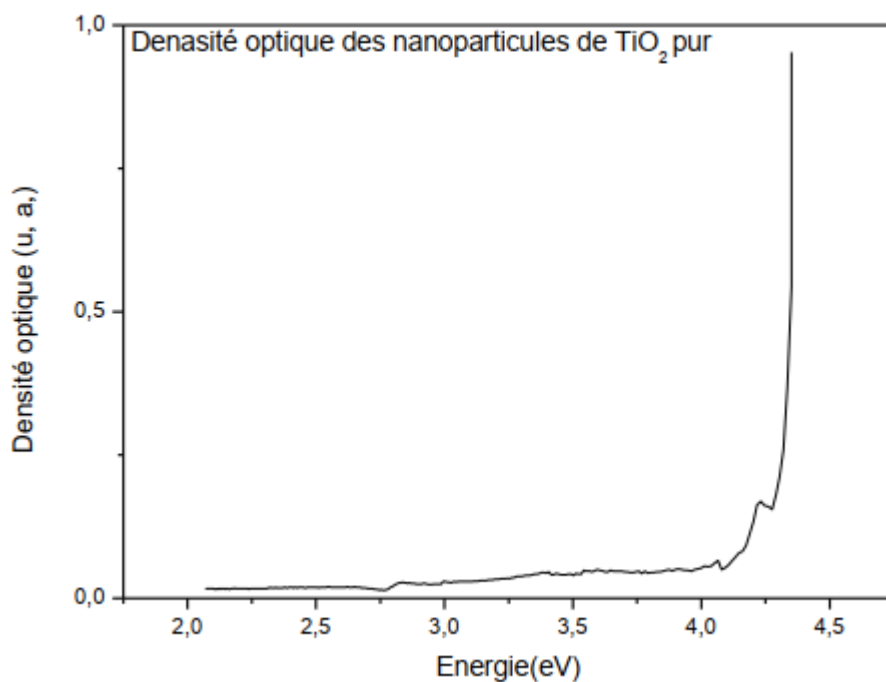


Figure 32 : Spectre de densité optique des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pur

Poudre 02 :

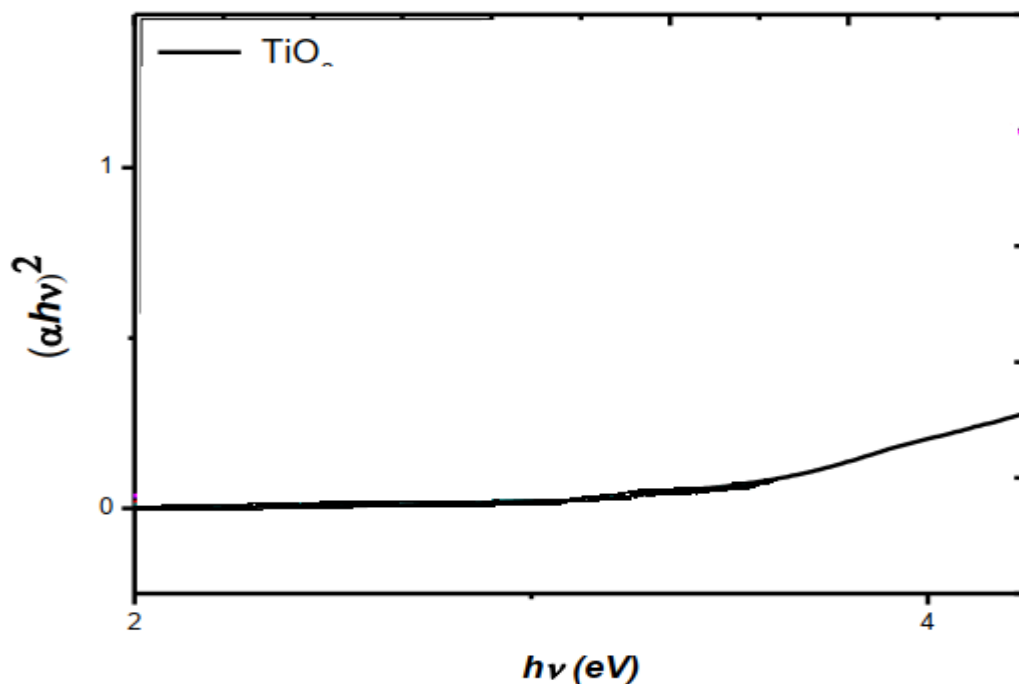


Figure 33 : Spectre de densité optique des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pur

III.2.2. TiO<sub>2</sub> dopé :

a) Poudre 03 :

La substitution des atomes de Ti par des atomes de Fe dans le réseau du TiO<sub>2</sub> est possible grâce à la similarité de leurs rayons ioniques. Des études de simulation sur l'introduction du fer dans le réseau du TiO<sub>2</sub> en phase rutile ont été menées par Asai [10] et plus récemment par Yalçın [11] pour le TiO<sub>2</sub> en phase anatase (Figure 35). Dans les deux scénarios, un léger déplacement des niveaux énergétiques de la BV et BC et la création de niveaux intermédiaires sont prédits : Le décalage vers le rouge du spectre d'absorption et la réduction de la largeur de bande interdite sont attribuées à la transmission de électrons (3d) de Fe<sup>3+</sup> à la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>. Les résultats de DRX et UV-visible suggèrent que ions Fe<sup>3+</sup> ont été intégrées dans le réseau de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, les nanoparticules de FeTiO<sub>2</sub> sont capables d'absorber la radiation visible et la variation de la bonde interdite des différents échantillons.

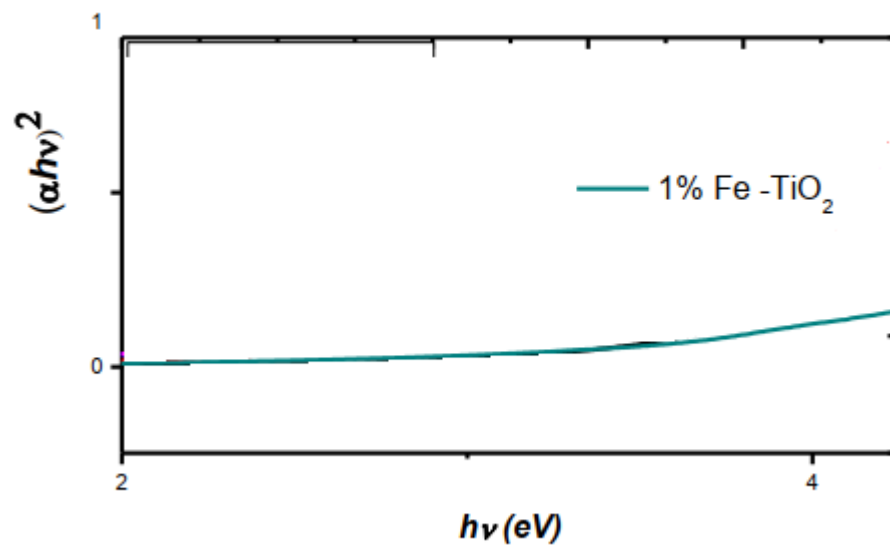


Figure 34 : le spectre d'UV-Visible deTiO<sub>2</sub> dopé.

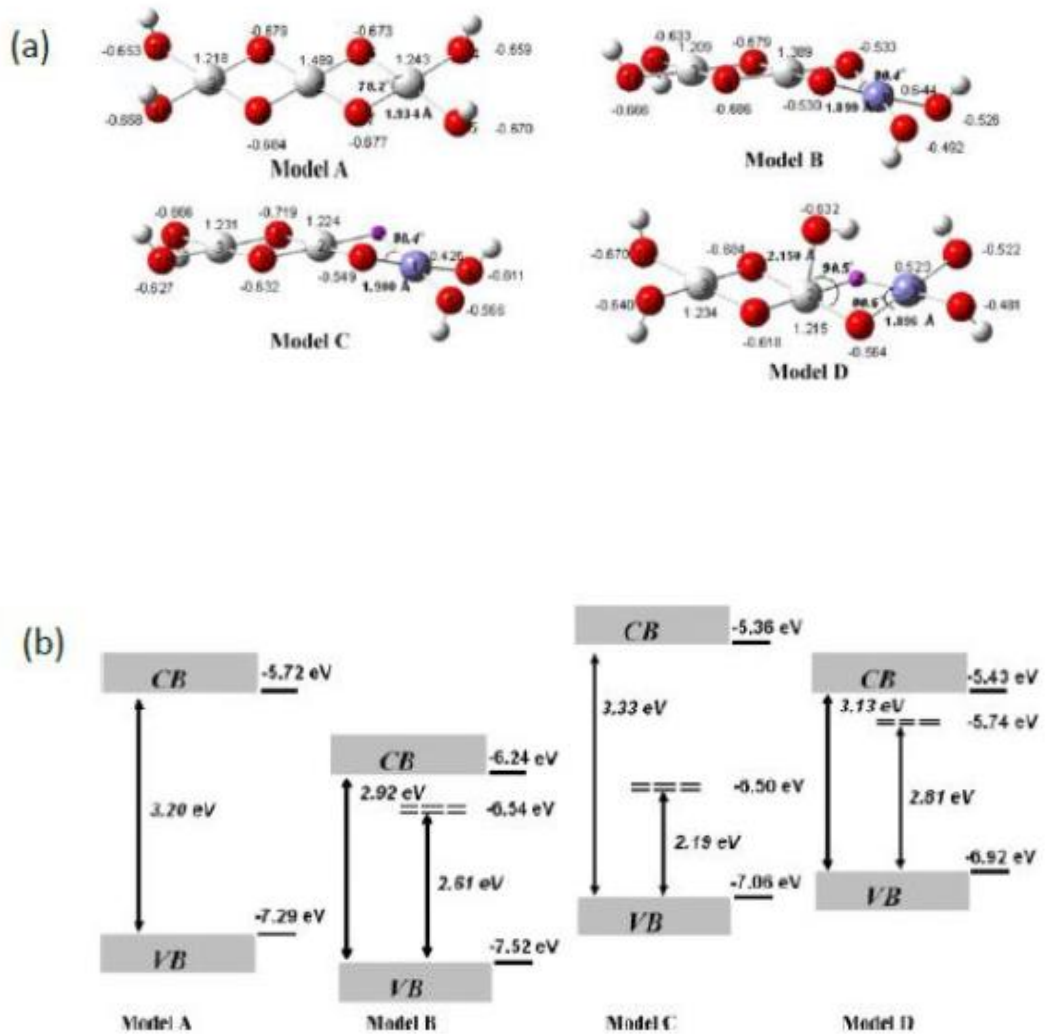


Figure 35 : (a) Structure et (b) niveaux électroniques  $\text{TiO}_2$  avec des atomes de Fe introduits dans différentes positions (model A, B, C, D). Atomes de Ti (grand gris), O (rouge), Fe (bleu) et H (petit blanc) et lacune (violet) [12].

### III.3. Etude comparative :

#### III.3.1. La comparaison entre les propriétés structurelle :

##### III.3.1.1. Spectres de diffraction de rayon X :

Les figures suivantes présentent les spectres DRX de TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé au fer pour les poudre 1,2,3,4.

	FE (MOL)	PHASE	TAILLE DES GRAINS
<b>POUDRE 01</b>	0	anatase	14
<b>POUDRE 02</b>	0	anatase	17.3
<b>POUDRE 03</b>	1	anatase	8.54
<b>POUDRE 04</b>	1	anatase	14.9

**Tableau 12 : Présente la taille des grains des poudres 1 ,2,3,4**

On observe que le dopage par une concentration de 1% de fer donne une apparition de la phase anatase. Cette remarque montre que le dopage a des influences sur les joints des grains et ces effets varient selon le type et la quantité de dopant

La taille des grains est influencée quelque soit la quantité de dopant comme le montre les valeurs récapitulées dans le Tableau qui varient de 14 ,9nm à 8.54 nm (fer)

Dans les travaux de Kashif Naeem et Feng Ouyang , qui ont élaboré des poudres de dioxyde de titane par voie sol-gel, ils trouvent que la taille des grains diminue lorsque le taux de dopage par le fer augmente

Pour la poudre 3 la taille des grains TiO<sub>2</sub> pur 14nm diminue à 8 .54 pour TiO<sub>2</sub> dopé

Pour la poudre 4 la taille des grains TiO<sub>2</sub> pur 17, 3nm diminue à 14 .9pour TiO<sub>2</sub> dopé

Poudre 03 :

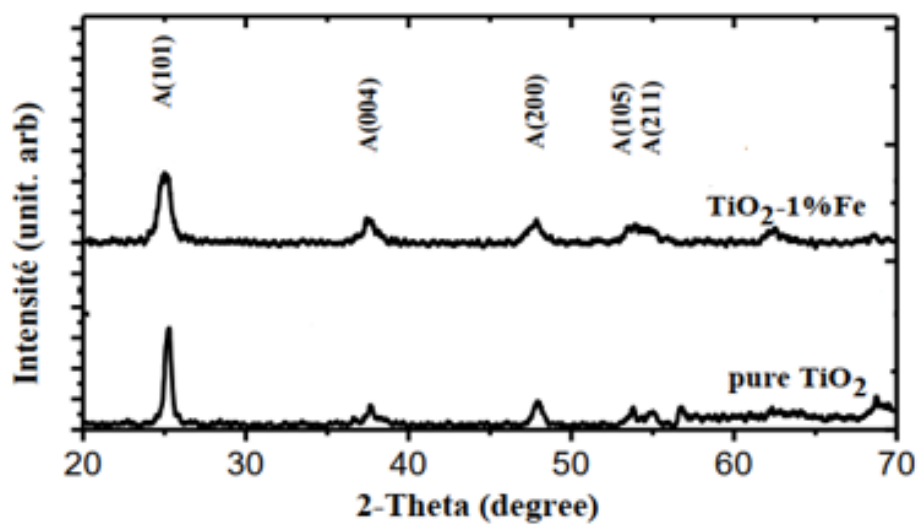


Figure 36 : Spectres DRX de  $\text{TiO}_2$  dopé au fer

Poudre 04 :

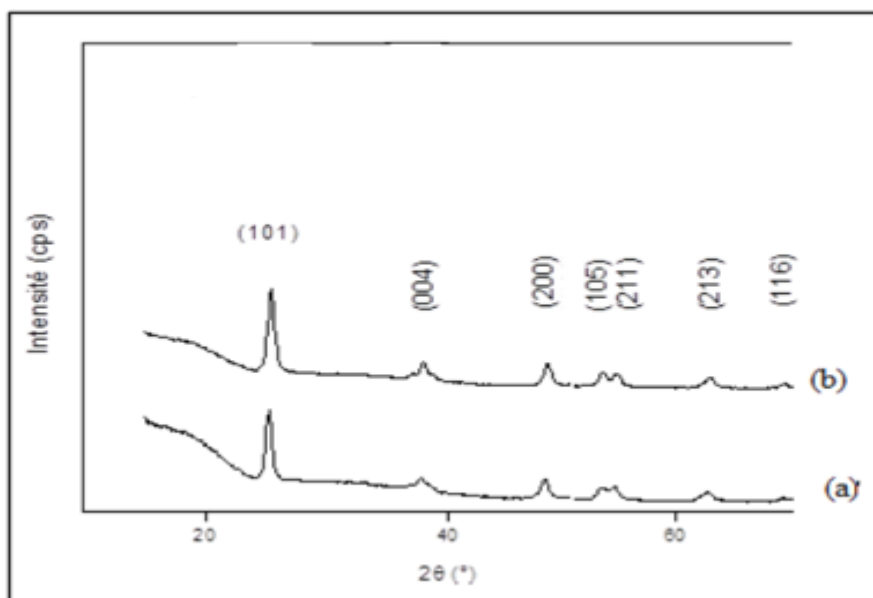


Figure 37 : Spectres DRX de  $\text{TiO}_2$  dopé au fer : (a)  $\text{TiO}_2$  pure, (b)  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$  (1%)

III.3.1.2. Les spectrométrie infra-rouge :

On observe que le spectre de la première poudre donne une apparition d'une large pic mais le spectre de la deuxième poudre donne une apparition plusieurs bandes de transmission.

On observe que les spectres FTIR de tous les échantillons de  $TiO_2$  dopé au fer montre ; Poudre 3 : les pics caractéristiques de la liaison OH vers ( $1630cm^{-1}$ ), **Ti-O et Ti-O-Ti( $400 - 700 cm^{-1}$ )**.

Poudre 4 : les pics caractéristiques de la liaison OH vers ( $1630cm^{-1}$ ), Ti-O ( $510-650 cm^{-1}$ ), TiO-Ti ( $410-495cm^{-1}$ ) comme dans le cas de  $TiO_2$  non dopé.

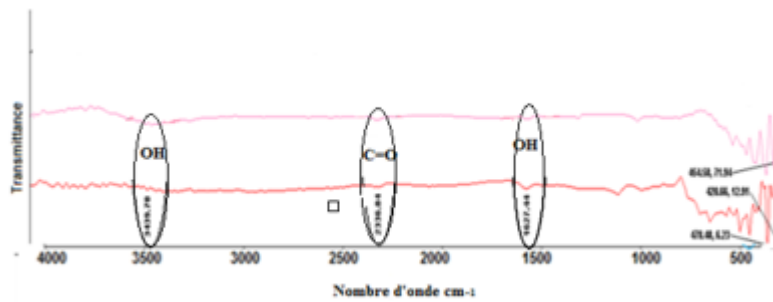


Figure 38 : Les Spectres FTIR de  $TiO_2$  dope et non dope pour les poudres 1,3

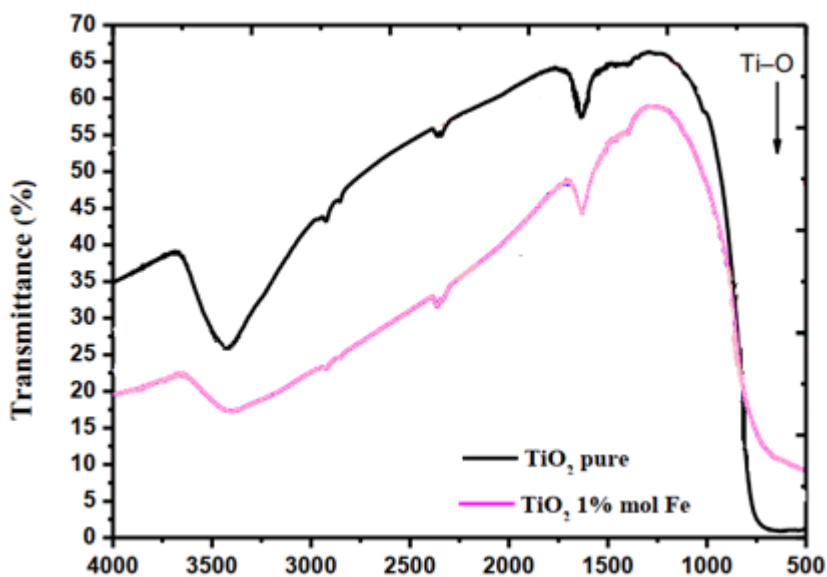


Figure 39 : Les Spectres FTIR de  $TiO_2$  dope et non dope pour les poudres 2,4

### III.3.1.3. Le Microscopie électronique à balayage (MEB) :

On observe que la morphologie d'un échantillon dopé similaire de  $\text{TiO}_2$  pur

Dans les poudres 1,3, Contrairement à la poudre 2,4 où ils ont remarqué que la morphologie des nanoparticules  $\text{TiO}_2$  dopés au Fer est complètement différente de celle des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pur.

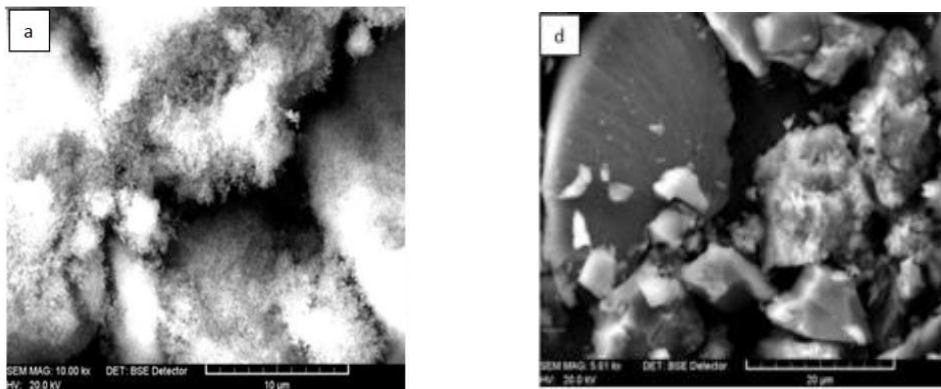


Figure 40 : Micrographie MEB des nanopoudre de  $\text{TiO}_2$  dope et non dope pour les poudres 1,3

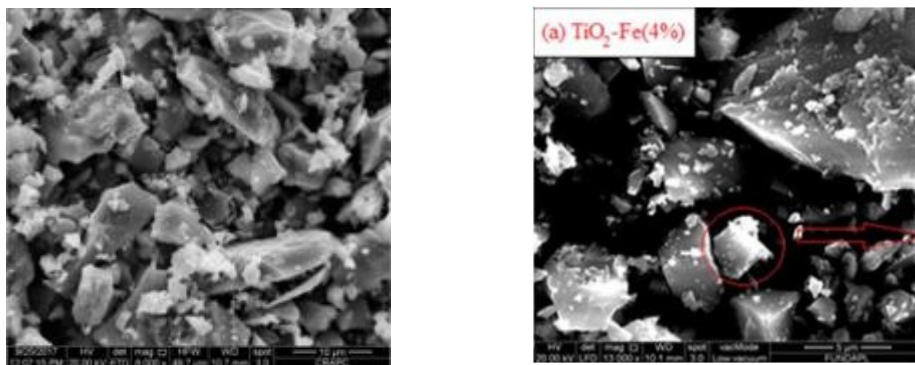


Figure 41 : Micrographie MEB des nanopoudre de  $\text{TiO}_2$  dope et non dope pour les poudres 2,4

III.3.2. La comparaison entre les propriétés optiques :

III.3.2.1. Spectres UV-Visible :

On observe que la bande interdite de la poudre 1 ,2,3 représenter dans le tableau suivant :

	TiO <sub>2</sub> (MOL)	E <sub>g</sub> (EV)
POUDRE 1	0	4.18
POUDRE 2	0	3.23
POUDRE 3	1	2.96

Tableau 13 : L'énergie de la bande interdite (E<sub>g</sub>)

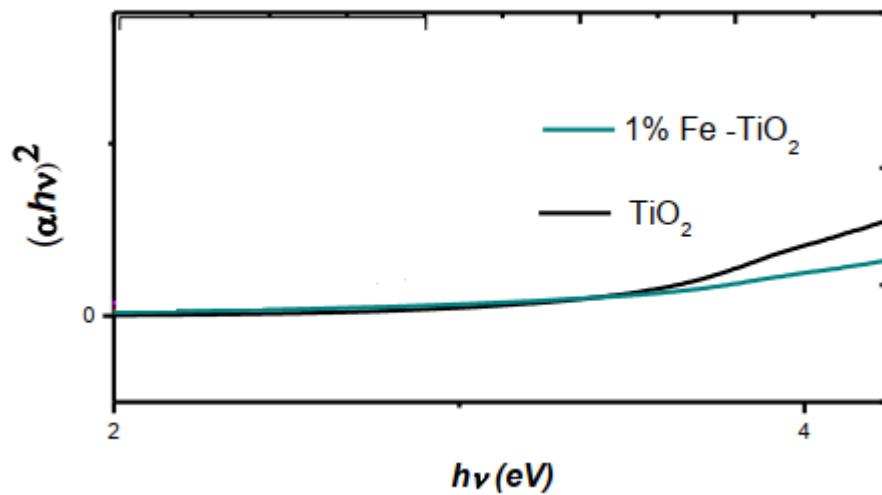


Figure 42 : le spectre d'UV-Visible de  $TiO_2$  dopé et non dopé

## **Références Bibliographiques :**

- [1] VP Muhamed Shajudheen, K Vishwanathan, K Anitha Rani, A Uma Maheswari, S Saravana Kumar, A simple chemical precipitation method of titanium dioxide nanoparticles using polyvinyl pyrrolidone as a capping agent and their characterization, *Int. Sci. Index Chem. Mol. Eng.*, 10 (2016).
- [2] Jiefang Zhu, Wei Zheng, Bin Hea, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo. Characterization of Fe–TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216 (2004) 35.
- [3] J. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro, M. Awano, Preparation and characterization of the Sbdoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 949.
- [4] W. Li, C. Ni, H. Lin, C.P. Huang, S. Ismat J. Shah, Size dependence of thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles *Appl. Phys.*, 96 (2004) 6663.
- [5] Halimeh Moradi, Akbar Eshaghi, Seyed Rahman Hosseini, Kamal Ghani, Fabrication of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32 (2016) 314-319.
- [6] T Ali, P Tripathi, Ameer Azam, Waseem Raza, Arham S Ahmed, Ateeq Ahmed, M Muneer, Photocatalytic performance of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible-light irradiation, *Materials Research Express*, 4 (2017) 015022.
- [7] Xiao-qing Chen, Juan-yu Yang, Jun-shan Zhang, Preparation and photocatalytic properties of Fedoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Central South University of Technology*, 11 (2004) 161-165.
- [8] Xuemin Li, Zhengkai Guo, Tao He, The doping mechanism of Cr into TiO<sub>2</sub> and its influence on

the photocatalytic performance, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 20037-20045.

[9] Yong Cheol Hong, Chan Uk Bang, Dong Hun Shin, Han Sup Uhm, Band gap narrowing of TiO<sub>2</sub> by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma, *Chemical Physics Letters*, 413 (2005) 454-457.

[10] K. Asai, T. Umebayashi, T. Yamaki, et H. Itoh, Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(2002)1909.

[11] Y. Yalçın, M. Kiliç, et Z. Çınar, Fe<sup>+3</sup>-doped TiO<sub>2</sub>: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(2010) 469.

[12] A. J. Romero, Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, thèse doctorat, Université Paris-Sud, (2013).

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Cette étude que nous avons entamé dans le cadre de ce mémoire avait pour objectif principal l'étude des propriétés structurales et optiques des nano poudres de  $\text{TiO}_2$  pur et dopé au fer, préparées par le procédé sol-gel, avec différents précurseurs. Le procédé sol-gel que nous avons adopté pour l'élaboration des échantillons s'est avéré un bon moyen pour fabriquer des poudres de  $\text{TiO}_2$  à la fois de bonne qualité et à moindre coût rompant ainsi avec les méthodes dites « lourdes » qui exigent à la fois des moyens conséquents et coûteux. Les chercheurs ont étudié l'influence du dopant sur les propriétés structurales et optiques pour cela ils ont synthétisé des poudres nanocristallines de  $\text{TiO}_2$  pur et dopé au fer avec une teneur de 1%.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie Infrarouge pour les propriétés structurales. Pour l'étude des propriétés optiques on utilise la spectrophotométrie UV-VISIBLE.

Cette étude a toutefois aboutit à des résultats intéressants, que nous énumérons comme suit :

DRX :

- La phase prépondérante est l'anatase.
- Le dopage au fer est diminué la taille des grains, qui est d'ailleurs nanométrique pour toutes les poudres, mais la plus petite étant celle dédiée au troisième poudre qui est égale à 8.54 nm.

FTIR :

- L'intensité des bandes liées aux vibrations Ti-O et Ti=O diminue avec le dopage.

MEB :

- La morphologie des nanoparticules  $\text{TiO}_2$  dopés au fer est complètement différente de celles des nanoparticules  $\text{TiO}_2$  pur.

UV-VISIBLE :

- La détermination de l'énergie du gap  $E_g$ , va également dans le même sens que la variation de la taille des grains, c'est-à-dire la diminution de cette énergie, passant du  $\text{TiO}_2$  pur et arrivant au  $\text{TiO}_2$  :1%Fe. On a donc conclu que le dopage par le fer augmente l'absorption dans le spectre visible et rend le matériau électriquement plus conducteur, ceci d'une part et d'autre part on a conclu aussi que l'effet de taille n'a pas d'influence sur le gap du matériau.

## Résumé

Ce travail consiste à comparer les caractéristiques structurales et optiques des nanopoudres de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  non dopée et dopée au fer, préparées par deux chercheurs[9,10], avec la technique sol-gel, par différents précurseurs. Les chercheurs ont utilisés le diffractomètre des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-visible, pour caractérisée leur poudres.

Les spectres de XRD montrent que les poudres d'oxyde de titane non dopée et dopée au 1%Fe sont cristallisée en phase anatase, nous remarquons que Le dopage au fer diminue la taille des grains, qui est d'ailleurs nanométrique pour toutes les poudres, mais la plus petite étant celle dédiée au troisième poudre qui est égale à 8.54 nm. L'analyse des spectres FTIR montre que l'intensité des bandes liées aux vibrations Ti-O et Ti=O diminue avec le dopage. Et la micrographies MEB montre que la morphologie des nanoparticules  $\text{TiO}_2$  dopés au Fer est complètement différente de celles des nanoparticules  $\text{TiO}_2$  pur.

## **Substrat**

This work consists in comparing the structural and optical characteristics of undoped and iron-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders, prepared by two researchers[9,10], with sol-gel technique, by different precursors. The researchers used X-ray diffractometer (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and UV–visible spectroscopy, to characterize their powders.

The XRD spectra show that the undoped titanium oxide and doped with 1% Fe powders are crystallized in the anatase phase, we notice that the iron doping decreases the size of the grains, which is also nanometric for all the powders, but the smallest being that dedicated to the third powder which is equal to 8.54 nm. The analysis of the FTIR spectra shows that the intensity of the bands related to Ti-O and Ti=O vibrations decreases with doping. And the SEM micrographs show that the morphology of iron doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles is completely different from that of pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

## ملخص

يهدف هذا العمل الى مقارنة الخصائص البنيوية و الضوئية للمساحيق النانومترية لثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  الغير مطعمة والمطعمة بالحديد ، والتي أعدها الباحثان [9،10]، باستعمال تقنية سائل- جامد (sol-gel) ، بواسطة مركبات مختلفة. استخدم الباحثان اجهزة حيود الأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) ، الماسح المجهرى الإلكتروني (SEM) والتحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية لتحليل مساحيقهم.

توضح أطياف XRD الأشعة السينية أن مساحيق أكسيد التيتانيوم غير المطعمة والمطعمة بنسبة 1% من الحديد تتبلور في طور anatase ، ونلاحظ أن التطعيم بالحديد ساهم في التقليل من حجم الحبيبات ، حيث ان جميع المساحيق ذات حجم نانومتري ، ولكن أصغرها هو حجم حبيبات المسحوق الثالث الذي يساوي 8.54 نانومتر. يُظهر تحليل أطياف FTIR أن شدة اهتزاز الروابط  $Ti-O$  و  $Ti=O$  تتناقص مع التطعيم . وتظهر الصور المجهرية SEM شكل الحبيبات النانومترية ل  $TiO_2$  المطعم بالحديد يختلف تمامًا عن حبيبات  $TiO_2$  النقية.