

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Présenté par :

**Mlle ZIANE-KHODJA Dounia**

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des matériaux*

*Thème*

**Etude expérimentale de l'adsorption  
de l'acide benzoïque sur le TiO<sub>2</sub>**

**Soutenu le : 18/06/2013**

**Devant le jury composé de :**

M <sup>me</sup> TOUATI	Djahida	Présidente
M <sup>me</sup> AIT BRAHEM	Leila	Examinatrice
M <sup>f</sup> BENMERAD	Belkacem	Co-Encadreur
M <sup>f</sup> MOSTEFAOUI	Toufik. Amayas	Encadreur

**2012-2013**

# Remerciements

# Remerciements

*Ce présent travail a été effectué dans le laboratoire Génie de procédé,*

*Université Abderrahmane Mira de Bejaia.*

*Personnellement, j'avoue que ce travail a constitué une bonne et formidable expérience en tous points de vue, elle m'a permis de découvrir le goût de la persévérance de cette aventure intellectuelle.*

*Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.*

*Je remercie tout d'abord énormément mon encadreur Monsieur **MOSTEFAOU** Amagas Toufik, Maître de conférences A à l'université de BEJAIA, pour son encouragement à prendre ce projet, d'avoir accepté de diriger ce mémoire, ses orientations, ses conseils, pour son enthousiasme et son esprit scientifique, sa patience durant la période de l'encadrement et surtout ses qualités humaines formidables. En plus, son intuition et sa passion pour la science ont m'inspiré et ont enrichit mon esprit scientifique.*

*Je n'oublie jamais les discussions scientifiques qui ont m'aidé à raisonner scientifiquement. Je suis sincèrement reconnaissant pour son aide et ses conseils qu'il m'a offert.*

Tous mes remerciements à mon Co-encadreur Monsieur **BENMERAÏD Belkacem** maître de conférences à l'université de Bejaia pour ses conseils et ses idées. Et comme chef département de chimie de la faculté de science exacte, il nous a donné confiance et accès à utiliser différents instruments, merci une autre fois Monsieur **BENMERAÏD**.

Je voudrais aussi remercier les membres de jury ; M<sup>me</sup> **D. TOUATI** et M<sup>me</sup> **L. AIT BRAHEM**, et leur montrer ma profonde gratitude de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **SADI Hacene**, technicien du laboratoire au niveau de laboratoire de Génie des procédés à l'université de Bejaia. Merci de m'avoir accueilli au laboratoire et de m'avoir aidé.

Je voudrais aussi remercier les profs de l'université Abderrahmane Mira, qui m'ont donné un coup de main.

En fin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Dédicaces

# Dédicaces

*Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce travail que je dédie*

*À mes très chers parents pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'études.*

*À mon cher frère : Yacine.*

*À ma chère sœur Amel.*

*À mes amis : Chafia, Tassadit, Thili, Sabrina, Amira, Massin, Fatch, Zahira...*

*À tous ceux qui m'ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

**DSSc** : dye-sensitized solar cell (cellules à pigment photosensible).

**CNRS** : Centre national français de la recherche scientifique.

**NLRP3** : un complexe multi-protéique provoquant une réaction inflammatoire.

**CEA** : le commissariat à l'énergie atomique.

**Afssaps** : Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé.

**EPFL** : École polytechnique fédérale de Lausanne.

**T (°C)** : température en degré Celsius.

**t (mn)** : Temps par minute.

**AB** : Acide benzoïque.

**R et R'** : Alkyles.

**AFM** : Atomic force microscope.

**Abs** : Absorbance.

**Concentration** : C (mol/l).

**Longueur d'onde** :  $\lambda$  (nm).

**e<sup>-</sup>** : Electron.

**h<sup>+</sup>** : lacune électronique (trou positif).

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Partie A : Théorique</b>		<b>Chapitre I : dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)</b>
N°	Titre	Page
Figure I.1	Les deux minerais contenant le Titane, de Rutile et d'Ilménite	4
Figure I.2.2	Les différents polymorphes de TiO <sub>2</sub>	6
Figure I.2.2.1	Structure cristalline du Rutile	6
Figure I.2.2.2	Structure cristallographique de l'Anatase	7
Figure I.2.2.3	Structure cristalline de la Brookite	8
Figure I.3.a	Spectres Raman de TiO <sub>2</sub> de Rutile et d'Anatase	9
Figure I.4.2	Produits utilisés à base de TiO <sub>2</sub>	10
Figure I.5.1.2.a	Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel	13
Figure I.5.1.2.b	Cellule Gratzel	14
Figure I.5.1.2.c	Complexe de tricarboxy-ruthénium terpyridine	14
Figure I.5.2.1.2.1.a	Destruction des polluants sous l'effet d'UV	16
Figure I.5.2.1.2.1.b	Processus physico-chimique du phénomène photocatalytique	17
<b>Partie A : Théorique</b>		<b>Chapitre III : La spectroscopie Raman</b>
Figure III.2.a	Diagramme de l'énergie de vibration des molécules	23
Figure III.2.b	Effet Raman	24
Figure III.3	Schéma de principe d'un spectromètre Raman	24
<b>Partie B : Pratique</b>		<b>Chapitre II : Matériaux utilisés</b>
Figure II.1.1.3.a	Dépôts des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> de la 1 <sup>ère</sup> série	31
Figure II.1.1.3.b	Dépôts de TiO <sub>2</sub> de la 2 <sup>ème</sup> série	31
Figure II.1.2.a	Principe de l'AFM (Atomic Force Microscope)	32
Figure II.1.2.b	Morphologies obtenues par microscope à force atomique d'Anatase de la première série d'échantillons	33
Figure II.1.3.a	Poudre commercialisée (P90) de dioxyde de titane	34
Figure II.1.4	Principe de base de dépôt d'agrégats par PMCS	36
Figure II.2.a	Formule développée d'acide benzoïque	36
Figure II.2.1.b	la plante « Styrax benzoin »	37
<b>Partie B : Pratique</b>		<b>Chapitre III : Spectres Raman de TiO<sub>2</sub> et d'acide benzoïque</b>
Figure III.2.1.1	Spectres individuel (en pointillés) et moyen (en continu, sur 10 spectres individuels) obtenu à partir de l'échantillon de la série I	40
Figure III.2.1.2	Spectre Raman de l'échantillon de la Série II	40
Figure III.2.2	Spectre Raman de Poudre commerciale P90	41
Figure III.3.1	Spectre Raman du cristal d'acide benzoïque	42
Figure III.3.2	Spectre Raman du cristal d'acide benzoïque	42
<b>Partie B : Pratique</b>		<b>Chapitre IV : Etude de l'adsorption d'AB à la surface de TiO<sub>2</sub></b>
Figure IV.A.1.3.1.a	Les deux solutions à droite dioxyde de titane, à gauche l'acide benzoïque	45
Figure IV.A.1.3.1.b	Image du stalagmomètre utilisé dans ce travail	45

Figure VI.A.1.3.2	Spectromètre VU-Vis 1800	47
Figure IV.B.1.1.1.a	Spectre Raman moyen obtenu sur notre échantillon de la série 1 après immersion dans la solution d'acide benzoïque	49
Figure IV.B.1.1.1.b	Détérioration des dépôts de dioxyde de titane de la 1 <sup>ère</sup> (à gauche) et 2 <sup>ème</sup> (à droite) familles	50
Figure IV.B.1.1.2	Spectre Raman moyen obtenu sur notre échantillon de la série 2 après immersion dans la solution d'acide benzoïque	51
Figure IV.B.1.3.a	Absorbance en fonction de la concentration d'acide benzoïque	53
Figure IV.B.1.3.b	Absorbances de la solution d'acide benzoïque après rajout du TiO <sub>2</sub> . Sur l'axe des abscisses est représenté le pourcentage de TiO <sub>2</sub> , et sur l'axe des Y est reportée l'absorbance	53
Figure IV.B.1.3.c	l'absorbance en fonction de la longueur d'onde	54

### ***LISTE DES TABLEAUX***

<b><i>Partie A : Théorique</i></b>		<b><i>Chapitre I : Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)</i></b>
N°	Titre	Page
Tableau 1	les caractéristiques du dioxyde de titane	5
Tableau 2	Comparaison entre l'Anatase et le Rutile	8
Tableau 3	Fréquences des différentes bandes Raman de TiO <sub>2</sub> (Anatase et Rutile)	9
Tableau 4	Quelques preuves expérimentales sur la toxicité de dioxyde de titane	11
Tableau 5	Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques	15
<b><i>Partie B : Théorique</i></b>		<b><i>Chapitre II : Nanomatériau et adsorption</i></b>
Tableau II.2.3	Principales différences entre les deux types d'adsorption	22
<b><i>Partie B : Pratique</i></b>		<b><i>Chapitre II : Matériaux utilisés</i></b>
Tableau 6	Propriétés des poudres de dioxyde de titane commercialisées par Evonique Industries	38
<b><i>Partie B : Pratique</i></b>		<b><i>Chapitre IV : Etude de l'adsorption d'AB à la surface de TiO<sub>2</sub></i></b>
Tableau 7	Résultats de la mesure par stalagmométrie	52

# Sommaire

## ***SOMMAIRE***

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION .....1

### ***PARTIE A : THEORIQUE***

CHAPITRE I : DIOXYDE DE TITANE (TiO<sub>2</sub>)

I.1. Le Titane .....4

I.2. Le dioxyde de Titane .....4

I.3. Mode de vibrations de TiO<sub>2</sub> Rutile et Anatase en spectroscopie Raman .....8

I.4. Utilisations du dioxyde de titane et son danger .....9

I.5. les applications de TiO<sub>2</sub>.....11

CHAPITRE II : NANOMATERIAUX ET ADSORPTION

II.1. Nanomatériaux .....19

II.2. L'adsorption .....21

CHAPITRE III: LA SPECTROSCOPIE RAMAN

III.1. Introduction.....23

III.2. L'effet Raman .....23

III.3. Principe de la spectroscopie Raman .....24

III.4. Applications de la spectroscopie Raman .....25

III.5. Avantages et inconvénients de la technique .....26

## ***PARTIE A : PRATIQUE***

CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE.....	27
---------------------------------	----

### CHAPITRE II : MATERIAUX UTILISES

II.1. Dioxyde de titane .....	29
II.2. Acide benzoïque .....	36

### CHAPITRE III : SPECTRES RAMAN DE TiO<sub>2</sub> ET DE L'ACIDE BENZOIQUE

III.1. Le Spectromètre Raman .....	39
III.2. Spectres Raman de l'Anatase .....	39
III.3. les spectres Raman d'acide benzoïque .....	41

### CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ACIDE BENZOIQUE A LA SURFACE DE TiO<sub>2</sub>

Partie IV.A. Procédures expérimentale.....	43
Partie IV.B. Résultats et leurs interprétations .....	48

CONCLUSION GENERALE.....	55
--------------------------	----

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

# **Introduction générale**

## **Introduction générale :**

De nos jours, les problèmes écologiques constituent un véritable enjeu pour la société qui, paradoxalement, ne cesse d'accroître ses besoins en énergie. A l'heure actuelle, les réserves de pétrole s'amenuisent, les énergies renouvelables s'avèrent être un atout incontournable pour régler au moins une partie des problèmes actuels.

Pour sauver le monde de la crise climatique, l'homme est contraint de trouver des solutions efficaces pour continuer à s'approvisionner en énergie tout en réduisant fortement l'impact de ces dernières sur la planète, notamment en termes de pollution. Parmi toutes les solutions envisageables, il existe une énergie inépuisable et encore sous-exploitée de nos jours : l'énergie solaire. La valorisation de l'énergie solaire a été étudiée intensivement depuis le dernier siècle.

Les cellules photovoltaïques sont les constituants des panneaux solaires. C'est une énergie nouvelle et propre, ce sont leurs principaux avantages et un bon moyen contre la pollution qui est souvent la conséquence d'une production d'énergie. Ces cellules solaires sont des dispositifs qui convertissent directement l'énergie solaire en énergie électrique et sous illumination, cette énergie électrique est soit consommée soit stocké dans des batteries ou par d'autre moyens généralement thermique.

Les nanomatériaux sont définis avant tout par rapport à leur taille qui varie du nanomètre à la centaine de nanomètres [1]. En plus de leur structure et leur taille, l'intérêt qu'ils portent est la position intermédiaire entre celle de la molécule cluster et celle du cristal massif. En effet, un cluster est un agrégat de quelques atomes et le cristal massif est l'assemblage périodique d'un très grand nombre de mailles élémentaires, composés d'atomes séparés par la distance de l'ordre de l'Angstrom [2].

Les nanoparticules métalliques font l'objet de nombreuses recherches en vue de leurs applications en chimie, physique, et biologie. Elles possèdent de bonnes conductivités thermique et électrique en plus des propriétés optiques intéressantes [3].

C'est aujourd'hui un véritable enjeu économique et social se pose. On y voit l'essor des domaines de l'environnement et l'énergie. Ces nanomatériaux sont en effet des « matières

premières » pour l'ensemble des secteurs économiques qui bénéficient ou vont bénéficier de leur développement :

- On commence par l'environnement du point de vue économique majeur pour piéger les polluants et les débarrasser.
- Dans le domaine de la santé, les recherches sur ces nanomatériaux susceptibles de cibler et traiter des maladies et également la réalisation de prothèses tolérées.
- L'énergie bien sur, qui est un secteur vital, et pour améliorer le rendement des systèmes énergétiques, développer les énergies propres et faire des économies d'énergie, l'utilisation des nanomatériaux à haute fonctionnalité offre des solutions.

A propos de notre cellule solaire photovoltaïque, le choix s'est fait sur le semi-conducteur de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Il possède plusieurs avantages, on cite par exemple, facile à les fabriquer, propriétés électroniques avantageuses, et surtout le côté économique. Ces cellules peuvent être traitées avec des pigments qui jouent le rôle de sensibilisateur, pour améliorer leur rendement. Dans notre cas, nous avons choisi l'acide benzoïque (pigment organique) qui contient le groupement carbonyle par lequel il s'adsorbe à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Ce sensibilisateur permet d'absorber les photons et les transporter vers les nanoparticules de dioxyde de titane et assurer la conduction électronique pour une partie du spectre solaire qui n'était pas utilisé avant par les cellules solaires.

L'objectif de ce présent travail est de mettre en évidence l'adsorption d'acide benzoïque à la surface de  $\text{TiO}_2$ , dans le but d'étudier la cellule solaire photovoltaïque, en utilisant le semi conducteur  $\text{TiO}_2$  sensibilisée avec un pigment organique, à savoir, l'acide benzoïque.

Ce mémoire commence par cette introduction et fini par une conclusion générale. Le gros du mémoire est divisé en deux grandes parties :

La partie A, qui représente la Partie théorique ; consiste à étudier le titane puis l'oxyde de titane, ses propriétés, son utilisation et ses applications dans différents domaines. Puis nous passons en revue les nanomatériaux, l'adsorption, spectroscopie Raman, et nous terminons par poser notre problématique.

La seconde partie B, qui est la Partie pratique, est consacrée aux matériaux utilisés et leur propriétés, ensuite nous présenterons les procédures expérimentales où nous détaillerons les techniques utilisés et le mode opératoire et nous finirons cette partie par présenter nos résultats, leur interprétation et enfin la discussion.

# **Partie A : Partie théorique**

# **Chapitre I: Dioxyde de Titane**

## I. Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) :

### I. 1. Le Titane :

Le titane a été découvert en Angleterre en 1791, par William Gregor. En analysant des sables de la rivière Helford, il a détecté un nouvel élément dans un minerai connu aujourd'hui sous le nom d'Ilménite (FeTiO<sub>3</sub>). En 1795, un chimiste allemand appelé Heinrich Klaproth, à son tour identifia le même élément mais cette fois ci dans un minerai de Rutile, lui donna le nom Titane, tiré de la mythologie grecque [4].

Le titane est un élément chimique métallique de symbole Ti et de numéro atomique 22. Le titane est le 9<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur la couche terrestre, avec une teneur moyenne est de 0,44%. C'est l'un des métaux de transition qui se classe dans le tableau périodique dans le groupe 4, période 4, il se trouve à l'état solide. On le trouve dans différents minerais tels que l'Ilménite et le Rutile [5, 6]. À l'état de minerai, l'Australie, l'Afrique du Sud, Canada, Norvège et l'Ukraine, sont les pays d'où provient majoritairement le titane. 95% du titane extrait est utilisé sous forme de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) [7] (*Figures I. 1*).



***Figures I.1:*** Les deux minerais contenant le Titane, de Rutile et d'Ilménite [8-9].

### I.2. Le dioxyde de Titane

Le dioxyde de titane montre de bonnes propriétés conductrices et un indice de réfraction élevé [10]. Bon marché, il est utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie : cosmétique

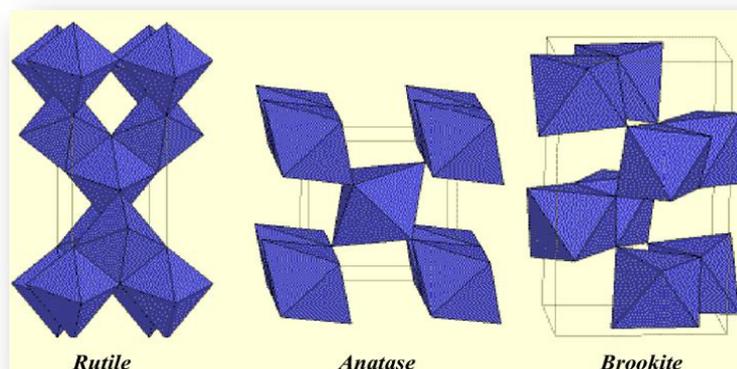
(dentifrices, crèmes solaires), pharmaceutique (enrobage des médicaments), agroalimentaire (colorant alimentaire et conservateur), automobile (peinture) etc [11].

### I.2.1. Tableau 1 : les caractéristiques du dioxyde de titane. [12]

Différentes phases	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	quadratique	quadratique	Orthorhombique
Masse molaire (g/mol)	79.890	79.890	79.890
Groupe ponctuel	4/mmm	4/mmm	mmm
Groupe spacial	P4 <sub>2</sub> /mm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
a (Å)	4.5845	3.7842	5.4558
b (Å)	4.5845	3.7842	9.1819
c (Å)	2.9533	9.5146	5.1429
Z	2	4	8
densité (g/cm <sup>3</sup> )	4,25	3,894	4,12
Indice de réfraction	2.57	2.75	2.586

### I.2.2. les différentes formes de TiO<sub>2</sub>

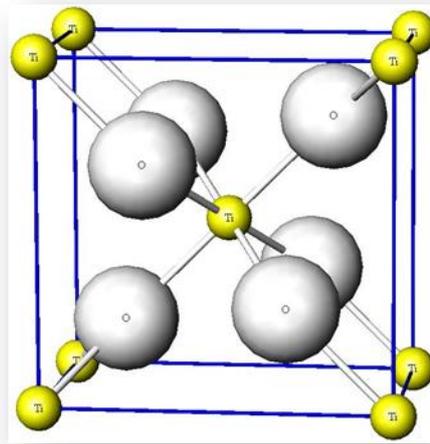
Ce matériau existe sous différents structures cristallographiques parmi elles ; le Rutile, l'Anatase et la Brookite (voir *Figure I.2.2*).



**Figure I.2.2:** Les différents polymorphes de TiO<sub>2</sub> [13].

### I.2.2.1. la structure Rutile :

En 1940, le Rutile est synthétisé et commercialisé [14]. Dans cette structure cristalline, le cation de titane Ti<sup>4+</sup> est entouré de six atomes d'oxygène O<sup>2-</sup> en coordination octaédrique et chaque anion d'oxygène O<sup>2-</sup> est entouré de trois cations de titane en coordination triangulaire. Chaque octaèdre TiO<sub>6</sub> partage deux arêtes avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes se développant selon l'axe *c*. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par la mise en commun de sommets [15]. La distance inter-ionique moyenne dans le Rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57Å pour les Liaisons Ti-Ti. Le rutile a une bande gap de 3,02 eV [16] (*Figure I.2.2.1*).

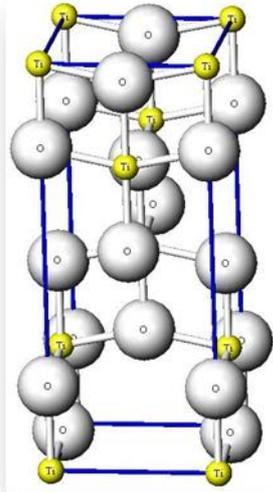


En jaune : Ti<sup>4+</sup>  
En gris : O<sup>2-</sup>

***Figure I.2.2.1: Structure cristalline du Rutile [17].***

### I.2.2.2. L'Anatase

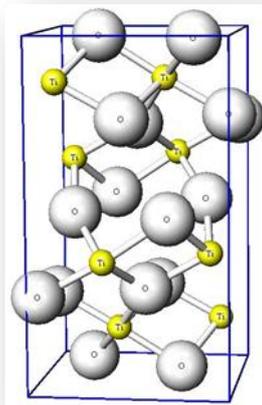
La structure de l'Anatase peut être décrite ainsi ; Les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont irréguliers, reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe *a*, en zigzag selon l'axe *c*. Les distances Ti-O sont égales à 1,917 Å en moyenne, et sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. On obtient cette phase à des températures plus basses que celle du Rutile, d'ailleurs à une certaine température de 1000°C l'Anatase se transforme en Rutile [18] (*Figure I.2.2.2*).



**Figure I.2.2.2:** Structure cristallographique de l'Anatase [19].

### I.2.2.3. la structure de la Brookite :

La Brookite fut décrite par le minéralogiste français Armand LEVY (1795-1841) en 1825 et voué au minéralogiste anglais Henry-James Brooke (1771-1857) [20]. Sa structure est complexe, la distance de la liaison Ti-O est de 1,9 Å. à une température élevée presque à 1000°C, la Brookite se transforme en Rutile (**Figure I.2.2.3**).



**Figure I.2.2.3 :** Structure cristalline de la Brookite [21].

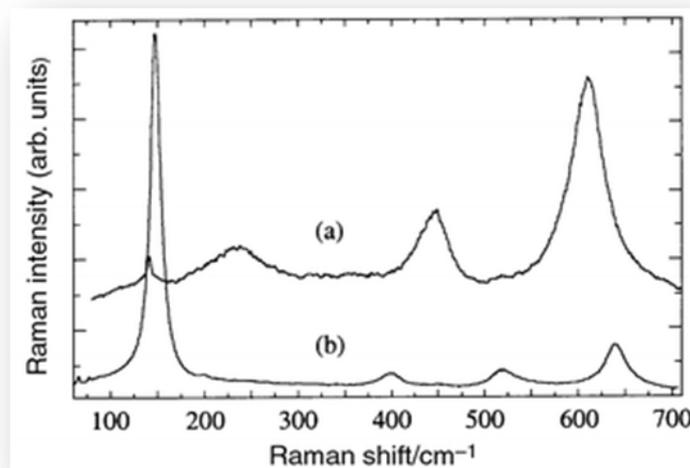
**I.2.3. Tableau 2 : Comparaison entre l'Anatase et le Rutile [22].**

Ce tableau donne les caractéristiques du Rutile et de l'Anatase dans les conditions standards à savoir une pression de 1 bar et une température de 0°C.

<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>
Stable thermodynamiquement	Métastable thermodynamiquement
Elaboré à haute température	Elaboré à basse température
$E_g = 3,0 \text{ eV}$	$E_g = 3.2 \text{ eV}$
Photoactivité faible	Photoactivité élevée
Densité = $4.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Densité = $3.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Moins actif en photocatalyse	Plus actif en photocatalyse

**I.3. Mode de vibrations de TiO<sub>2</sub> Rutile et Anatase en spectroscopie Raman :**

La **Figure I.3** représente les spectres Raman des deux formes cristalline de dioxyde de titane : Anatase et Rutile.



**Figure I.3.a :** Spectres Raman de TiO<sub>2</sub> de Rutile(a) et d'Anatase(b) [23].

Le **Tableau 3**, résume les positions des bandes caractéristiques pour ces deux structures (Anatase et Rutile), obtenues par l'analyse de la théorie.

Sachant que les modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $E_g$  sont actifs en spectroscopie Raman

Anatase		Rutile	
Vibrations	Fréquences	Vibrations	Fréquences
E <sub>g</sub>	144	/	/
E <sub>g</sub>	197	/	/
B <sub>1g</sub>	399	B <sub>1g</sub>	143
A <sub>1g</sub>	514	A <sub>1g</sub>	612
E <sub>g</sub>	639	/	/

**Figure I.3.b :** Fréquences des différentes bandes Raman de TiO<sub>2</sub> (Anatase et Rutile) [23].

## I.4. Utilisations du dioxyde de titane et son danger :

### I.4.1. Utilisations :

Le TiO<sub>2</sub> est utilisé dans différentes industries telles que : cosmétiques, peintures, encres d'imprimerie, matières plastiques, caoutchoucs, céramiques, matériaux de construction, ciments, produits pharmaceutiques, denrées alimentaires ...

### I.4.2. Dioxyde de titane comme produit toxique :

Qu'on le sache ou non, on retrouve les nanoparticules de dioxyde de titane, qui servent de pigment et d'opacifiant, dans de nombreux produits utilisés quotidiennement comme les crèmes solaires, dentifrices, colorants alimentaires et d'autres produits d'usage courant [24].

(Voir les **Figures I.4.2**).



**Figure I.4.2:** Produits utilisés à base de TiO<sub>2</sub> [25-27].

Ils peuvent être des produits toxiques, selon des chercheurs de l'Université de Lausanne du département biochimie. Les tests *in vivo* sur des souris exposées au dioxyde de titane montrent que ces nanoparticules s'accumulent au niveau de leurs cellules et font exploser la barrière de protection censée bloquer les toxines susceptibles de pénétrer le cerveau. Ces tests sont aussi conduits *in vitro* sur des cellules humaines [28]. Ce matériau pourrait provoquer des inflammations, selon les chercheurs de l'Université de Lausanne (UNIL) et le CNRS. Ils découvrent que ces nanostructures activent l'inflammasome NLRP3 et la production de dérivés réactifs de l'oxygène [24].

Le Professeur Jürg Tschopp de l'UNIL, Prix Louis-Jeantet de médecine en 2008, montre clairement une activité pro-inflammatoire du dioxyde de titane nanométrique (nano-TiO<sub>2</sub>) touchant les poumons et le péritoine, d'une façon semblable à celle de l'acide urique et de l'amiante, responsables respectivement de la goutte et de l'asbestose : "*l'amiante et le nano-TiO<sub>2</sub> sont vraiment similaires et ont la même puissance*", indique-t-il. Les personnes les plus exposées à ces nanoparticules risquent un cancer produit par l'inflammation, donc ils recommandent de l'utiliser "avec une plus grande prudence qu'il ne l'est actuellement" pour limiter son ingestion [24].

Une nouvelle étude du CEA, suggère que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, présentes dans la plupart des crèmes solaires, pourraient altérer certaines fonctions cérébrales en cas d'exposition prolongées. Ces derniers ont découvert que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, contenues dans les crèmes solaires sont capables d'altérer, voire de briser, la barrière hémato encéphalique qui protège notre cerveau [29].

**Tableau 4 :** Quelques preuves expérimentales sur la toxicité de dioxyde de titane [30].

Taille et description du nanomatériau	Preuve expérimentale de toxicité
20 nm	Détruit l'ADN ( <i>in vitro</i> , Donalson 1996)
30 nm, mélange de rutile et de silice	A produit des radicaux libres dans les cellules immunes du cerveau ( <i>in vitro</i> , Long 2006)
25 nm, 80 nm, 155 nm	Ont causé des lésions du foie et des reins de souris femelles par accumulation de TiO <sub>2</sub> ( <i>in vitro</i> , Wang 2007)

- **Quelques recommandations de l'AFSSAPS [31]:**

L'agence française de sécurité sanitaire des produits de santé recommande de ne pas utiliser de produits cosmétiques contenant du TiO<sub>2</sub> sous forme nanoparticulaire sur :

- ✓ La peau lésée ; à la suite coups de soleil par exemple, et ceci en l'absence de données d'absorption cutanée spécifiques ;
- ✓ Le visage et dans des locaux fermés lorsque ces dernières sont contenues dans des aérosols, dans l'attente de données permettant de finaliser l'évaluation du risque par voie aérienne.

## **I.5. les applications de TiO<sub>2</sub> :**

Actuellement, les nanocristallins ont une grande importance dans l'industrie et applicable dans plusieurs technologies tels que : cellules solaires, systèmes photocatalytique

### **I.5.1. Cellules solaire photovoltaïque :**

#### **I.5.1.1. Introduction :**

L'effet photovoltaïque est la conversion de la lumière en courant électrique, assuré par des matériaux appelés semi conducteur, a été découverte par Alexandre Edmond BECQUEREL en 1839.

En 1954, grâce à trois chercheurs américains Daryl CHAPLIN, Calvin FULLER et Gerald PEARSON ont pu réaliser les premières cellules à base de Silicium (rendement 5%) aux laboratoires Bell.

L'utilisation de ces cellules photovoltaïque n'été vraiment active qu'à partir de 1960 avec les premières applications militaires pour l'aérospatial (rendement 15%). Les recherches n'ont pas cessé pour améliorer les performances, mais il faudra la crise énergétique des années soixante dix pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque.

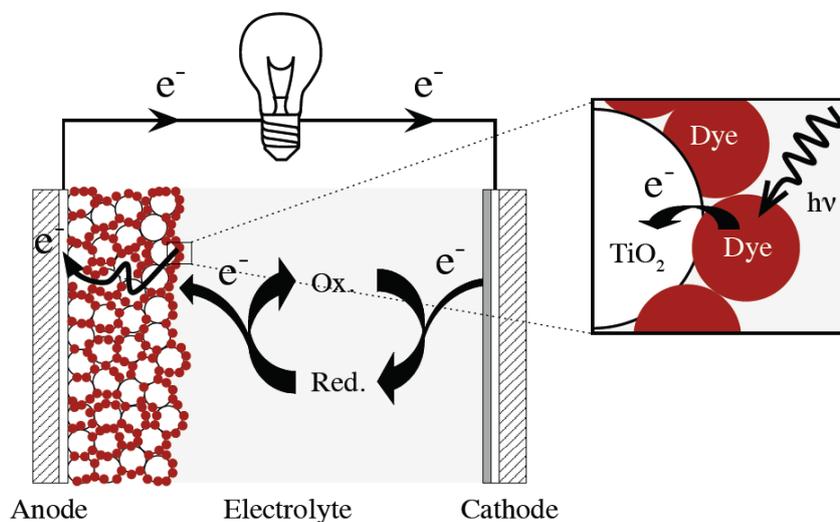
En 1991, la cellule porte le nom de son créateur, le chimiste suisse Michael GRÄTZEL, professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Lui et son équipe ont

créé un nouveau type de cellule photo-électrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, qui combine l'emploi de matériaux organiques et inorganiques. Pour cette invention, Michael GRAËTZEL a déjà remporté de nombreux prix, notamment le Millenium Technology Prize en 2010 ou le prix Balzan en 2009. Cette nouvelle technologie s'appuie sur la combinaison de deux matériaux : un colorant, et un semi-conducteur, le dioxyde de titane [32].

### I.5.1.2. Principe de fonctionnement :

Cette conversion repose sur trois principes de la physique :

En premier lieu, l'absorption énergétique de photons par la matière ; la lumière est absorbée par le pigment photosensible déposé à la surface des nanoparticules de dioxyde de titane. Ces nanocristaux baignent dans un électrolyte assurant la conduction jusqu'à l'électrode (anode).



**Figure I.5.1.2.a :** Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel [33].

En 2<sup>ème</sup> lieu, la conversion de cette énergie en mouvement de charges électriques ; Il en résulte un gradient de charge et donc une circulation d'électrons entre la zone donneuse et la Zone accepteuse d'électrons.

En 3<sup>ème</sup> lieu, c'est la collection de ces charges par un circuit électrique extérieur.

La première cellule à pigment photosensible démontrée à l'EPFL en 1991 par Michael GRAËTZEL et Brian O'Regan utilisait [34] :

Un matériau transparent et conducteur d'électricité qui est l'oxyde d'étain dopé au fluor SnO<sub>2</sub>.F dans la paroi supérieure, puis à l'intérieure de cette paroi on trouve le semi conducteur dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> dont la surface était plongée dans le pigment photosensible de

tricarboxy-ruthénium terpyridine [Ru (4,4',4''-(COOH)<sub>3</sub>-terpy) (NCS)<sub>3</sub>]. En utilisant l'électrolyte iodure/triiodure (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) baignant l'ensemble pour assurer la conduction avec la paroi inférieure de la cellule ; un circuit fermé.

Le pigment (S) adsorbé à la surface de TiO<sub>2</sub>, absorbe la lumière (Comme le montre la **Figure I.5.1.2.b**). Ce pigment photosensible devient excité (S<sup>\*</sup>), selon cette réaction :



Les électrons excités sont injectés dans la bande de conduction du semi conducteur, entraînant ainsi l'oxydation du pigment (S<sup>+</sup>) :



Les électrons injectés traversent aussi la fine couche de TiO<sub>2</sub> jusqu'à l'électrode négative, l'anode. L'électron perdu par le pigment est récupéré dans l'ion iodure :



L'iode à son tour s'oxyde en triiodure selon cette équation :

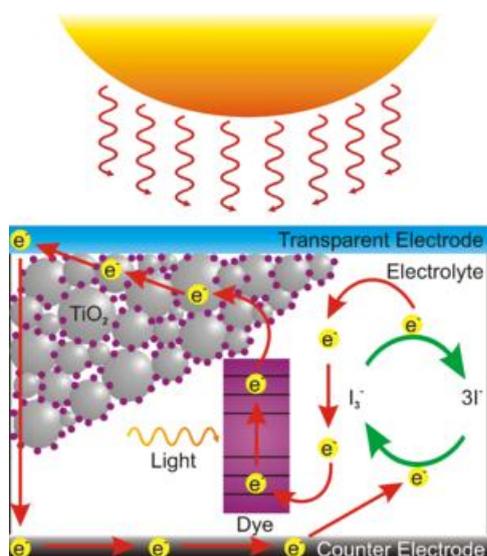


Des réactions (3) et (4) on peut déduire :

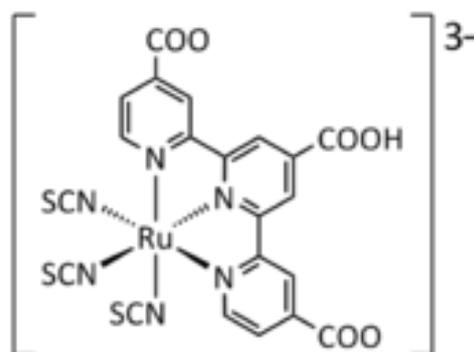


L'ion I<sub>3</sub><sup>-</sup> se réduit à une électrode positive, la cathode :





**Figure I.5.1.2.b:** Cellule Grätzel [36].



**Figure I.5.1.2.c :** Complexe de tricarboxy-ruthénium terpyridine [36].

### I.5.1.3. Quelques avantages et inconvénients de la cellule photovoltaïque :

Cette technologie présente des points forts et, toute fois, des points faibles parmi eux (**Tableau 5**) :

**Tableau I.5.1.3 :** Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques [37].

Avantages	Inconvénients
Leur source d'énergie (soleil) est gratuite et inépuisable.	La dispersion des rayonnements solaires diminue le rendement de ces cellules.
Leurs Coût de fonctionnement faibles (ni combustible, ni transport).	Rendement faible.
Panneaux souples et légers.	fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et nécessite des investissements d'un coût élevé.
Sur le plan écologique : produit fini non polluant.	Dégradation du colorant.
Elles ont une longue durée de vie (> 20ans).	/

## **I.5.2. Systèmes photocatalytiques :**

### **I.5.2.1. les semi-conducteurs du dioxyde de titane en photocatalyse :**

#### **I.5.2.1.1. Définitions de la photocatalyse :**

La photocatalyse est un processus naturel où un matériau est exposé aux rayonnements ultra violet « UV ». Ses composés organiques seront décomposés et transformés en quantité d'eau et de gaz carbonique.

On peut la définir aussi que : c'est un cas particulier de la catalyse hétérogène ; procédé d'oxydation qui permet de catalyser une réaction chimique due à l'absorption de photons pour produire des espèces électroniquement excitées [ 38].

#### **I.5.2.1.2. La photocatalyse hétérogène :**

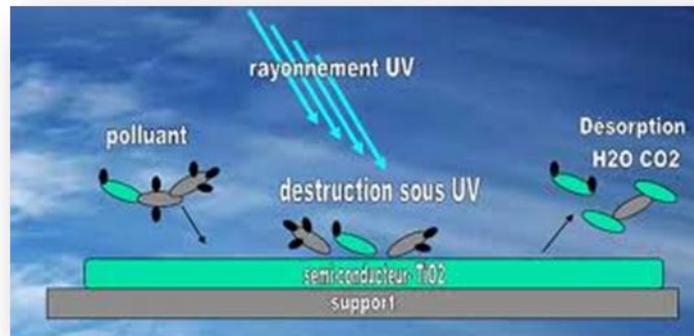
##### **I.5.2.1.2.1. Introduction :**

Après que les propriétés photocatalytiques du pigment blanc de titane qui ont été observés dans la peinture. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO<sub>2</sub>. Plusieurs recherches sur le domaine de la photocatalyse ont alors commencé, et la photocatalyse a pris un essor considérable, essentiellement dans le but de la dépollution [39].

Les critères les plus importants pour faire un bon choix d'un photocatalyseur sont la stabilité et la non toxicité.

On trouve deux formes cristallines de dioxyde de titane qui ont une activité photocatalytique ; l'Anatase et le Rutile [40]. L'Anatase a une bande interdite de 3,2 eV et le Rutile de 3,0 eV, et il a été montré que l'anatase est la forme la plus active [41].

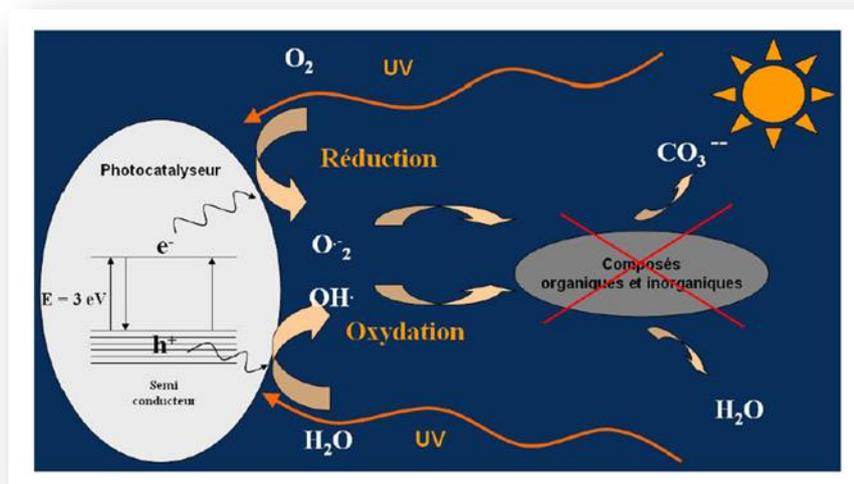
Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus adapté pour la photocatalyse, grâce à sa stabilité photochimique, sa non corrosion et aussi à son faible cout de production pour la réduction de la (Figure I.5.2.1.2.1.a).



**Figure I.5.2.1.2.1.a :** Destruction des polluants sous l'effet d'UV [42].

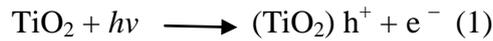
Cette figure nous résume la dépollution à 3 étapes : Adsorption, réaction de surface et enfin la désorption.

Le schéma suivant (Figure I.5.2.1.2.1.b) englobe l'ensemble des processus du phénomène photocatalytique.



**Figure I.5.2.1.2.1.b :** Processus physico-chimique du phénomène photocatalytique [43].

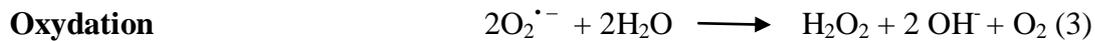
Ce processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur, dans notre cas le c'est le TiO<sub>2</sub>, par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm, et la formation de paire électron-trou.



Un électron passe de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) en créant, un site d'oxydation (un trou  $h^+$ ), et un site de réduction (un électron  $e^-$ ) [44]. Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction réduisent l'oxygène « O<sub>2</sub> » en formant des radicaux libres de superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, selon cette réaction :



Puis, le radical superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, peut réagir avec l'eau (H<sub>2</sub>O) pour donner OH<sup>•</sup>, OH<sup>-</sup> et O<sub>2</sub> comme le montre la réaction suivante ;



La photocalyse de l'eau oxygénée produit dans la réaction d'oxydation citée plus haut donne le radical hydroxyle libre OH<sup>•</sup> ;



Les trous positifs ( $h^+$ ), réagissent avec l'H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup> adsorbés pour donner un radical OH<sup>•</sup> (**Equation 6**) On peut avoir aussi une réaction directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface selon ces réactions;



Juste à la fin de ce processus, les radicaux hydroxyles oxydent la liaison C-H pour donner le groupement carboxylique et à son tour va se décomposer et former le dioxyde de carbone (**voir réaction suivante**).



Ensuite les radicaux formés participent également à la dégradation des polluants (RX) pour donner de l'eau selon ces réactions ;



Tels que R et R' sont des alkyles [45].

# Chapitre II: Nanomatériaux et Adsorption

## II.1. Nanomatériaux :

L'utilisation des nanomatériaux connaît un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières. Le domaine des nanoparticules et nanomatériaux représente un domaine de la recherche scientifique et technique en pleine expansion. Tous les matériaux peuvent être fabriqués sous formes nanomatériaux : métaux, céramiques, oxydes, etc....

### II.1.1. Définitions :

Les termes nanomatériaux, nanocristaux, nanoparticules, et d'autres désignent tous des objets de taille nanométrique. Leur principale caractéristique est d'être composé d'un nombre très réduit d'atomes, de quelques centaines à quelques milliers seulement [46].

Les matériaux nanostructurés sont composés de nano-objets, c'est-à-dire de particules ou structures dont la taille se mesure en nanomètres. Leur applications sont extrêmement diverses ; ils servent à créer des filtres antipollution, des composés électroniques plus fiables et plus rapides, des nanomachines ... [47].

### II.1.2. Classification des nanomatériaux : (AFSSET, 2006)

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation :

- **Matériau de dimension 0** : sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme les cristaux colloïdaux en l'optique.
- **Matériau de dimension 1** : matériaux sous forme nanotubes (forme plutôt linéaire)
- **Matériau de dimension 2** : matériaux sous forme de couches minces, comme les dépôts d'agrégats (les nanoparticules sont déposées à deux dimensions)
- **Matériau de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés (les nanoparticules sont en volume) [48].

### **II.1.3. Propriétés des nanomatériaux :**

Les nanomatériaux ont des propriétés dépendant de leur taille, leur forme, et leur composition. A ce titre, il est intéressant d'étudier quelques propriétés de ces nanomatériaux.

#### **II.1.3.1. Dureté et ductilité :**

Plus la taille des particules constituant un matériau diminuent, plus la résistance ou dureté du matériau augmente.

Une autre propriété affectée par la taille des grains est la ductilité, caractéristique qui exprime la difficulté à briser le matériau sous le choc. D'une manière générale, plus un matériau est dur, moins il est ductile.

En réduisant la taille des particules, on agit directement sur les liens atomiques du matériau qui sont responsables de sa dureté. Pour ce qui concerne la ductilité, certains chercheurs pensent que grâce à leurs tailles réduites, les nanoparticules glisseraient mieux entre elles lorsque le matériau subit un choc, ce qui aiderait à encaisser (amortir) le choc [49].

#### **II.1.3.2. Propriétés optiques :**

Les propriétés optiques des nanoparticules sont très fortement modifiées par rapport à celle des matériaux massifs leur correspondant. Le mouvement électronique modifie les réponses optiques linéaires et non linéaires avec l'apparition de résonances qui sont dues à des oscillations collectives des électrons de conduction créent par une onde électromagnétique. La fréquence de la résonance dépend de plusieurs facteurs tels que : la taille, l'état de surface, les liaisons chimiques ...[50].

## II.2.L'adsorption :

### II.2.1. Définition :

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [51].

L'adsorption est définie aussi comme étant l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et des surfaces solides. Elle peut se produire sur différents composés tels que : Charbon actif, argiles, oxydes ( $\text{TiO}_2$ )... Le solide est appelé adsorbant, la substance qui s'adsorbe est appelée adsorbat [52].

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est appelée la désorption [53].

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant et les énergies mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption ; la physisorption et la chimisorption.

### II.2.2. L'adsorption physique « Physisorption » :

L'adsorption physique met en jeu des forces de liaison faibles de type Van Der Waals ou des forces électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules de l'adsorbat.

La physisorption :

- S'accompagne de faible chaleur d'adsorption.
- Est réversible, ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption.
- Est caractérisée par le fait que les molécules d'adsorbat peuvent se fixer sur toute la surface de l'adsorbant et ne se limite pas à des sites particuliers [54].

### II.2.3. L'adsorption chimique « Chimisorption » :

La chimisorption est le résultat de l'établissement de liaisons de type ioniques entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome est fixé à une distance très rapprochée à la surface de l'adsorbant. Cette adsorption met en jeu une énergie élevée et le phénomène est irréversible [52].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	< 10 Kcal/mol	> 10 Kcal/mol
Température du processus	Favorisée à basse température	Favorisée à grande température
Désorption	facile	difficile

**Tableau II.2.3:** Principales différences entre les deux types d'adsorption.

### II.2.4. Facteurs influents sur l'adsorption :

Il y a plusieurs facteurs susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption en phase liquide, parmi eux :

#### II.2.4.1. l'adsorbant :

- ✓ La nature des groupements fonctionnels existant à sa surface [55].
- ✓ La distribution de la taille des pores, et la porosité en général.

#### II.2.4.2. L'adsorbat :

- ✓ Sa polarité.
- ✓ Sa solubilité [56].

#### II.2.4.2. les conditions opératoires :

- ✓ La concentration en adsorbant et adsorbat.
- ✓ La température.
- ✓ Le temps de contact adsorbat-adsorbant.

# Chapitre III: Spectroscopie Raman

### III.1. Introduction :

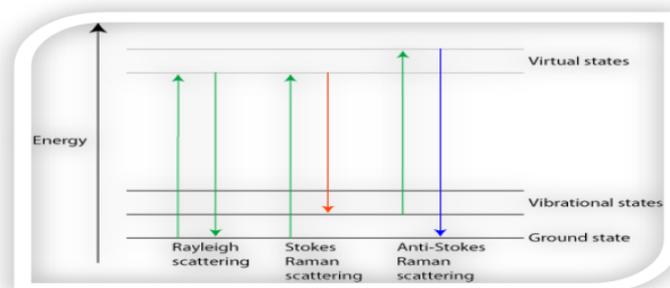
La diffusion inélastique de la lumière a été prédite sur des bases théoriques par Brillouin en 1922 et Smekal en 1923. En 1928 elle a été observée expérimentalement par les physiciens Chandrasekhar Venkata Raman en Inde et par Landsberg et Mandelstam en URSS indépendamment l'un de l'autre.

Raman a été le premier à s'intéresser à l'interaction de la lumière avec les modes vibration des molécules constituant un matériau. Depuis, la diffusion des photons avec un changement de longueur d'onde est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, cette technique était devenue la principale méthode non-destructive d'analyse chimique. [57]

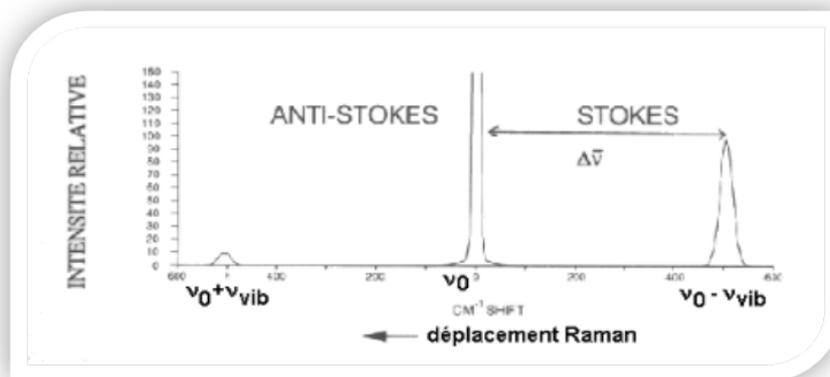
### III.2. L'effet Raman :

Lorsque un matériau est bombardé par un rayonnement, les photons sont diffusés soit élastiquement (le photon diffusé est de même fréquence et de longueur d'onde que le photon incident) on parle alors de la diffusion Rayleigh, soit cette émission contient des photons de fréquences différentes, et qui représente un phonème assez peu probable (1 photon sur 1 million). Ce processus d'échange d'énergie entre les molécules diffusantes et la lumière incidente est appelé *effet Raman* (diffusion inélastique). [58]

L'effet Raman contient ce qu'on appelle décalage *Stokes*. C'est la diffusion de photons par une molécule en cédant une partie de son énergie, cette dernière sert à exciter un mode vibrationnel de la molécule diffusante. L'énergie cédée à la molécule est ensuite dissipée par interaction avec les molécules voisines. Par contre, le décalage *anti-Stokes* concerne l'augmentation de fréquence de photon incident [59].



**Figure III.2.a :** Diagramme de l'énergie de vibration des molécules [60].

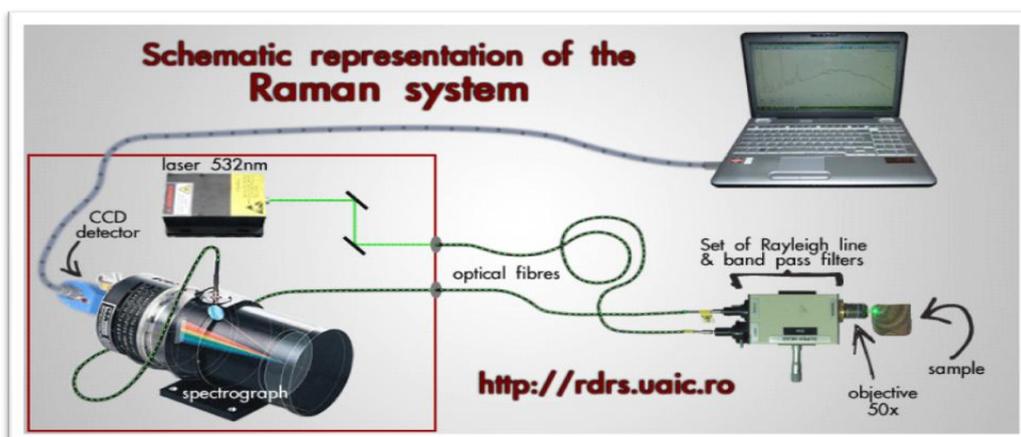


**Figure III.2.b :** Effet Raman [61].

### III.3. Principe de la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non- destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire. Elle est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique.

Une source lumineuse de type laser et de fréquence connue menée par une fibre optique jusqu'à l'échantillon provoquant son excitation. Puisque le processus Raman est peu intense on a recourt au des sources Lasers qui sont très intenses. Une autre fibre optique est utilisée pour récupérer la lumière diffusée, puis focalisée par une lentille sur le détecteur de type CCD qui nous fournit des informations sur l'échantillon, qui vont être traité par ordinateur [62].



**Figure III.3 :** Schéma de principe d'un spectromètre Raman [63].

### **III.4. Applications de la spectroscopie Raman :**

La spectroscopie Raman comprend plusieurs domaines d'applications tels que :

#### **III.4.1. Analyse de surfaces homogènes**

- Détermination d'un revêtement
- Catalyseurs
- Films minces

#### **III.4.2. Industrie des polymères**

- Fluorescence
- Analyse des textiles non tissés
- Étude de fibres enrobées

#### **III.4.3. Industrie du verre**

- Cristallisation dans une bulle
- Produits de démixtion

#### **III.4.4. Industrie électronique**

- Pollution sur un microcircuit
- Pollution sur un contact
- Défaut à la surface d'un semi-conducteur [64]

### **III.5. Avantages et inconvénients de la technique :**

#### **III.5.1. Avantage :**

- Méthode non-destructive
- Peut être utilisée sur des échantillons dans divers états physique de la matière
- L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée

#### **III.5.2. les inconvénients :**

- Phénomène de fluorescence
- La décomposition des échantillons par échauffement [65].

# **Partie B : Partie pratique**

# Chapitre I : Problématique

## Problématique

La technologie photovoltaïque des cellules solaires est en plein essor ; de nombreuses variantes sont proposées, étudiées puis expérimentées. Plusieurs brevets sont déposés annuellement au sujet des cellules photovoltaïques.

Economiquement, le marché des modules photovoltaïque a du mal à décoller, ceci est dû au prix élevé de leur production et de leur faible rendement, les industries se trouvent ainsi dans une situation difficile. Pour améliorer cette production et l'aider à arriver à une maturité, il va falloir innover des procédés simplifiés, des cellules moins coûteuses avec un rendement plus élevé.

Les panneaux solaires qui transforment l'énergie solaire en électricité sont utilisés préférentiellement pour alimenter des sites isolés difficiles à connecter aux réseaux d'électricité ; on cite l'exemple des régions montagneuses ou désertiques. On note bien que l'énergie fournie par ces modules est proportionnelle à l'ensoleillement.

Ça fait une année, que M Koichi Nakajima professeur à l'université de Kyoto au Japon, a commencé sa recherche et s'intéresse aux cellules solaires sensibilisées par les pigments – pour améliorer leur rendement. Vu que ces pigments sont chers, il nous a proposé de prendre l'acide benzoïque comme un équivalent des pigments utilisés dans les cellules solaires sensibilisées.

Au lieu d'étudier directement la cellule solaire  $\text{TiO}_2$  qui est à base d'un semi-conducteur de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , nous avons décidé d'étudier des surfaces de films de  $\text{TiO}_2$  ou carrément des poudres à base de ce matériau. Ce dernier possède une structure atomique qui autorise des transitions énergétiques d'électrons et facilite la circulation des charges électriques (voir *Chapitre I, partie A*).

Aussi, comme dit plus haut, pour améliorer le rendement de la cellule nous avons utilisé un pigment organique « dye » qui est l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  au lieu d'utiliser le Ruthenium (Ru) qui est commercialisé par la société *Solarix* et qui est extrêmement cher [66],

vu que nous sommes uniquement intéressés par l'adsorption du groupement carbonyle de l'acide benzoïque à la surface du TiO<sub>2</sub>.

Un autre collaborateur Nakajima étudie les liaisons entre le TiO<sub>2</sub> et l'acide benzoïque par le biais de la spectroscopie IR. Leurs résultats ne sont pas concluants vu l'extrême difficulté expérimentale qu'il rencontre.

Quelques chercheurs pensent que l'AB peut réagir avec Ti-OH qui se trouve à la surface du cristal TiO<sub>2</sub> par une réaction de deshydratation, comme suit :



Nous allons aborder ce problème en l'examinant de différentes techniques :

- **Immersion du film dans une solution d'acide benzoïque :**

L'adsorption d'AB à la surface de dépôts (films) de nanoparticules (voir *Chapitre III : partie pratique*) élaborés à Milan par M. Francesco. Après les traitements avec l'AB nous caractériserons nos films par la spectroscopie Raman. Nous étudierons l'influence de la température et du temps.

- **La stalagmométrie :**

La seconde méthode fait appel à une autre technique de caractérisation appelée « la stalagmométrie ». Cette dernière permet de calculer la tension superficielle et donc de remonter à la concentration d'acide benzoïque qui a été absorbé (même on peut remonter au nombre de particules adsorbées à la surface de TiO<sub>2</sub>).

La partie expérimentale nous permettra de répondre aux questions suivantes :

Y'a t'il vraiment une adsorption à la surface du semi conducteur ?

Ces deux méthodes de caractérisation suffisent-elles pour l'obtention des résultats concluants ?

Dans le cas de l'adsorption, quelles sont les groupements adsorbés ?

Quelles sont les paramètres importants pour réussir notre manipulation ?

Est-ce une adsorption physique ou chimique que subit l'AB ?

# **Chapitre II : Matériaux utilisés**

## II. Matériaux utilisés :

### II.1. Dioxyde de titane :

Les deux séries de films de dioxyde de titane utilisés dans notre travail, ont été synthétisé par M. Francesco de l'université de Milan par la méthode Sol-Gel. Dans cette partie, nous allons présenter la méthode d'élaboration de TiO<sub>2</sub>. La poudre de TiO<sub>2</sub> nous a été envoyé par Nakajima de l'université de Kyoto du Japon.

#### II.1.1. Synthèse du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) :

##### II.1.1.1. Procédé Sol-Gel :

Dans cette partie nous allons donner un bref aperçu sur la méthode Sol-Gel ainsi que la méthode spécifique pour l'élaboration des matériaux que nous avons utilisé.

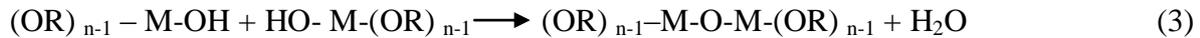
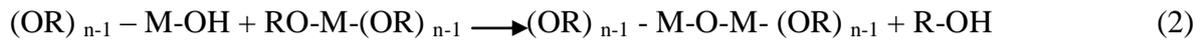
Le procédé Sol-Gel est une méthode d'élaboration des oxydes utilisant les deux intermédiaires réactionnels, à savoir Sol et le Gel. Les précurseurs utilisés pour synthétiser ces matériaux sont soit organométalliques, soit inorganiques. Pour ce procédé Sol-Gel, les précurseurs qu'on utilise le plus souvent sont les alcooxydes métalliques de formule générale M(OR)<sub>n</sub>, où M est un métal de valence n et R est une chaîne alkyle de type (-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>).

Les deux mécanismes réactionnels de ce procédé sont l'hydrolyse et la condensation [67]:

- **L'hydrolyse** : est une substitution nucléophile d'un ligand -OH par à un ligand -OR. Elle conduit à la consommation d'eau et la formation d'alcool et cela crée la fonctionnalité du précurseur, selon cette réaction :



- **La condensation** : les groupements hydroxyles -OH produits au cours de l'hydrolyse sont de bon nucléophile et entraîne de pont M-O-M :



### II.1.1.2. Préparation des dépôts TiO<sub>2</sub> par voie Sol-Gel :

Pour la préparation de ces dépôts, Francesco a utilisé la méthode de Pécini [68] : la première étape pour la préparation de la pâte est de synthétiser un *sol* de titane à base de polyester à l'aide d'un précurseur d'un rapport de 01:06:24 [Ti (iOPr)<sub>4</sub> : Acide acétique: l'éthylène glycol].

La solution conduisant aux dépôts de ces films TiO<sub>2</sub> a été préparé à l'aide d'un précurseur de l'isopropoxyde de titane Ti (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> et en chauffant l'éthylène glycol à une température de 60°C à fin de diluer le composé précédant, de l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH est ajouté et la température a augmenté à 90°C pour stabiliser l'isopropoxyde en le complexant et l'obtention d'une solution homogène. La pâte a été préparée d'un mélange du sol et la poudre de TiO<sub>2</sub> (P25, Degussa) dans un mortier de broyeur pendant 1h. Lorsqu'une lame de verre (substrat de Ti) soigneusement lavée et séchée les couches de dioxyde de titane ont été immergées dans la solution d'éthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux [69].

Rappelons que Le rapport molaire entre TiO<sub>2</sub> poudre et Ti (iOPr)<sub>4</sub> de la pâte formée était de 7:1. Les couches ont été frittées à 450°C pendant 1h.

Rajoutons aussi, à la fin que la pâte de Francesco diffère de celle décrite dans l'article du fait qu'il a substitué l'acide citrique avec de l'acide acétique en concentration molaire triple ce qui a éliminé la formation de réseaux polymère.

La surface des couches minces a été vérifié par microscopie à force atomique (*Figures II.1.1.2.a, b*).



**Figure II.1.1.2.a :** Dépôts des nanoparticules de  $TiO_2$  de la 1<sup>ère</sup> série.

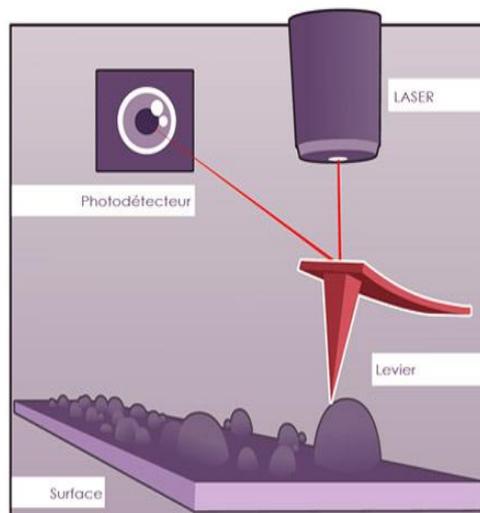


**Figure II.1.1.2.b :** Dépôts de  $TiO_2$  de la 2<sup>ème</sup> série.

### II.1.2. Microscope à force atomique (AFM):

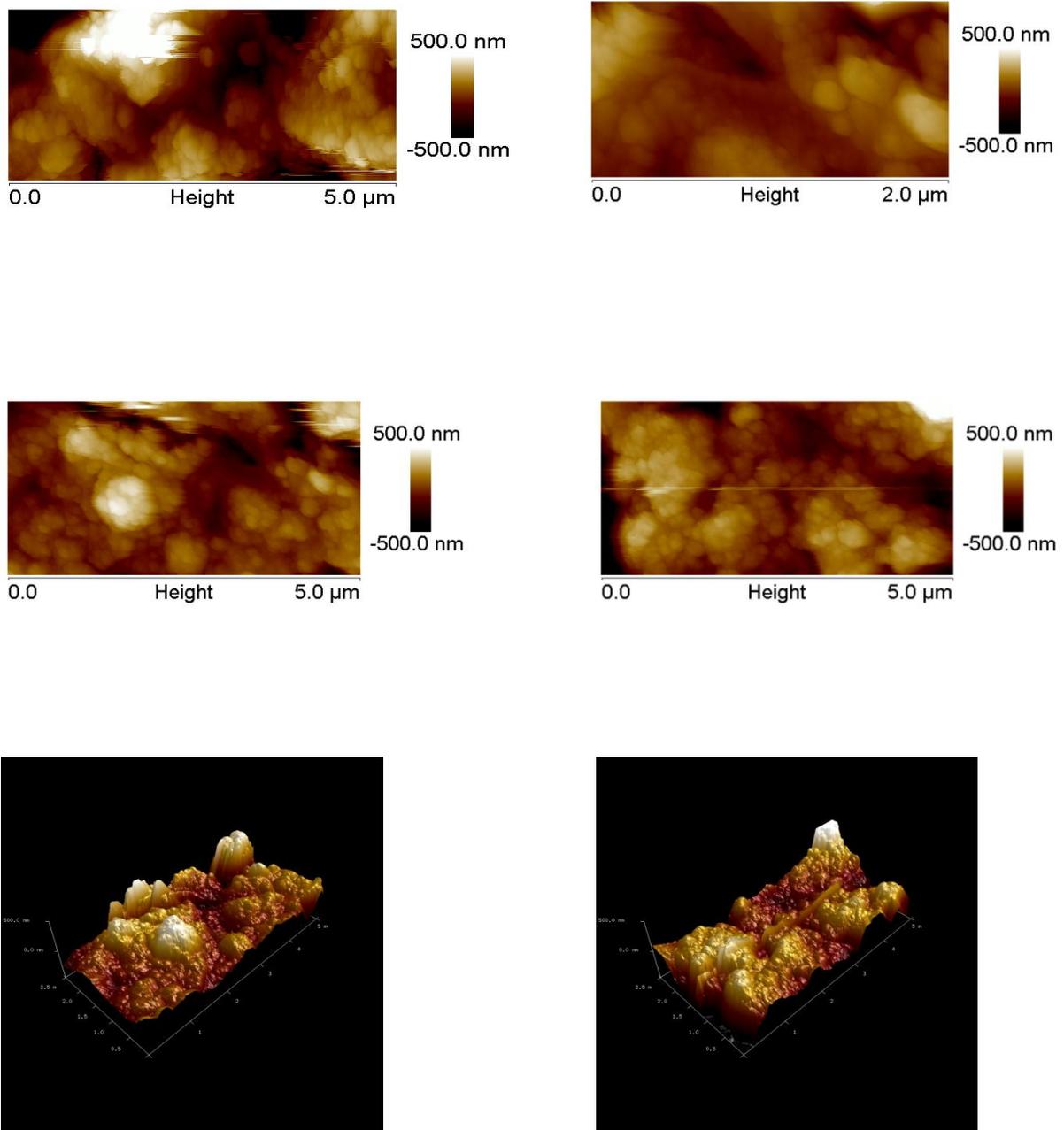
Cette technique est à base d'un microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface de l'échantillon. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

La résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est peut aller jusqu'à l'ordre de quelque Angström [70] (*Figure II.1.2.a*).



*Figure II.1.2 .a: Principe de l'AFM (Atomic Force Microscope) [70].*

Les images de nos échantillons prises avec la spectroscopie Microscopique à force Atomique (AFM) nous permettent de voir l'état de la surface à très petite échelle (fraction de micromètre). Nous pouvons voir la structure des films de la première série (voire les *Figures II.1.2.b*).



**Figure II.1.2.b** : Morphologies obtenues par microscope à force atomique d'Anatase de la première série d'échantillons.

L'analyse microscopique de ces films (AFM) montre qu'ils sont composés de petites particules de taille nanométrique et s'agglomèrent en de plus grands agrégats (voir **Figure II.1.2.b**).

La première et la deuxième série diffèrent uniquement par la taille des particules qui les forment. Dans le 1<sup>er</sup> cas les particules sont de diamètre d'une dizaine de nanomètres, alors que dans la 2<sup>ème</sup> série, elles sont de plus grande de taille allant même jusqu'à quelques micromètres. Malheureusement, nous n'avons pas pu récupérer les photos AFM des enchanions de la seconde série. Cette structure donne aux films une grande surface spécifique, condition requise pour les cellules solaires sensibilisées par un colorant.

### II.1.3. Nanoparticules commerciales :

Cet échantillon d'Anatase est une poudre blanche de nanoparticules commercialisée par la société **Evonique Industries** sous la référence **AEROXIDE®**, **TiO<sub>2</sub> P 90**. Cette poudre est constituée de nanoparticules de diamètre moyen de 15 nm (**Figure II.1.3.a et Tableau II.1.3.b**).



**Figure II.1.3.a** : Poudre commercialisée (P90) de dioxyde de titane.

**Tableau II.1.3.b** : Propriétés des poudres de dioxyde de titane commercialisées par Evonique Industries  
(Tableau 6).

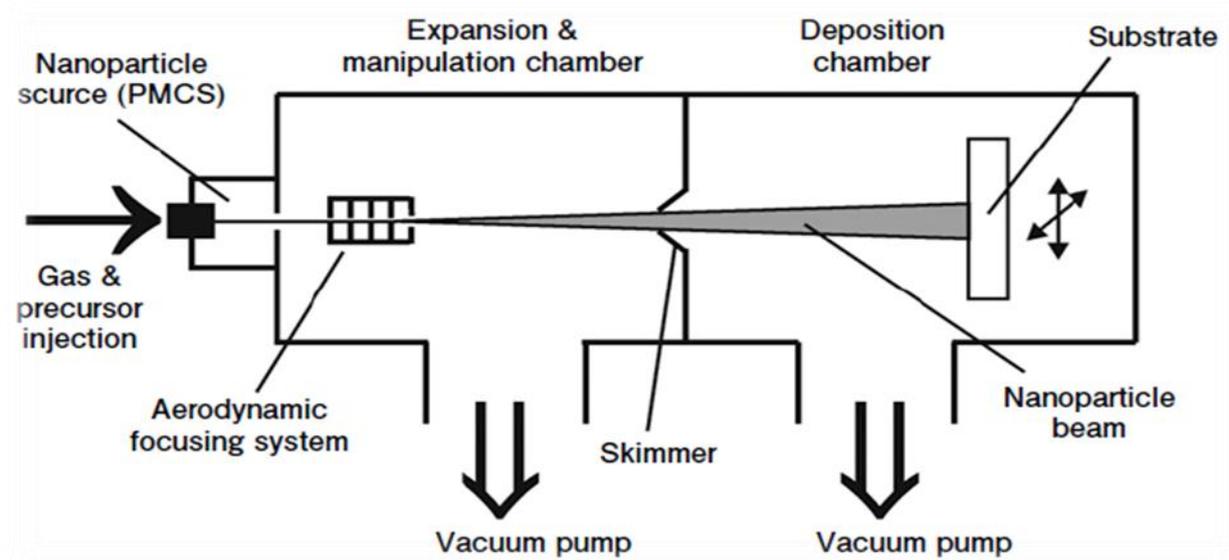
AEROXIDE® and AEROPERL® for photocatalytic effects				
Properties (test methods)	Unit	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P25 (powder)	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P90 (powder)	VP AEROPERL® P25/20 (granulated)
Specific surface area (BET)	m <sup>2</sup> /g	50 ± 15	90 ± 20	-
pH in 4% dispersion		3.5 - 4.5	3.2 - 4.5	3.0 - 4.5
Average primary particle size	nm	21	approx. 14	approx. 20
Tamped density* acc. to DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983	g/l	approx. 130	approx. 120	approx. 700
Moisture* 2 h at 105°C	wt.%	≤ 1.5	≤ 4.0	≤ 2.5
Ignition loss 2 h at 1,000°C, based on material dried for 2 h at 105°C	wt.%	≤ 2.0	≤ 3.0	≤ 2.0
TiO <sub>2</sub> content based on ignited material	wt.%	≤ 99.5	≤ 99.5	≥ 99.5

#### II.1.4. Dépôts par agrégat :

Ces dépôts d'agrégats de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont effectués par M<sup>lle</sup> Francesca du laboratoire LGM (Université de Milan, Italie), elle a utilisé le procédé PMCS pour **Pulsed Microplasma Cluster Source**, Figure II.1.4.a. L'avantage de cette technique est qu'elle permet le dépôt de nanoparticules les unes sur les autres, issues d'un jet de nanoparticules dans une chambre à vide. Cette méthode donne l'avantage de pouvoir contrôler la taille et l'énergie cinétiques des nanoparticules déposée.

A l'intérieur de la source PMCS, une décharge électrique sous haute pression pulvérise du Ti dans une atmosphère d'hélium avec quelques traces d'oxygène. Ceci permet de créer des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> après que les atomes de Ti et d'oxygène se recombinent. Ces agrégats sont alors focalisés par un focaliseur aérodynamique puis passent par un *skymer* pour qu'ils soient collectés après sur un substrat.

Nous avons deux échantillons déposés de cette manière Touf<sub>1</sub> et Touf<sub>2</sub>. Nous avons décidé de les utiliser une fois que nous maîtrisons bien la mise en évidence de l'adsorption de l'AB sur le TiO<sub>2</sub>. Mais malheureusement le spectromètre Raman est tombé en panne avant que nous ayons pu les utiliser.

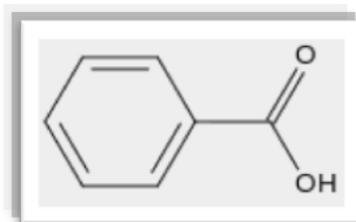


**Figure II.1.4:** Principe de base de dépôt d'agrégats par PMCS.

Nous les gardons bien scellés et nous projetons de les utiliser dès que le spectromètre sera réparé. L'avantage d'utiliser ces échantillons produits par la PMCS est qu'ils sont extrêmement aérés (très poreux) ce qui leur donne une surface spécifique immense donc peuvent adsorbés beaucoup plus qu'un filme standards de  $\text{TiO}_2$ .

## II.2. Acide benzoïque :

L'acide benzoïque (AB) est de formule chimique  $\text{C}_7\text{H}_7\text{CO}_2$ , un hydrocarbure dérivé du benzène. Il est un solide blanc, d'aspect soyeux, de masse molaire de 122 g/mol. Il est référencié internationalement sous le code E210 [71]. C'est l'acide le plus simple à base du Benzène. L'AB est composé d'un cycle aromatique qui est le benzène auquel on rattache un groupement fonctionnel  $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  (voire *Figure II.2.a*) [72].



**Figure II.2.a :** Formule développée d'acide benzoïque [73].

Il est utilisé comme conservateur alimentaire et on le trouve dans la nature dans certaines plantes, on cite l'exemple d'acide benzoïque qui peut être extrait de la plante *Benjoin* qu'on trouve dans la résine en Malaisie : le *Styrax benzoin* comme la montre *Figure II.2.1.b* [74].



*Figure II.2.b* : la plante « *Styrax benzoin* » [75].

### II.2.1. Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau :

Nous comptons faire des solutions d'AB avec de l'eau dans lesquelles nous mettons nos échantillons. Pour réaliser des solutions homogènes nous devons être sûr que l'AB est bien dissout et totalement dans l'eau distillée. Alors, nous nous proposons de discuter la solubilité de cet acide dans la partie qui suit.

#### II.2.1.1. Définition de la solubilité :

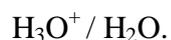
La solubilité  $S$  d'une substance dans l'eau à une température  $T$  est la masse maximale de substance qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau à cette température, elle s'exprime en g/l [76].

#### II.2.1.2. Equation de la réaction d'acide benzoïque avec l'eau [77]:

C'est une réaction acido-basique, dans le but de transférer des ions  $H^+$  entre un acide et une base. Deux couples acide/base entrent en jeu :



et



La réaction s'écrit donc comme suit :



Lors de nos expérimentations nous avons eu à faire attention aux problèmes liés à la solubilité de l'AB, ce côté sera abordé dans la partie expérimentale (voir *Chapitre VI de la partie B pratique*).

### II.2.1.3. L'acide Benzoïque et les cellules solaires

Comme nous l'avons dit plus haut dans la partie problématique, nous nous intéressons plutôt au groupement fonctionnel carbonyle (C=O) et hydroxyle (O-H). Ces deux groupements sont ceux qui pourraient être adsorbés à la surface du TiO<sub>2</sub> dans le cas où cette dernière est possible.

L'AB peut être vu, alors, comme l'analogue de pigment le plus simple et le moins cher, donc le plus adapté à nos expérimentations.

## **Chapitre III : Spectres Raman de TiO<sub>2</sub> et d'acide benzoïque**

### III.1. Le Spectromètre Raman :

Nous avons utilisé le spectromètre de marque *Avantes* disponible à notre département pour l'acquisition de nos spectres. Pour chaque échantillon, nous avons fait une série d'acquisition pour améliorer la statistique (nombre de spectres), chaque spectre est acquis pendant un certain temps d'intégration ( $t_{int}$ ). Dans les spectres reconstitué par le logiciel, *AvaSoft Raman 7.3*, associé à notre spectromètre, l'axe des  $x$  représente le décalage Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'axe  $y$  l'intensité du signal qui est proportionnel au nombre de photon collectés pour chaque décalage spectral. Nos spectres sont acquis pour des décalages allant de  $100 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . En guise de source de lumière, le spectromètre utilise un Laser de longueur d'onde de 532 nm et de 100 mW de puissance.

### III.2. Spectres Raman de l'Anatase :

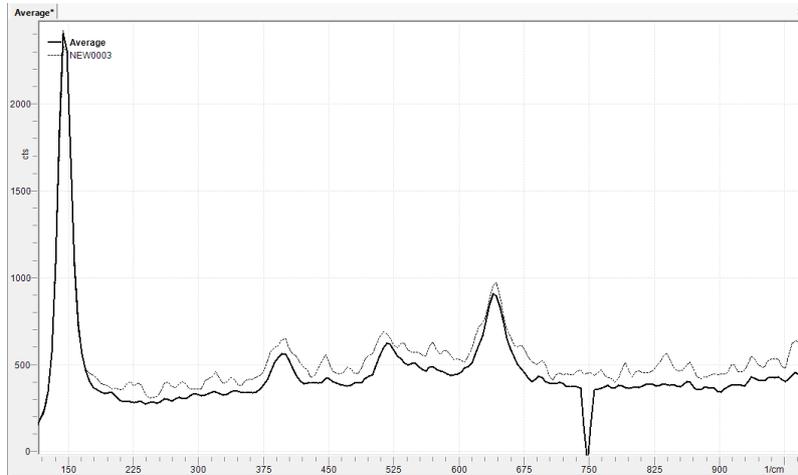
#### III.2.1. Films cristallin de l'Anatase :

##### III.2.1.1. Spectres Raman la première Série :

Ces spectres sont obtenus en utilisant les logiciel *AvaSoft Raman 7.3* et *Panorama* de la société *LabCognition*. La méthode standard et habituelle est d'utiliser le logiciel *AvaSoft*, on règle les conditions d'acquisition (temps d'acquisition et le nombre de spectre à moyenner) puis on enregistre le bruit de fond (le laser OFF) qu'on soustrait alors automatiquement pour chaque acquisition du signal (Laser ON). Comme ça, nous aurons le bruit déduit automatiquement de nos spectres, car rappelons le, le signal Raman est très faible, donc souvent il peut être noyé dans le bruit de fond.

Cette méthode a un inconvénient majeur qui est du au fait que le bruit de fond peu varier grandement en fonction du temps, même d'un spectre à un autre nous avons observé des variations. Alors, nous avons décidé d'enregistre à chaque fois le bruit de fond (laser OFF) puis on allume le laser (Laser ON) et on acquiert le spectre. Puis avec le logiciel *Panorama* on fait la différence des deux spectres pour obtenir un spectre qui se rapproche le plus du signal réel du à la diffusion Raman. C'est cette démarche que nous avons suivis pour tous les spectres que nous avons acquis. Pour cet échantillon, TiO<sub>2</sub> Série I, nous avons fait des séries de 10 spectres avec un temps d'intégration de 2000 ms par chacun. La *Figure III.2.1.1*

montre un spectre typique (en pointillés) et la moyenne obtenue sur 10 spectres (en trait continu) de cet échantillon. On voit clairement comment nous gagnons en qualité du spectre après avoir moyenné. Dans ce qui suit, nous désignerons par spectre la moyenne des spectres individuels.

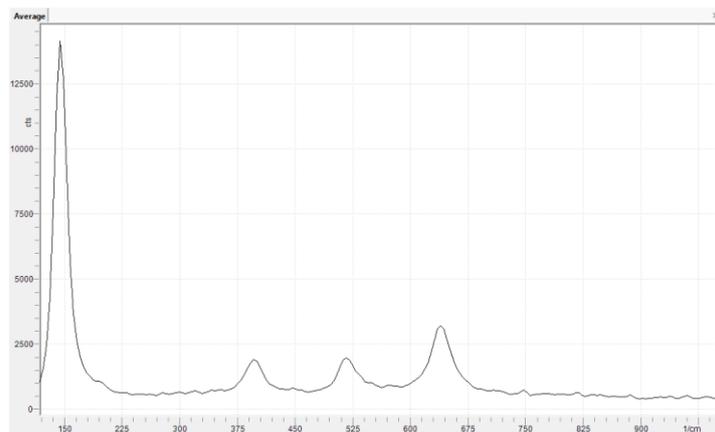


**Figure III.2.1.1:** Spectres individuel (en pointillés) et moyen (en continu, sur 10 spectres individuels) obtenu à partir de l'échantillon de la série I.

Ce spectre correspond parfaitement au spectre que nous avons mentionné dans la partie théorique. En effet nous pouvons identifier facilement les quatre bandes vibrationnelles typique de l'anatase à savoir celles à 144, 398, 517 et 641  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.2.1.2. Spectre Raman de la deuxième série :

De même pour cette seconde famille de dépôts, nous avons identifié clairement la phase cristalline Anatase de TiO<sub>2</sub> grâce à ses quatre bandes vibrationnelles caractéristiques qui sont 144, 398, 517 et 641  $\text{cm}^{-1}$  et bien sûr, nous retrouvons aussi les intensités relatives des bandes entre elles (**Figure III.2.1.2** ci dessus).

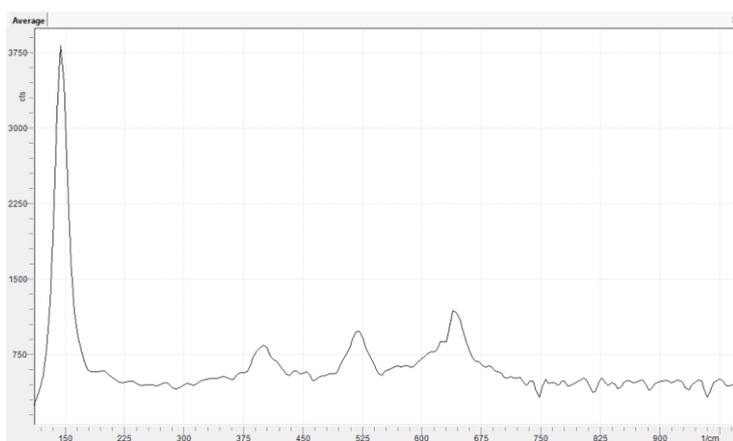


**Figure III.2.1.2:** Spectre Raman de l'échantillon de la Série II.

Nous remarquons que la qualité de ce spectre est nettement meilleure que celle de la Série I, ceci est dû au fait que l'intensité du signal Raman dans ce cas est beaucoup plus élevée que dans le cas précédent car notre échantillon est plus épais, donc il y a plus d'éléments diffuseurs.

### III.2.2. Poudre commerciale de dioxyde de Titane (Anatase) :

Nous avons analysé cette poudre avec notre spectromètre Raman. Le spectre moyen obtenu est représenté sur la **Figure III.2.2**. Comme prévu, nous avons confirmé d'après son spectre Raman que sa structure cristalline est l'anatase.



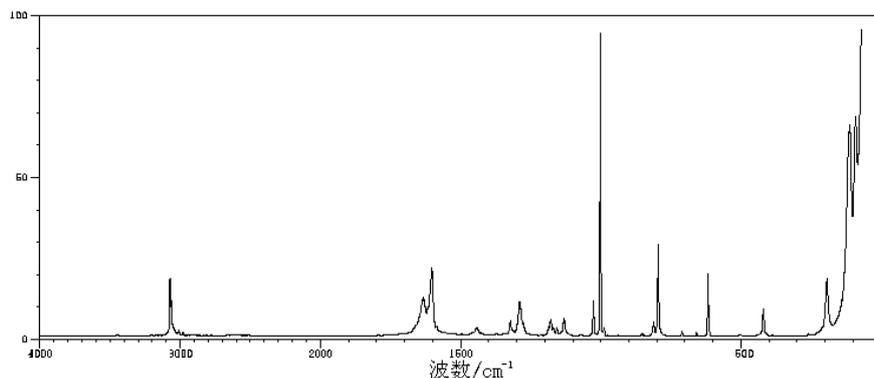
**Figure III.2.2 :** Spectre Raman de Poudre commerciale P90.

## III.3. les spectres Raman d'acide benzoïque :

### III.3.1. Spectre Raman du cristal d'acide benzoïque :

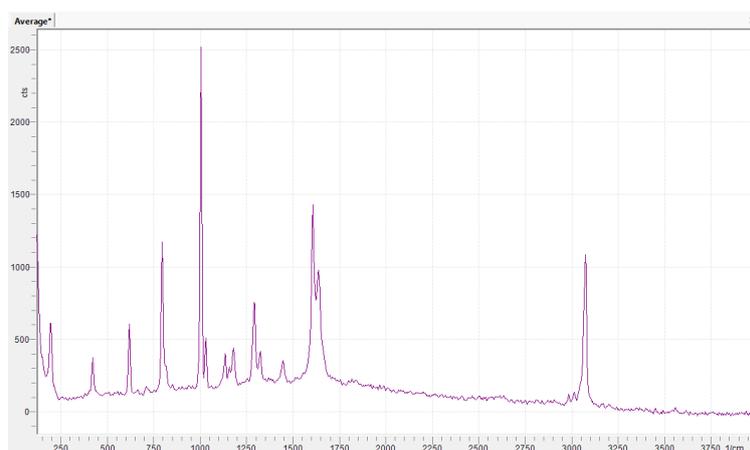
Sur la **Figure III.3.1** nous avons représenté le Spectre Raman de l'acide Benzoïque tel qu'il est représenté dans la littérature. Nous avons pris le spectre publié sur le site officiel de **Chemical Book [78]** sur lequel on peut bien identifier les bandes vibrationnelles

caractéristiques de cet élément, auquel nous devons comparer nos spectres expérimentaux.



### III.3.2. Spectre Raman du cristal d'acide benzoïque :

L'AB est un cristal peu soluble dans l'eau, pour cette raison nous avons obtenu son spectre Raman sans le dissoudre dans l'eau, le spectre obtenu est représenté sur la **Figure III.3.2**. Ce dernier est identique au spectre de référence de la **Figure III.3.1**.



**Figure III.3.2 :** Spectre Raman de l'AB

On identifie aisément les différents groupements fonctionnels de cet acide faible :

C = O à 1700 cm<sup>-1</sup>, C - H<sub>3</sub> à ~ 3100 cm<sup>-1</sup>, Cycle du Benzène à 1609 cm<sup>-1</sup>

## **Chapitre IV: Etude de l'adsorption de l'acide benzoïque à la surface de TiO<sub>2</sub>**

## IV.A. Procédures expérimentales :

L'adsorption est un phénomène physicochimique, dans notre cas nous allons étudier l'adsorption d'AB à la surface de TiO<sub>2</sub>.

Nous avons déjà introduit le phénomène d'adsorption dans la *Partie A, chapitre II*, dans cette partie, nous allons étudier cette adsorption à la surface de dioxyde de titane par la spectrométrie Raman, la stalagmométrie et la spectrométrie UV-Visible.

### IV. A .1. Etude de l'adsorption d'acide benzoïque à la surface de TiO<sub>2</sub> :

Dans notre présent travail, nous voulons étudier l'adsorption d'acide benzoïque à la surface de couches minces de dioxyde de titane qui ont été préparés par la méthode Sol- Gel et pour cela, nous proposons deux manipulations que nous allons présenter dans ce qui suit.

#### IV. A.1.1. Solubilité de l'AB dans l'eau:

Puisque nous allons utiliser des solutions d'AB, nous proposons de discuter un petit peu la solubilité de ce dernier. La solubilité de l'AB dépend de la température, nous avons remarqué que l'AB est totalement dissout à une haute température même si on met 2 gr dans 100 ml dans de l'eau distillée, ce qui n'est pas le cas pour la température ambiante par exemple. Ceci nous amène à faire nos manipulations à une température où nous sommes sûrs que l'AB est complètement dissout.

#### IV. A.1.2. L'adsorption à la surface des dépôts de TiO<sub>2</sub> :

##### IV. A.1.2.1. Manipulation 1 :

- **Matériels :**

Nous avons utilisé le matériels suivant : Bain marie, Béchers, thermomètre, supports, erlenmeyer, eau distillée, acide benzoïque, dépôts des films (1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> séries).

- **Mode opératoire :**

Le mode opératoire est le suivant :

- Dans un bécher est introduit 2 g d'AB pour 100 ml d'eau distillée.
- Cette solution est placée dans un bain Marie à partir d'une température de 24,7°C, en suivant l'évolution de notre solution en fonction du temps avec l'agitation de temps en temps.
- La dissolution de l'AB observée et enregistrée à T = 83,7 °C.
- On partage notre solution entre deux béchers qui sont aussi dans le bain Marie (donc à la même température), le bain Marie est maintenu à 85 °C.
- On prend nos films (un échantillon de chaque série 1et 2) d'anatase et on les dépose sur la face contraire du dépôt dans les solutions.
- On les laisse pendant 3h.
- On prélève et lave les échantillons avec de l'eau distillée chaude puis on les sèche.

#### **IV. A.1.2.2. Manipulation 2 :**

Nous avons un autre test, mais cette fois nous avons diminué la concentration AB, nous avons travaillé avec l'échantillon de la 2<sup>ème</sup> série uniquement, vu que celui de la 1ere série se détériore très rapidement (couche mince).

On suit les mêmes étapes qu'à 1ere la manipulation, sauf que cette fois notre solution est de 1g AB dans 100 ml d'eau distillée. La solubilité a eu lieu à 77,3°C, juste après on met le film nanostructuré dans la solution obtenue et on le laisse aussi pendant 3h.

L'échantillon n'est pas laver.

Les échantillons de TiO<sub>2</sub> ainsi traité dans des deux manipulations 1et 2 vont être analysés par le spectromètre Raman. Nous présenterons les résultats dans *Partie IV.B. Résultats et interprétations.*

#### **IV. A.1.3. L'adsorption d'AB à la surface de la poudre TiO<sub>2</sub> :**

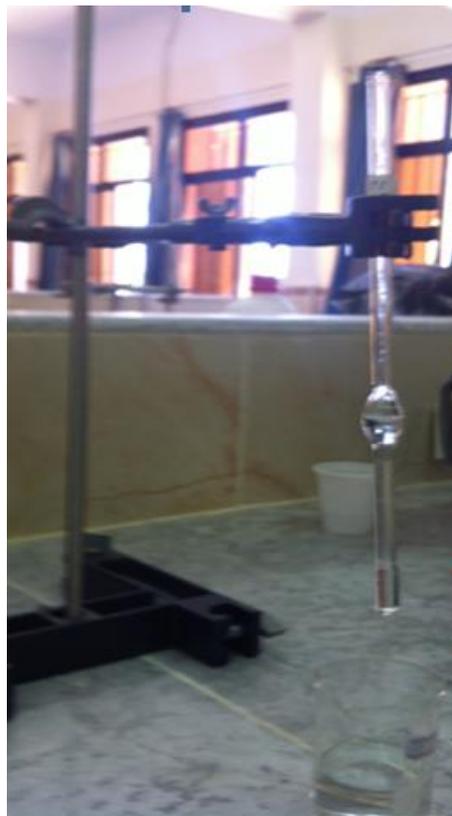
Comme nous l'avons mentionné plus haut, nous avons en notre disposition des poudres de TiO<sub>2</sub>. Vu le résultat négatif regardant l'adsorption de l'AB sur les films, nous avons décidé de faire des mesures sur des poudres nanostructurées qui sont beaucoup plus poreuses que nos films.

**IV. A.1.3.1. Méthode Stalagmométrie (méthode de la goutte tombante) :****• Description :**

Le stalagmomètre comporte à son extrémité un tube capillaire gradué, un réservoir terminé par une extrémité bien plane pour une bonne adhérence de la goutte (voir *Figure IV.A.1.3.1.a*).



***Figure IV.A. 1.3.1. a :*** Les deux solutions à droite dioxyde de titane, à gauche l'acide benzoïque.



***Figure IV.A.1.3.1.b :*** Image du stalagmomètre utilisé dans ce travail

- **Principe de la méthode :**

Le principe de cette méthode est de dire que juste au moment du détachement de la goutte, son poids s'équilibre avec la force de la tension superficielle juste au moment de son détachement, donc :

$$F = P \quad (1)$$

$$2 \pi r \delta = m g = \rho V g \quad (2)$$

Tel que :

r : rayon de la goutte

m : masse de la goutte

V : volume de la goutte

$\rho$  : densité de la goutte

$\delta$  : tension superficielle

Après simplification on obtient la relation suivante:

$$\delta / \delta^\circ = \rho / \rho^\circ * n^\circ / n \quad (3)$$

Tel que :

$\delta, \delta^\circ$  : c'est les tensions superficielles en erg/cm.

$\rho, \rho^\circ$  : c'est les masses volumique du liquide.

n , n<sup>°</sup> : est le nombre de goutte.

- **Matériel utilisé :**

Lors de cette manipulation nous avons utilisé le matériel suivant :

Becher, Erlenmeyer, eau distillée, acide benzoïque (0.01g/100ml), poudre de TiO<sub>2</sub> P90 (0.05g/100ml), papier filtre, tube capillaire, poire, plaque chauffante à système d'agitation, barreau magnétique, centrifugeuse (EBA 20).

- **Mode opératoire :**

- On fait dissoudre à une température ambiante 0,01g d'acide benzoïque dans 100 ml d'eau distillée avec agitation.
- On verse notre solution dans un capillaire et on choisit deux traits (graduations), entre lesquels on va suivre la baisse du niveau de notre solution, tout en calculant le nombre de gouttes qui sortent du capillaire (n<sup>°</sup>).
- On refait l'essai 3 fois

- Ensuite, on prépare deux solutions différentes; l'une avec 40% d'acide benzoïque et 60% de TiO<sub>2</sub>, l'autre avec 20% d'acide benzoïque et 80% de TiO<sub>2</sub>.
- On passe les solutions par la centrifugeuse pour la séparation des deux phases et obtenir une solution homogène, ensuite elles sont passées par le papier filtre dans le cas où il resterait quelques particules de poudre en suspension (voire *Figure IV.1.2.1.1*).
- En fin, on met cette solution dans le système capillaire et on compte aussi le nombre de goutte.
- On refait l'essai 3 fois pour voir une bonne statistique.
- 

#### IV.A.1.3.2. Méthode Spectrométrie UV-Visible :

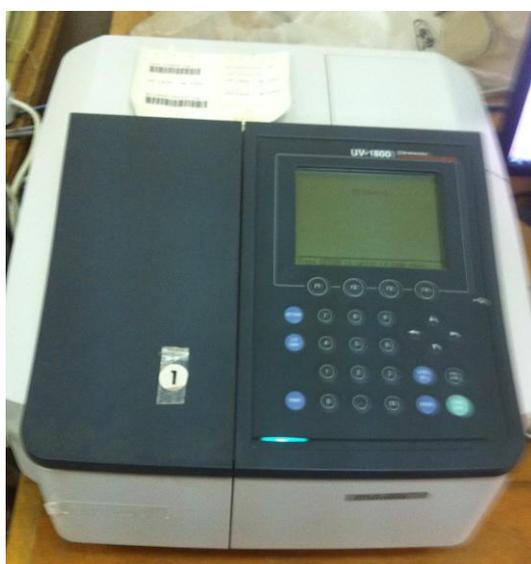
La spectrométrie est basée sur les propriétés des molécules qui absorbent de la lumière vers certaines longueurs d'ondes du spectre UV visible. Elle est utilisée en analyse quantitative dans le cas des solutions diluées.

- **UV-Visible utilisé en laboratoire**

On a utilisé un spectromètre UV-Visible bi-faisceaux, UV Probe-1800 de marque SHIMADZU CORPORATION de KYOTO JAPAN. En spectrométrie UV-visible les cuves sont en quartz pour qu'elles permettent à la lumière de passer (le verre absorbe l'UV).

La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'acide benzoïque est de :

$\lambda_{\max} = 272,40 \text{ nm}$ , et notre domaine de travail est de 250 à 300nm.



*Figure IV.A.1.3.2 : Spectromètre UV-Vis 1800.*

- **Matériels utilisés :**

Durant cette manipulation nous avons utilisé le matériel suivant : Spectromètre UV visible, cuves en quartz, pipette, poire, plaque chauffante à système d'agitation, barreaux magnétiques, fioles jaugées de 100ml, fioles jaugées de 250ml, eau distillée, acide benzoïque, poudre de TiO<sub>2</sub> P90, plaque chauffante à système d'agitation, barreau magnétique, papiers filtres de porosité de 110 mm, tubes de centrifuge, centrifugeuse.

- **Mode opératoire :**

- On fait dissoudre 0,025 g d'AB dans 250ml d distillée dans une fiole jaugée de 250 ml pour une concentration de 0,01g /100 ml.
- On prépare dans des fioles jaugées de 100 ml, nous avons préparé à
- partir de cette solution mère on fait des dilutions successives à différent pourcentage de 100%, 70%, 50% et 20% d'AB que nous mettons dans des fioles jaugées de 100 ml.
- Ces solutions sont analysées par spectrométrie UV et nous avons tracé la courbe d'étalonnage.
- On ajoute à ces solutions 0,05g de poudre de TiO<sub>2</sub>.
- Les solutions de (100% AB + 0,05g TiO<sub>2</sub>) et (70% AB + 0,05g TiO<sub>2</sub>) sont agitées à l'aide des barreaux magnétique sur une plaque chauffante pendant 1h.
- On les fait passer par la centrifugeuse l'une pour 55tour/min X100 pendant 30min et l'autre pour 40tour/min X100 pendant 10 min (2 fois).
- On fait le filtrage plusieurs fois jusqu'à que la solution devienne homogène et claire
- On refait l'analyse avec le spectromètre UV-Vis.

## **Partie IV.B. Résultats et interprétations**

A travers cette partie III.B, nous allons essayer de présenter et commenter les résultats obtenus grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation dont le principe générale.

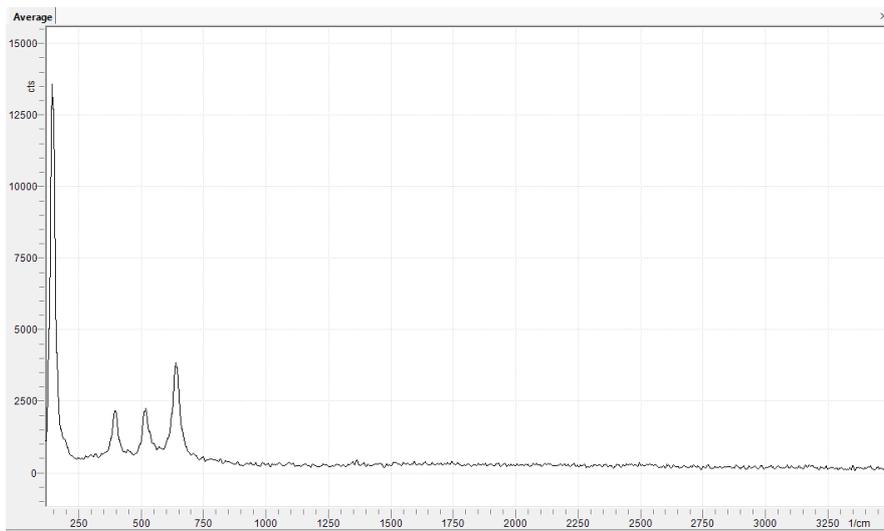
Les deux manipulations donnent les mêmes résultats : pas de signes d'adsorption. Nous nous sommes alors posé la question sur l'utilité de travailler à haute température (pour faire

## IV.B.1. Résultats et leurs interprétations :

### IV.B.1.1. Caractérisation par la spectroscopie Raman :

#### IV.B.1.1.1. Manipulation 1 :

Comme nous l'avons expliqué dans la partie *Procédures Expérimentales*, nous avons immergé nos échantillons (1<sup>ère</sup> et seconde séries) dans une solution d'AB (2g par 200 ml) à 83,7 °C. Après 3 heures nous les avons retiré, séché et analysé nos films avec spectromètre Raman. Les résultats sont représentés sur la *Figure IV.b.1.1.1.a* ci-dessous :



**Figure IV .B.1.1.1.a :** Spectre Raman moyen obtenu sur notre échantillon de la série 1 après immersion dans la solution d'acide benzoïque.

D'après le spectre Raman de la première famille, on voit bien qu'on n'a pas pu voir l'adsorption à la surface des films d'Anatase. Car on n'observe aucune variation dans le spectre de TiO<sub>2</sub> avant et après traitement avec l'AB. Entre autre nous n'avons pas pu observer la signature du groupement carbonyle C=O aux enivrants de la longueur d'onde caractéristique vers 1720 cm<sup>-1</sup> (devrait être très intense) et l'hydroxyle OH environs 3100 cm<sup>-1</sup> (qui devrait être faible).

Cette absence d'adsorption peut être du à :

- L'élévation de température de notre solution (pour faire dissoudre l'AB) a détérioré nos échantillons (voir **Figure VI.B.1.1.1.b**) et elle (la haute température) a contribué à désorption de l'acide benzoïque



**Figure IV .B.1.1.1.b** : Détérioration des dépôts de dioxyde de titane de la 1<sup>ère</sup> (à gauche) et 2<sup>ème</sup> (à droite) familles.

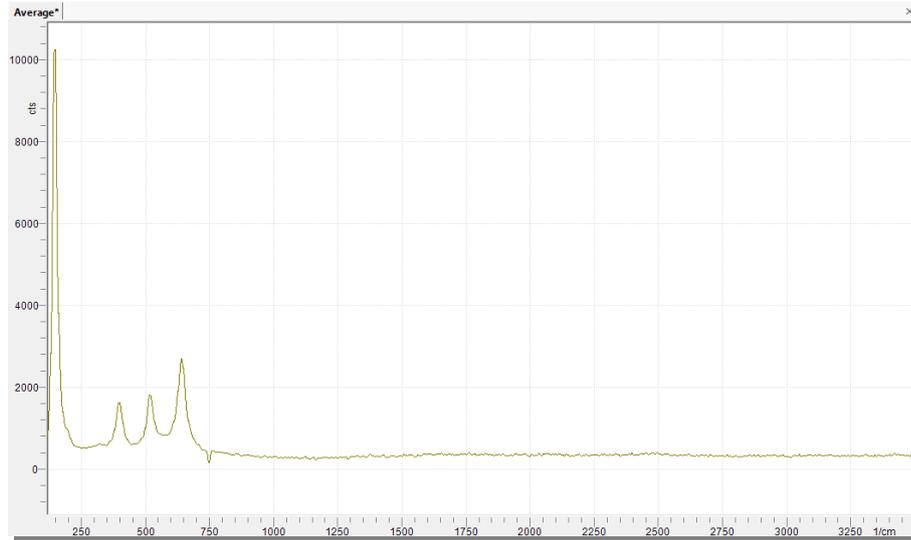
- l'intensité du signal Raman des groupements adsorbés sur le TiO<sub>2</sub> est très faible (un tout petit nombre de molécules est adsorbés) et donc ne peut être détecté avec notre spectromètre Raman.

Nous en déduisons qu'il n'y a pas d'adsorption mesurable de l'AB sur les films TiO<sub>2</sub>.

#### IV.B.1.1.2. Manipulation 2 :

Dans cette deuxième manipulation, nous avons changé la concentration de l'AB de 2g/200ml à 1g/100ml et nous avons gardé les autres paramètres inchangés, mais nous n'avons utilisé que l'échantillon de la 2<sup>ème</sup> famille. Le spectre Raman est représenté dans la **Figure IV .B.1.1.2** ci-dessous.

D'après ce spectre, on ne voit toujours pas signature Raman des groupements hydroxyle et de carbonyle. Rappelons que ce film de dioxyde de titane n'est pas poreux, et vu que l'adsorption d'AB est certainement très faible légère on peut prévoir que nous ne pourrions pas observer cette adsorption.



**Figure IV.B.1.1.2 :** Spectre Raman moyen obtenu sur notre échantillon de la série 2 après immersion dans la solution d'acide benzoïque.

dissoudre l'AB), puisque nos échantillons sont détruits dans ces conditions. Pour cette raison, nous n'affichons pas une grande confiance en ce résultat, et nous avons alors pensé à travailler à température ambiante (ce que nous n'avons pas pu faire à cause de la panne du spectromètre Raman) ou avec d'autres moyens ne nécessitant pas une haute température, à savoir la méthode stalagmométrie et la spectrométrie UV-Vis.

#### VI .B.1.2. Méthode stalagmométrie :

Le **Tableau IV.B.1.2 (Tableau7)** donne les valeurs du nombre de gouttes et de la masse volumique qui serviront aux calculs des tensions superficielles des solutions issues des mélanges de deux composés des solutions d'AB et de TiO<sub>2</sub> utilisées. Le nombre de gouttes mentionné est la moyenne sur 3 essais.

Le fait que le nombre de gouttes comptées est le même montre aussi qu'il n'y a pas d'adsorption (normalement, le nombre de gouttes devrait changer dans le cas où il y aurait adsorption). Ceci dit, bien sûr, c'est le changement dans la tension superficielle qui détermine réellement s'il y a une adsorption ou non.

**Tableau IV.B.1.2** : Résultats de la mesure par stalagmométrie.

	Nombre de gouttes	Masse volumique $\rho$ (g .cm <sup>-3</sup> )	Tension superficielle $\delta$ (N/m).
Eau distillée H <sub>2</sub> O	25	0,9999	$71,97.10^{-3}$
Solution d'AB	25	1,0259	$7,3841.10^{-2}$
Solution (40%d'AB+60%TiO <sub>2</sub> )	25	1,0104	$7,2725.10^{-2}$
Solution (20%d'AB+80%TiO <sub>2</sub> )	25	1,0168	$7,3186.10^{-2}$

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessus montrent que la tension superficielle a diminuer de;  $7,3841.10^{-2}$  à  $7,3186.10^{-2}$  à  $7,2725.10^{-2}$

Ce résultat va dans le sens inverse de nos prévisions. Même avec cette simple méthode et qui a pourtant l'avantage de ne pas faire intervenir beaucoup de paramètres (mais qui a l'inconvénient de ne pas être précise) ne nous permet pas de mettre en évidence l'adsorption de l'AB sur le TiO<sub>2</sub>.

Nous pensons qu'il y a une adsorption mais elle est certainement très faible, et c'est ce qui nous empêche de la mettre en évidence.

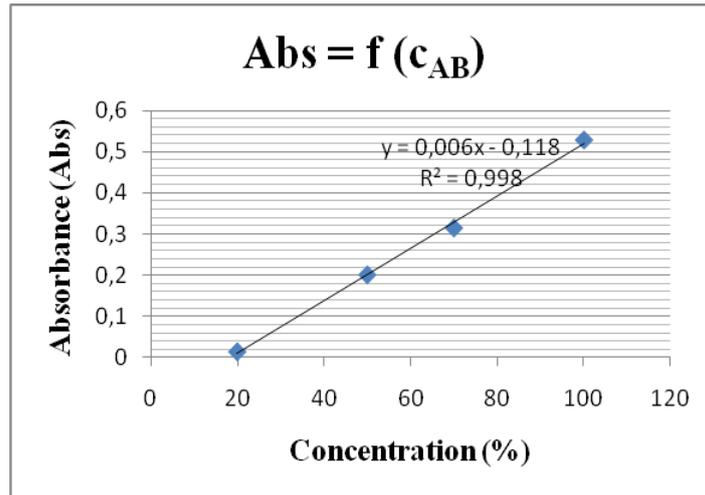
#### IV.B.1.3. Caractérisation par UV-Visible :

Les spectres UV-Visible obtenus à partir de échantillons dans étude sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHUMADZU (UV1800) existant au niveau de notre laboratoire. Il est piloté par un ordinateur et sa gamme de travail varie entre 250-300 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC

La mesure a été possible après la détermination la courbe d'étalonnage (une droite). La longueur d'onde maximale est obtenue en mesurant l'absorbance d'une solution de la concentration connue en acide carboxylique en fonction de la longueur d'onde (272,40nm).

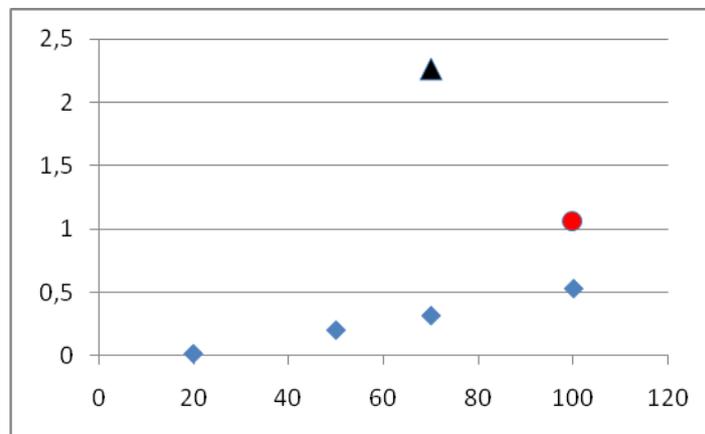
Rappelles qu'à partir de la solution mère d'AB nous avons préparé des dilutions de concentrations connues à fin d'établir la droite d'étalonnage représentant l'absorbance (Abs) en fonctions de la concentration d'AB ( $C_{AB}$ ), qui est représenté sur la **Figure IV.B.1.3.a** ci-dessous.

Une fois nous avons obtenu notre droite d'étalonnage, nous avons mis nos deux solutions (avec 70 et 100 % de TiO<sub>2</sub>) dans le spectromètre afin de mesurer l'absorbance et d'en



**Figure IV.B.1.3.a.** : Absorbance en fonction de la concentration d'acide benzoïque.

déduire les densités grâce à la courbe d'étalonnage. Nous présentons les résultats des absorbance mesurées sur la courbe d'étalonnage elle-même (**Figure IV.B.1.3.b**).



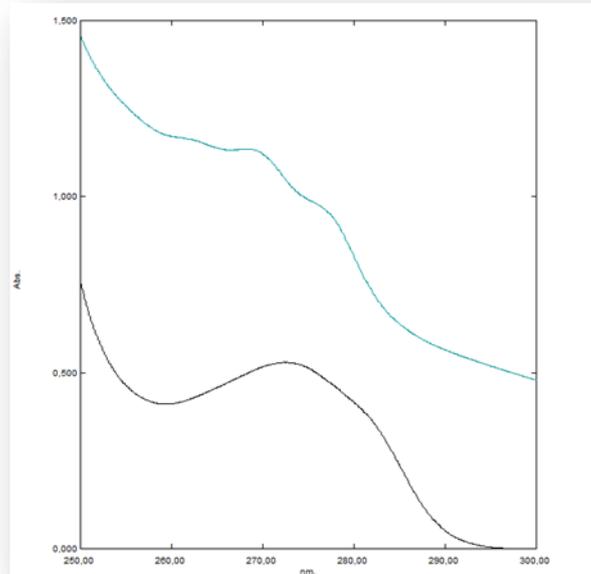
**Figure IV.B.1.3.b:** Absorbances de la solution d'acide benzoïque après rajout du TiO<sub>2</sub>. Sur l'axe des abscisses est représenté le pourcentage de TiO<sub>2</sub>, et sur l'axe des Y est reportée l'absorbance.

Nous remarquons de notre courbe d'étalonnage qu'au lieu d'observer une diminution de l'absorbance en rajoutant du TiO<sub>2</sub>, nous observons au contraire une forte augmentation de l'absorbance. En effet sur cette figure est représentée la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration de l'AB (points en forme de losanges), et sur cette même figure nous avons représenté l'absorbance de notre solution après avoir rajouté du TiO<sub>2</sub> avec différentes concentrations (cercle rouge : 1,055 et le triangle noir : 2,261).

Tél que : 100% AB + TiO<sub>2</sub>: Abs = 1,055

70% AB + TiO<sub>2</sub>: Abs = 2,261

Et pour bien voir cette augmentation de l'absorbance, avec UV probe 2.33, on a tracé le spectre d'absorbance de la solution mère d'AB et celle de (100% +TiO<sub>2</sub>).



**Figure IV.B.1.3.c** : l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

100% AB + TiO<sub>2</sub>: Abs = 1,055 (en bleu)

Nous remarquons qu'après le temps de séjour de 1h en contact avec le TiO<sub>2</sub>, le signal augmente, donc l'absorbance est plus importante à la même longueur que l'absorbance de l'acide benzoïque seule avant le contact avec le TiO<sub>2</sub>.

Donc en conclusion, nous avons utilisé trois différentes techniques, à savoir la spectrométrie Raman, la stalagmométrie et la spectrométrie UV-Visible pour mettre en évidence l'adsorption de l'AB sur le TiO<sub>2</sub>. Aucune de ces techniques ne nous a permis de dire ou d'affirmer qu'il y a bien eu une adsorption

Il est fort probable d'après nos résultats que n'a pas lieu cette adsorption à cause :

- l'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau à cause du groupement du benzène.
- L'acide benzoïque est apolaire du au noyau benzénique est apolaire.
- On pense aussi que l'acide benzoïque qui est volumineux, ça peut être que l'attachement et le détachement de ces groupements s'est fait d'une manière rapide (adsorption puis une désorption).

# Références bibliographique

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : J. Pautrat, C. Reynaud ; *Développement en nanomatériaux*, **Nanotechnologies 9**, 2003.
- [2]: J. Legrand ; *Synthèse et organisation de nanocristaux à deux et à trois dimensions*, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Janvier 2001.
- [3]: T. Devers, I. Kanté, L. Allam, V. Fleury ; *Elaboration et caractérisation ne nanoagrégats métalliques par électrodéposition*, **Matériaux**, 2002.
- [4]: N.Greenwood, A. Earns, *Chemistry of the elements*, Ed. Butterworth Heinemann, 1984.
- [5]: Gambogi J. US Geological Survey, 2003.
- [6]: David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>ème</sup> éd.
- [7]: <http://www.sevencycles.be/data/pers/seven1fr.pdf>.
- [8]: <http://www.french.alibaba.com/product-free/rutile-ore-121982878.html>.
- [9]: <http://www.geowiki.fr/index.php?titlt=ilménite>.
- [10] : S.H.J. cong. J.K.Kim, S.H.Shim.B.T.Lee, Vacuum, 2004.
- [11] : Article réalisé par Michel Diverchy, 2002.
- [12] : Sarantopoulos Christos, 2007. Sarantopoulos C. photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub>
- [13] : Shamaila Sajjad, *Synthesis, characterization and applications of nanomaterials in the field of photocatalysis*, , thèse de doctorat, East China University of Science and Technology I, 2011
- [14]: G. Turrell & J.Corset, Raman Microscopy, Academic Press, Londres.
- [15]: Andersson S.; Bulletin de la Société Chimique de France, 1969.
- [16]: Amethyst Galleries, Inc.996.
- [17]: Amethyst Galleries, Inc.996.
- [18]: Article réalisé par Michel Diverchy 2002.
- [19]: [www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).
- [20]: Armand Levy, *An. of Phil.* 1825 p.140. 1997
- [21]: [www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).
- [22]: S. Mo, W. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 19, 13023, 1995
- [23]: C. Pighini, *Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée*, 2006.
- [24]: <http://www.autourdubio.fr/billet-1228.html>. *Dioxyde de titane aussi dangereux que l'amiante*, posté le 27/01/2011 par Nath.

- [25]: [www.rts.ch/info/sciences-tech/2903612-un-dentifrice-au-gout-de-dioxyde-de-titane.html](http://www.rts.ch/info/sciences-tech/2903612-un-dentifrice-au-gout-de-dioxyde-de-titane.html).
- [26]: [www.lush.fr/?route=lush/lushopaedia&ingredient.id=673](http://www.lush.fr/?route=lush/lushopaedia&ingredient.id=673).
- [27]: [www.123rf.com/photo\\_4358896\\_solar-glasses-sunscreen-cream-and-beads-on-shells.html](http://www.123rf.com/photo_4358896_solar-glasses-sunscreen-cream-and-beads-on-shells.html).
- [28]: <http://www.quechoisir.org/environnement-energie/risquenvironmental/actualite-dioxyde-de-titane-une-bombe-a-retardement>. 06/02/2011.
- [29]: [http://www.piecesetmaindoeuvre.com/spip.php?page=resume&id\\_article=343](http://www.piecesetmaindoeuvre.com/spip.php?page=resume&id_article=343). 27 10 201
- [30]: principaux matériaux présents sous forme nanoparticulaire, Cours donné dans le cadre de l'Université Virtuelle, cours : Séquence 2 : Identification des dangers.
- [31]: L'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé *Afssaps*, 2011
- [32]: Les cellules Grätzel : L'avenir de la filière photovoltaïque ? ENSTA, ParisTech – Promotion, 2011.
- [33]: B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, Nature 353, 737–740, 1991
- [34]: L'analogie avec la photosynthèse est très étroite, car la chlorophylle est structurellement similaire à quatre unités pyridine autour d'un atome de magnésium, dans le pigment de Grätzel, le magnésium est remplacé par le ruthénium
- [35]: A. di CARLO, *Dye sensitized solar cells: toward a low cost, industrial viable, photovoltaics*, Workshop on Nanoscience for Solar Energy Conversion, 2008
- [36]: [fr.wikipedia.org/wiki/Cellule\\_Grätzel](http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule_Grätzel).
- [37]: L. DAVID, A. DUMAS, S. GERMAIN, Etude des cellules photovoltaïques ,Lycée Jean Monnet-ANNEMASSE, 2004
- [38]: Y. MOKHBI, *Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution* », Thèse de Magister, 2011.
- [39]: A. Fujishima, K. Honda, A. Fujishima, *Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode*, Nature, 238, 1972.
- [40]: D. M Blake, P. C. Maness, Z. Huang, W. A. Jacoby, *Application of the photocatalytic chemistry of TiO<sub>2</sub> to disinfection and the killing of cancer cells*, **Separation and Purification Methods**, 1999.
- [41]: Rajeshwar K, *Photoelectrochemistry and the environment*. Journal of Applied Electrochemistry, 25(12), 1067-1082, 1995
- [42]: [photocal.over-blog.com/44-index.html](http://photocal.over-blog.com/44-index.html).

- [43]: <http://www.lemoniteur.fr/183-recherche-developpement/article/interview/703454-gianluca-guerrini-italcementi-nous-n-utilisons-pas-de-nanoparticules-dans-nos-formulations-de-cimen>
- [44]: D. ADNANE, *Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel*, Mémoire de Magister de l'Université de Constantine, 2005.
- [45]: D.CHEBLI, *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*, Thèse de doctorat de l'Université Ferhat Abbas, 2012.
- [46]: G.Maroi, *Les nanomatériaux*, Direction Générale de l'industrie et des Technologies de l'information, Paris, Juillet 2004.
- [47]: J. Pautrat, C.Reynaud ; *Développement en nanomatériaux*, **Nanotechnologies 9**, 2003.
- [48]: *Les nanomatériaux Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement*, Le Directeur général, Maisons-Alfort, Afsset, Edition scientifique, Agent physique, mars 2010.
- [49]: J. Pautrat, C.Reynaud ; *Développements en nanomatériaux*, **Nanotechnologie 9**, 2003.
- [50]: N. Pinna, *Nanomatériaux : Etude structurale et propriétés optiques*. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2001.
- [51]: M.A.Ronaldo, R. Malherbe, *Adsorption and diffusion in nonporous materials*, Edition CRC Press, Taylor ET Francis Groupe, 2007.
- [52]: V. Châtain, Thèse de doctorat, institut National des sciences appliquées de Lyon, 2004.
- [53]: S. Terchi, *Adsorption du Bore en solution aqueuse essais de Dépollution*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, Département de chimie, 2009.
- [54]: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principales, Methodology and applications*.
- [55]: C.Moreno-Castilla, *Carbon*, 2004.
- [56]: A.A.M.Daifullah, *Colloids and Surface*, **Physico chem. Eng. Aspects 235**, 2004.
- [57]: C. V. Raman, *A new radiation*, **Indian journal of physics 2**, 1928.
- [58]: D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [59]: C. V. Raman ET K. S. Krishnan, *A new class of spectra due to secondary radiation. Part I*, **Indian Journal of Physics3**, 1928.
- [60]: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/raman\\_scattering.php?printable=1](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/raman_scattering.php?printable=1).
- [61]: [http:// www.memoireonline.com /.](http://www.memoireonline.com/)
- [62]: AN-une-thechnique-danalyse-de-choix0.html.

- [63]: V. Briois, S. Belin, F. Villain, F. Bouamrane, H. Lucas, R. Lescouëzec, M. Julve, M. Verdagner, M. S. Tokumoto, C V. Santilli, S. H. Pulcinelli, X. Carrier, J. M. Krafft, C. Jubin, M. Che, *New insights for Materials Science* characterization using different complementary techniques combined with X-ray Absorption Spectroscopy, **Proceedings Int. Conf. XAFS12, Physica Scripta**, 2003.
- [64]: S. K. Freeman, *Applications of Laser Raman Spectroscopy*, and Wiley, 1974.
- [65]: Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [66] : <http://www.solaronix.com/products/dyes/>
- [67]: Z. Daas, *Contribution à l'étude des propriétés de films TiO<sub>2</sub>*, Magister en Physique, 2010.
- [68]: M. Pechini, *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*, U.S. Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967.
- [69]: U.OparaKras, M.Berginc, M.Hoc̣evar, *Unique TiO<sub>2</sub> paste for high efficiency dye-sensitized solar cells*. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 2009.
- [70]: Cours de T. A. Mostefaoui, *Materiaux Emergeant II*, 2012
- [71]: fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques. <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/french.html>
- [72]: M. GRUIA, M. POLISSET. *Dérivés carbonylés Acide carboxylique*, Edition Marketing S.A, 2001.
- [73]: [www.usinenouvelle.com/expo/acide-benzoique-boutei-p186356.html](http://www.usinenouvelle.com/expo/acide-benzoique-boutei-p186356.html)
- [74]: [http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_benzo%C3%AFque](http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_benzo%C3%AFque).
- [75]: [www.sirtin.fr/2010/03/13/le-doux-chant-nasal-du-benjoin](http://www.sirtin.fr/2010/03/13/le-doux-chant-nasal-du-benjoin).
- [76]: S. Mathé et J.-N. Foussard, *Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité. Introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff*. **L'actualité chimique**, Mars 2003.
- [77]: M. Gruia, M. Polosset, *Dérivés carbonylés, Acides carboxyliques*, Edition Marketing S.A., France, 2001.
- [78] : [http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_65-85-0\\_Raman.htm](http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_65-85-0_Raman.htm).

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Ce travail a été effectué dans notre laboratoire de Génie des procédés pour les techniques de stalagmométrie et de la spectrométrie UV-Visible, pour ce qui est de la spectrométrie Raman, elle a été utilisée au Bloc 5.

La notion de capacité d'adsorption a été approchée d'un point de vue purement pratique n'a pas fait l'objet d'une étude théorique. Ce côté sera étudié dans le cadre d'une thèse de doctorat si les conditions le permettront.

Au cours de cette étude, nous avons essayé de mettre en évidence l'adsorption d'acide benzoïque à la surface de  $\text{TiO}_2$  ; soit sur les films ou bien sur de la poudre commerciale.

La problématique posée au début du travail, et la procédure que nous avons adopté pour effectuer et réaliser cette adsorption on peut dire que ;

Nous nous sommes basés sur la spectrométrie Raman pour l'analyse de nos échantillons. Cette technique nous permet d'étudier l'adsorption à la surface des dépôts de couches minces de dioxyde de titane. En effet, elle nous aurait permis de voir des groupements d'acide qui se seraient adsorbés à la surface de nos films. Mais, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'apparition de ces nouvelles bandes vibrationnelles dans les spectres Raman après l'immersion dans des solutions d'acide benzoïque. Nous pensons aussi, que nos films ont une faible porosité, ceci pourrait être la cause de la faible adsorption. Mais, même l'utilisation de particules nanostructurées de  $\text{TiO}_2$  poreuses, ne nous a pas permis de mettre en évidence cette adsorption.

Aussi, si ce n'est la panne du spectromètre Raman, nous aurions pu faire nos mesures et analyses à la température ambiante, tout en faisant varier d'autres paramètres (PH, densité, temps de séjour ...) et voir leur influence sur l'adsorption. Ceci pourra être fait ultérieurement, si les conditions me permettront de poursuivre mes études en doctorat.

Vu la panne du spectromètre Raman, nous nous sommes tournés vers la méthode stalagmométrie qui est une technique simple et facile à mettre en œuvre. Mais à son tour, elle n'a pas donné de bons résultats en travaillant avec la poudre de  $\text{TiO}_2$ , à température ambiante.

Nous sommes passés après à la spectrométrie UV-Vis, et comme les deux autres méthodes, nous n'avons pas pu mettre en évidence le phénomène d'adsorption de l'AB sur le  $\text{TiO}_2$ .

Puisque nous n'avons pas eu de résultats concluants et mesurables confirmant l'adsorption, nous ne pouvons nous prononcer sur l'existence de ce phénomène, vu que nous doutons que la résolution de notre instrument n'est pas assez élevée pour nous permettre de l'observer. Nous ne pouvons donc, logiquement, remonter à la nature de cette possible adsorption à savoir qu'est est physique ou chimique.

Ce que nous pouvons affirmer par certitude est que si cette adsorption existe, elle devrait être faible et pas mesurable avec nos instruments. Pour ceci, nous proposons alors de :

- Refaire nos mesures avec un spectromètre Raman beaucoup plus performant
- Changer d'adsorbat, soit travaillé avec un pigment de polarité différente que celle de l'AB
- Travailler avec l'Acide Formique

Cette petite recherche a été pour moi d'un grand apport car d'une part, elle m'a permis de m'initier à un travail de recherche, d'acquérir des connaissances sur différentes techniques d'analyse et aussi, ce travail m'a permis de travailler sur un sujet qui me tient à cœur ; les énergies renouvelables que je pense sont nécessaires pour la survie de notre planète.