

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Option : Génie des
Polymères**

Par

GUERIDI Bachir

THÈME

**Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau hybride à base de
polyvinyle alcool-gel de silice dopé par le dioxyde de titane et préparé par
la méthode sol-gel.**

Soutenue le 03/12/2024 devant le Jury :

BENANIBA M. Tahar	Pr	Univ. Sétif 1	Président
ROUABAH Farid	Pr	Univ. Sétif 1	Directeur de thèse
CHERGUI A/Hamid	Pr	Univ. Sétif 1	Co-encadreur
DADACHE Derradji	MCA	Univ. BBA	Examineur
GUEMACHE A/Rezak	MCA	Univ. M'Sila	Examineur
HELLATI Abdelhak	Pr	Univ. BBA	Examineur
CHIH I Tayeb	Pr	Univ. Sétif 1	Invité

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Option : Génie des
Polymères**

Par

GUERIDI Bachir

THÈME

**Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau hybride à base de
polyvinyle alcool-gel de silice dopé par le dioxyde de titane et préparé par
la méthode sol-gel.**

Soutenue le 03/12/2024 devant le Jury :

BENANIBA M. Tahar	Pr	Univ. Sétif 1	Président
ROUABAH Farid	Pr	Univ. Sétif 1	Directeur de thèse
CHERGUI A/Hamid	Pr	Univ. Sétif 1	Co-encadreur
DADACHE Derradji	MCA	Univ. BBA	Examineur
GUEMACHE A/Rezak	MCA	Univ. M'Sila	Examineur
HELLATI Abdelhak	Pr	Univ. BBA	Examineur
CHIHAI Tayeb	Pr	Univ. Sétif 1	Invité

Dédicaces

Je voudrais dédier ce travail :

À la mémoire de mes parents.

*À ma femme qui m'a apporté son soutien et m'a appris
à ne jamais baisser les bras.*

À toutes mes filles et mon fils unique qui m'ont poussé à continuer.

À tous les gens qui m'ont aidé de proche ou de loin pour ma réussite.

Gueridi Bachir

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de plusieurs années de recherches.

Quant à son élaboration je pense à :

Mon directeur de thèse Mr. **ROUABAH Farid** et mon Co-encadreur Mr. **CHERGUI Abdelhamid** pour m'avoir non seulement proposé le thème de cette étude, mais également pour m'avoir encadré et suivie de près, ne ménageant aucun effort pour me guider, me conseiller et m'assister, Je vous prie mes Professeurs de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance au Professeur **FATMI Messaoud** de m'avoir si bien accueilli dans son cœur, son unité de recherche et d'avoir mis à ma disposition tout ce dont j'avais besoin.

Je tiens tout particulièrement à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Je vous exprime toute mon estime et ma considération.

J'adresse toute ma gratitude, et ma reconnaissance à monsieur le président du jury, Mr. **BENANIBA Mohamed Tahar**, Professeur à l'Université de Ferhat-Abbas (Sétif), merci d'avoir accepté de siéger à ce jury de thèse. Veuillez trouver dans ce travail, le témoignage de mon respect et de ma considération.

Mes remerciements les plus chaleureux à Mr. **HELLATI Abdelhak**, Professeur à l'Université Bordj Bou Arreridj, d'avoir accepté d'être l'examineur de ce travail de thèse.

Je remercie également Mr. **DADACHE Derradji**, MCA à l'Université de Bordj Bou Arreridj, et Mr. **GUEMACHE.Abezak**, MCA à l'université de M'sila, pour toute l'attention qui ont fait preuve en examinant cette thèse et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury.

D'un point de vue technique et scientifique, je ne pourrais omettre de remercier grandement Mr. **CHIH I Tayeb**, Professeur à l'Université de Ferhat-Abbas (Sétif) pour son aide précieuse, Merci de m'avoir fait bénéficier de votre savoir, votre expérience et votre rigueur à travers la qualité de vos recherches.

Je voudrais également exprimer ma gratitude envers tous les collègues qui ont pris part à mon article,

Enfin, je tiens à ajouter une pensée amicale à Mr. **SLIMANI Yacine**, MCA à l'Université de Ferhat-Abbas (Sétif) pour sa disponibilité et son précieux soutien.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1 : Matériaux Hybrides et Procédé Sol Gel	11
I.1. Matériaux hybrides	12
I.2.1. Définition des matériaux hybrides	12
I.2.2. Classement des matériaux hybrides.....	12
I.2. Méthode sol gel	14
I.2.1. Introduction	14
I.2.3. L'aspect chimique du procédé sol-gel	15
I.2.4. Formation de gels.....	15
I.2.5. Hydrolyse et condensation	16
I.2.6. Méthode de dispersion de nanoparticules de TiO ₂ dans une solution hybride PVA/SiO ₂	18
I.3. Conclusion	19
Références bibliographiques	20
Chapitre 2 : Nanoparticules de TiO₂ et Propriétés Thermoélectriques	21
II.1. Introduction	22
II.2. Détails expérimentaux.....	23
II.3. Mécanismes de formation de phase	25
II.4. Structures des phases TiO ₂ Phases Crystalline.....	26
III. 5 Applications générales de dioxyde de titane (TiO ₂).....	27
II.6. Grandeurs physiques.....	29
II.6.1. Facteur de mérite	29
II.6.2. Conductivité électrique σ	30
II.6.3. Conductivité thermique λ	30
II. 7. Effet thermoélectrique Seebeck	30
II.7.1. Définition	30
II.7.2. Schéma de principe	31
II.7.3. Explication du phénomène	32

Chapitre 3 : Matériaux utilisés, Méthodologie et Techniques Expérimentales	38
Introduction.....	39
III.1. Caractéristiques générales des matériaux utilisés et méthodologie.....	39
III.1.1. Caractéristiques générales des matériaux utilisés	39
III.1.1.1. Alcool polyvinylique (PVA).....	39
III.1.1.2. Dioxyde de titane (TiO ₂).....	39
III.1.1.3. TEOS comme source de silice (SiO ₂)	40
III.1.1.4. Réactifs et solvants.....	40
III.1.2. Méthodologie de développement des matériaux.....	41
III.1.2.1 Choix du précurseur	41
III.1.2.2. Schéma expérimental.....	42
III.1.2.3. Films PVA purs.....	42
III.1.2.4. Films PVA/SiO ₂	43
III.1.2.5. Films PVA/SiO ₂ /TiO ₂	43
III.1.3. Conclusion.....	43
III.2. Techniques expérimentales.....	44
III.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR).....	44
III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	44
III.2.3. Spectrophotométrie UV-VIS.....	44
III.2.4. Analyse ATG	44
III.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage	44
III.2.6. Absorption d'eau	45
III.2.7. Angle de contact.....	45
III.2.8. Conclusion.....	45
Références bibliographiques	46

Chapitre 4 : Résultats et Discussions	47
Introduction.....	48
IV.1 Structure et morphologie des films hybrides	48
IV.1.1 Analyse par spectroscopie a transformé de fourrier (FTIR).....	48
IV.1.2. Analyse par diffraction des rayons X	51
IV.2. Spectroscopie UV-VIS.....	52
IV.3. Propriétés thermiques	53
IV.3.1. Analyse thermogravimétrique.....	53
IV.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage.....	55
IV.4. Propriétés physiques.....	56
IV.4.1. Mesure de l'absorption d'eau	56
IV.4.2. Angle de contact avec l'eau	57
IV.5. Conclusions.....	58
IV.6 Propriétés thermoélectrique du dioxyde de titane	59
IV.6.1 Propriétés structurelles	59
IV.6.2. Structure de bande et densité d'états.....	61
IV.6.3. Propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck (SC)).....	63
IV.6.4. Conductivité électrique	64
IV.6.5. Conductivité thermique électronique	64
IV.6.6. Facteur de puissance (PF)	65
Références bibliographiques	66
Conclusions General et perspectives	69

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Réseau interpénétré	13
Figure I. 2 : Nano composite particulaire	13
Figure I.3 : Exemple d'hydrolyse d'un organosilane. [11]	16
Figure I.4 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoolates métalliques M(OR) (milieu neutre, sans catalyseur) [13]	17
Figure I.5 : Mécanisme figurant les pontssiloxanes (Si-O-Si)	17
Figure I.6 : Représentation schématique d'un signifiant [16]	19

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma de principe illustrant les étapes de la voie de synthèse des nanomatériaux TiO ₂ en phase pure	24
Figures II.2 : Images HRTEM typiques de nanoparticules de brookite	25
Figure II.3 : Vue schématique des chaînes d'octaèdres 2μ2 dans la brookite et le rutile	26
Figure II.4 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [63]	31
Figure II.5 : Principe de l'effet Seebeck [8]	31

Chapitre III

Figure III.1 : Méthodologie expérimentale de la synthèse d'un matériau hybride PVA-silica-Nano TiO ₂ Etapes sol-gel	42
---	----

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectre FTIR des films du PVA pure, des films hybrides du PVA/SiO ₂ et PVA/SiO ₂ /TiO ₂ (1%)	48
Figure IV.2 : Diagrammes de rayons X des films du PVA pure, des films hybrides du PVA/SiO ₂ et PVA/SiO ₂ /TiO ₂ (1%)	51

Figure IV.3: Spectre de transmission UV-VIS des films PVA pure, des films hybrides PVA/SiO ₂ et PVA/SiO ₂ /TiO ₂ (1%)	52
Figure IV.4 : Thermogrammes TGA de PVA pur (a), PVA/SiO ₂ (b) PVA/SiO ₂ /TiO ₂ (c)	53
Figure IV .5 : (a, b, c, d) Courbes DSC de (a) : pics Tg pour PVA pur et PVA/SiO ₂ , (b) : pics de fusion pour PVA pur et PVA/SiO ₂ , (c) : pics de cristallisation pour PVA pur et PVA/SiO ₂ , (d) : pics de fusion pour PVA/SiO ₂ , et films PVA/SiO ₂ (1%)	55
Figure 6 (a, b) : Étendue de l'absorption d'eau du PVA pur et de l'hybride PVA/silice et de l'hybride PVA/silice. S : SiO ₂ pur, P : PVA pur, PS : PVA/SiO ₂ , PST1 : PVA/SiO ₂ /TiO ₂ (1 % en poids)	57
Figure IV.7 : Images de gouttelettes d'eau distillée sur des films du PVA pure, des films hybrides du PVA/SiO ₂ et PVA/SiO ₂ /TiO ₂ (1%)	57
Figure IV.8 : Structure des nanoparticules de rutile-TiO ₂ dans P42/mnm	60
Figure IV.9: Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de la cellule unitaire pour les nanoparticules de rutile-TiO ₂ dans la structure P42/mnm	60
Figure IV.10 : Structures de bandes électroniques de nanoparticules de rutile-TiO ₂ dans P42/mnm en utilisant GGA	61
Figure IV.11 : La densité d'états pour les nanoparticules de rutile-TiO ₂ dans P42/mnm calculée par GGA	61
Figure IV.12 : Densité partielle d'états pour les atomes Ti (a) et O (b) en utilisant la fonctionnelle GGA	62
Figure IV.13 : Coefficient Seebeck (a), conductivité électrique (b), conductivité thermique électronique (c), facteur de mérite (d) et facteur de puissance (e) pour les nanoparticules de rutile-TiO ₂ P42/mnm à T = 300°K, 600°K et 800°K	63

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques 12

Tableau I.2 : Radicaux couramment utilisés [10] 16

Chapitre II

Tableau II.1: Données structurales des polymorphes cristallins de TiO_2 [8] 27

Tableau II.2: Propriétés physiques, chimiques et optiques générales des structures TiO_2 28

Chapitre III

Tableau III .1 : Caractéristique du PVA utilisé [1] 39

Tableau III.2 : Caractéristiques du dioxyde de titane TiO_2 utilisés [2] 40

Tableau III .3 : Caractéristiques du TEOS utilisé [3] 40

Tableau III.4 : Caractéristiques de l'éthanol utilisé [3] 40

Tableau III.5 : Caractéristiques de l'HCL utilisé [3] 41

Tableau III.6 : Compositions et préparation de la solution hybride PVA/ SiO_2 / TiO_2 .

P : PVA pure, PS : PVA/ SiO_2 , PST1 : PVA/ SiO_2 / TiO_2 (1wt %) 43

Chapitre IV

Tableau IV.1: Assignement des pics FTIR et leurs nombres d'onde correspondants..... 50

Tableau IV.2 : Valeurs de RMT. K_{max} , point k, paramètres de réseau, volume, module

de volume, dérivée de pression du module de volume et énergie minimale des

nanoparticules de rutile- TiO_2 (136_P42/mnm) à l'aide de GGA 59

Introduction

Introduction

Il est bien connu que le SiO_2 est excellent pour une utilisation dans les processus chimiques en raison de sa stabilité chimique élevée et de sa résistance à la majorité des acides et des bases. Il est utilisé dans des applications nécessitant une résistance thermique importante en raison de son point de fusion élevé, qui est d'environ $1800\text{ }^\circ\text{C}$. La silice étant durable et solide, elle peut être utilisée dans des matériaux de construction comme le verre et le ciment. Son utilisation dans les fibres optiques et les lentilles est rendue pratique par sa transparence à la lumière visible et ultraviolette. Le PVA est utile dans des applications telles que les revêtements de papier et l'encollage de textiles en raison de son excellente dissolution dans l'eau. Dans certaines conditions, il peut se biodégrader, ce qui en fait un polymère favorable à l'environnement. Sa résistance à la traction et sa flexibilité favorables le rendent adapté à la production de films et de fibres. L'aptitude du PVA à résister aux solvants, à l'huile et à la graisse améliore ses applications dans les revêtements et les emballages. L'oxyde de titane qui existe naturellement est (TiO_2). En raison de son indice de réfraction élevé et de sa couleur blanc brillant, il est souvent utilisé comme pigment. En raison de ses caractéristiques photocatalytiques largement reconnues, le TiO_2 présente des avantages pour les surfaces autonettoyantes et le nettoyage de l'environnement. C'est un excellent pigment pour les peintures, les revêtements et les composés polymères en raison de son indice de réfraction élevé et de sa clarté. Le TiO_2 est stable dans une variété d'applications tout en étant chimiquement inerte et résistant aux taches. Il offre une protection UV, ce qui le rend bénéfique pour les revêtements protecteurs et les écrans solaires.

En raison de leurs propriétés, qui combinent celles de la partie inorganique (rigidité, résistance élevée, stabilité dimensionnelle, résistance chimique et stabilité thermique) avec celles de la partie organique (flexibilité, facilité de mise en œuvre, légèreté), les matériaux hybrides organiques-inorganiques, en particulier les composés dopés aux nanoparticules, notamment divers oxydes métalliques ou argiles, font actuellement l'objet de recherches approfondies [1-6]. Ceci, associé à leurs qualités optiques particulières et à leur capacité de commutation, en fait des matériaux exceptionnels et multifonctionnels. De nombreux

domaines différents, notamment l'optique [7], l'électronique [8], l'ionique [9], la mécanique [10], l'énergie [11], l'environnement [12], la biologie [13], la médecine [14] et bien d'autres, ont développé de nombreuses applications des matériaux hybrides.

Plusieurs techniques, notamment le dépôt par hydrolyse de flamme (FHD) [15], l'oxydation thermique [16], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [17] et le traitement sol-gel [18], ont été développées et utilisées pour créer des matériaux hybrides dopés par différentes nanoparticules.

Ces méthodes sont efficaces mais difficiles à appliquer pour le traitement à grande échelle en raison de leurs protocoles coûteux et laborieux, des températures de réaction élevées et de l'utilisation de réactifs dangereux.

Par rapport à ces méthodes, le procédé sol-gel est plus efficace pour produire des matériaux hybrides car il est simple, acceptable et peu coûteux [19,20]. Les matériaux peuvent être créés sous de nombreuses formes, telles que des monolithes [21], des revêtements [22], des mousses [23], des poudres [24] et des fibres [25], selon le procédé sol-gel.

La méthode sol-gel offre de nombreux avantages, notamment la capacité d'ajouter différents groupes fonctionnels, de surveiller la structure de réaction et la stœchiométrie, et de remplir avec des nanoparticules à pression ambiante et à des températures inférieures à 100 °C, une condition connue sous le nom de « chimie douce de la vie » [26].

Par des réactions d'hydrolyse-condensation, la méthode sol-gel convertit une substance de l'état liquide (Sol) en un état de gel (Gel). Le sol est une dispersion solide de particules colloïdales (solution) qui sont souvent des alcoxydes de forme $[M(OR)_4]$ ou des polymères dissous dans un solvant.

L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère semi-cristallin, biocompatible et biodégradable, mais ne peut généralement pas être utilisé seul dans de nombreuses applications [27], en raison de ses mauvaises propriétés mécaniques, de sa forte absorption d'humidité et de sa faible résistance à l'eau. Le PVA a été utilisé dans diverses études pour préparer des films minces [28], des fibres [29] et des hydrogels [30].

Comme indiqué dans plusieurs études [31], l'ajout de silice à l'alcool polyvinylique (PVA) améliore les propriétés de ce dernier. Bandyopadhyay et al [4] ont synthétisé un poly (alcool vinylique) /silice avec divers rapports (TEOS), ont signalé une augmentation de la résistance à l'eau du PVA et des propriétés mécaniques, et ont découvert que le PVA avec 40 % de TEOS présentait la résistance à la traction la plus élevée. Pingan et al [32] ont synthétisé un adhésif silice (50 %) /PVA (50 %) pour étudier l'effet du rapport H₂O/TEOS. Ils ont signalé que le composite PVA/silice a d'excellentes propriétés mécaniques et une stabilité thermique avec une transparence élevée par rapport au PVA pur. Ils ont également constaté que le meilleur rapport molaire eau/TEOS est égal à l'unité (1) ce qui induit une cristallinité plus faible et une meilleure dispersion.

Nakane et al [33] ont signalé que les composites PVA/SiO₂ contenant plus de 60 % en poids de silice deviennent cassants. En général, les films préparés en mélangeant des polymères organiques et des particules inorganiques à de faibles concentrations présentent de meilleures propriétés que celles du polymère non chargé [34]. Le nano-TiO₂ est couramment utilisé dans la purification de l'air dans le traitement des eaux usées, le traitement des produits et plusieurs autres utilisations. Le TiO₂ possède de nombreuses propriétés spéciales, notamment sa grande stabilité chimique, son activité antibactérienne, ses propriétés photocatalytiques, sa résistance aux rayons UV, sa non-toxicité, sa biocompatibilité et son faible coût commercial [35]. Il existe sous trois formes cristallines distinctes : l'anatase, la brookite et le rutile, qui est la phase la plus stable. En raison de sa forte influence de diffusion, le TiO₂ rutile offre une excellente protection contre la lumière ultraviolette. Les nanoparticules ont une capacité importante à s'accumuler dans l'eau en raison de leur énergie de surface élevée. Lorsqu'elles sont agrégées, leurs performances chutent [33].

Les hybrides PVA/SiO₂/TiO₂ sont un type de matériau qui a reçu une attention considérable dans le domaine de la science des matériaux. Ces matériaux ont des propriétés uniques qui les rendent adaptés à une large gamme d'applications, notamment les revêtements, les capteurs et les systèmes d'administration de médicaments. Voici quelques-unes des principales propriétés des hybrides PVA/SiO₂/TiO₂.

Propriétés mécaniques : Les hybrides PVA/SiO₂/TiO₂ présentent d'excellentes propriétés mécaniques, telles qu'une résistance à la traction élevée, une bonne flexibilité et une bonne ténacité. L'ajout de nanoparticules de SiO₂ et de TiO₂ à la matrice PVA améliore les propriétés mécaniques du matériau composite. Le renforcement de la matrice polymère est dû à la forte interaction interfaciale entre les nanoparticules et les chaînes PVA/SiO₂, ce qui conduit à un transfert de contrainte de la matrice polymère aux nanoparticules. [37]

Propriétés thermiques : Les hybrides PVA/SiO₂/TiO₂ présentent une bonne stabilité thermique, avec des températures de décomposition élevées. L'ajout de nanoparticules de SiO₂ et de TiO₂ à la matrice PVA entraîne également une augmentation de la température de transition vitreuse, ce qui indique une amélioration de la stabilité thermique de l'hybride. [38]

Propriétés optiques : les hybrides PVA/SiO₂/TiO₂ présentent d'excellentes propriétés optiques, telles qu'une transparence élevée et un faible indice de réfraction. L'incorporation de nanoparticules de TiO₂ dans la matrice PVA/SiO₂ améliore l'indice de réfraction du matériau hybride, le rendant utile pour les applications optiques. [39]

Biocompatibilité : les hybrides PVA/SiO₂/TiO₂ se sont révélés biocompatibles, ce qui les rend adaptés à une utilisation dans des applications biomédicales. La combinaison du dioxyde de silicium (SiO₂), de l'alcool polyvinylique (PVA) et du dioxyde de titane (TiO₂) pour créer un matériau hybride exploite les propriétés uniques de chaque composant pour produire un composite avec une fonctionnalité et des performances améliorées. Ce matériau hybride peut être utilisé dans diverses applications, notamment l'assainissement de l'environnement, les dispositifs médicaux et les revêtements avancés [40].

Dans cette étude, des nanocomposites hybrides de PVA/SiO₂-TiO₂ (1%) ont été préparés via la méthode sol-gel, la fiabilité de ces matériaux et leurs structures, leurs propriétés thermiques, physicochimiques et thermoélectriques ont été largement étudiées. Ces matériaux hybrides protègent efficacement des rayons UV et réduisent le vieillissement du matériau hybride PVA/SiO₂ grâce à l'introduction de dioxyde de titane.

La thèse est structurée en quatre chapitres

- Le premier chapitre est dédié, dans une première partie, à l'étude bibliographique comportant la méthode sol gel, son aspect chimique et la formation de gel par le mécanisme d'hydrolyse et de condensation. Une deuxième partie comportera les différents travaux de recherche impliquant les matériaux hybrides leurs classifications ainsi qu'une revue bibliographique sur les travaux réalisés sur les matériaux hybrides (PVA/SiO₂/TiO₂) et leurs applications

- Le second chapitre présente les matériaux utilisés ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées dans de cette étude.

- Le troisième chapitre expose présente les matériaux utilisés ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées dans de cette étude.

- Le quatrième chapitre expose puis discute les résultats relatifs à l'étude des propriétés du matériau hybride PVA/SiO₂/TiO₂.

Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de principales perspectives inspirées de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Higuchi, M., Otsuka, Y., Shomura, R., & Kurth, D. G. (2008). Syntheses of novel bis-terpyridine and cyclic phenylazomethine as organic modules in organic–metallic hybrid materials. *Thin Solid Films*, 516(9), 2416-2420.
- [2] Markovic, G., & Visakh, P. M. (2017). Polymer blends: State of art. *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends*, 1-15..
- [3] Kim, C., Huan, T. D., Krishnan, S., & Ramprasad, R. (2017). A hybrid organic-inorganic perovskite dataset. *Scientific data*, 4(1), 1-11.
- [4] Bandyopadhyay, A., De Sarkar, M., & Bhowmick, A. K. (2005). Poly (vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis and properties. *Journal of materials science*, 40, 5233-5241.
- [5] Kanie, K., & Muramatsu, A. (2009). Organic—Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Innovation Toward “Suprahybrid Material”. In *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials* (pp. 41-53). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [6] Rosato, D. V., Di Mattia, D. P., Rosato, D. V., Rosato, D. V., Di Mattia, D. P., & Rosato, D. V. (1991). The properties of plastics. *Designing with Plastics and Composites: A Handbook*, 405-588.
- [7] Serbin, J., Egbert, A., Ostendorf, A., Chichkov, B. N., Houbertz, R., Domann, G. & Popall, M. (2003). Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics. *Optics letters*, 28(5), 301-303.
- [8] Houbertz, R., Schulz, J., Fröhlich, L., Domann, G., & Popall, M. (2003). Inorganic-organic hybrid materials for polymer electronic applications. *MRS Online Proceedings Library*, 769, 741-746.
- [9] Lai, Q., Zhang, L., Li, Z., Stickle, W. F., Williams, R. S., & Chen, Y. (2010). Ionic/electronic hybrid materials integrated in a synaptic transistor with signal processing and learning functions. *Advanced Materials*, 22(22), 2448-2453.
- [10] Wei, Y., Jin, D., Xu, J., Baran, G., & Qiu, K. Y. (2001). Mechanical properties of interface-free polyacrylate-silica hybrid sol–gel materials for potential dental applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 12(6), 361-368.

-
- [11] Choudhary, N., Islam, M. A., Kim, J. H., Ko, T. J., Schropp, A., Hurtado, L. & Jung, Y. (2018). Two-dimensional transition metal dichalcogenide hybrid materials for energy applications. *Nano Today*, 19, 16-40.
- [12] Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., & Rytwo, G. (2010). Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(42), 9306-9321.
- [13] Catauro, M., Raucci, M. G., Ausanio, G., & Ambrosio, L. (2007). Sol-gel synthesis, characterization and bioactivity of poly (ether-imide)/TiO₂ hybrid materials. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 5(1), 41-48.
- [14] Vallet-Regí, M., Colilla, M., & González, B. (2011). Medical applications of organic–inorganic hybrid materials within the field of silica-based bioceramics. *Chemical society reviews*, 40(2), 596-607.
- [15] Huang, Y., Zheng, L., Zhang, H., Zhang, G., & Jiang, L. (2017). Design and optimization of substrate placement for large-sized and high-quality fused silica glass by SiCl₄ flame hydrolysis deposition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 111, 917-932.
- [16] Gao, Y., Pu, X., Zhang, D., Ding, G., Shao, X., & Ma, J. (2012). Combustion synthesis of graphene oxide–TiO₂ hybrid materials for photodegradation of methyl orange. *Carbon*, 50(11), 4093-4101.
- [17] Van Chuc, N., Thanh, C. T., Van Tu, N., Phuong, V. T., Thang, P. V., & Tam, N. T. T. (2015). A simple approach to the fabrication of graphene-carbon nanotube hybrid films on copper substrate by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(5), 479-483.
- [18] Pomogailo, A. D. (2005). Polymer sol-gel synthesis of hybrid nanocomposites. *Colloid Journal*, 67, 658-677.
- [19] Dippong, T., Toloman, D., Levei, E. A., Cadar, O., & Mesaros, A. (2018). A possible formation mechanism and photocatalytic properties of CoFe₂O₄/PVA-SiO₂ nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 666, 103-115.
- [20] Obregón, S., & Rodríguez-González, V. (2021). Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol–gel processing: A brief review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1-17.
- [21] Tokudome, Y., Fujita, K., Nakanishi, K., Miura, K., & Hirao, K. (2007). Synthesis of monolithic Al₂O₃ with well-defined macropores and mesostructured skeletons

- via the sol–gel process accompanied by phase separation. *Chemistry of materials*, 19(14), 3393-3398.
- [22] Deng, Y. H., Wang, C. C., Hu, J. H., Yang, W. L., & Fu, S. K. (2005). Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol–gel approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1-3), 87-93.
- [23] Pereira, M. M., Jones, J. R., Orefice, R. L., & Hench, L. L. (2005). Preparation of bioactive glass-polyvinyl alcohol hybrid foams by the sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16, 1045-1050.
- [24] Agrawal, K., Singh, G., Puri, D., & Prakash, S. (2011). Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder by sol-gel method for biomedical application. *J. Miner. Mater. Charact. Eng*, 10(8), 727-734.
- [25] You, Y., Zhang, S., Wan, L., & Xu, D. (2012). Preparation of continuous TiO₂ fibers by sol–gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde. *Applied surface science*, 258(8), 3469-3474.
- [26] Sajjadi, S. P. (2005). Sol-gel process and its application in Nanotechnology. *J. Polym. Eng. Technol*, 13, 38-41.
- [27] Singh, V., & Singh, D. (2013). Polyvinyl alcohol–silica nanohybrids: An efficient carrier matrix for amylase immobilization. *Process Biochemistry*, 48(1), 96-102.
- [28] Kumar, R., Dinesh, K. P. B., Sunnitha, S., & Punithavathi, K. (2018). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol thin films for organic thin film transistors and biomedical applications. *Kongunadu Research Journal*, 5(2), 16-18.
- [29] Chang, A. R. (2015). Preparation and study of polyvinyl alcohol fiber. *Applied Mechanics and Materials*, 727, 227-230.
- [30] Hou, Y., Chen, C., Liu, K., Tu, Y., Zhang, L., & Li, Y. (2015). Preparation of PVA hydrogel with high-transparence and investigations of its transparent mechanism. *RSC Advances*, 5(31), 24023-24030.
- [31] Zhao, Y. N. (2013). Preparation of poly (vinyl alcohol)/silica nanocomposties by sol-gel method. *E-polymers*, 13(1), 115-123.
- [32] Pingan, H., Mengjun, J., Yanyan, Z., & Ling, H. (2017). A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strength. *RSC advances*, 7(5), 2450-2459.
- [33] Nakane, K., Yamashita, T., Iwakura, K., & Suzuki, F. (1999). Properties and

- structure of poly (vinyl alcohol)/silica composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(1), 133-138.
- [34] Matei, A., Cernica, I., Cadar, O., Roman, C., & Schiopu, V. J. I. J. (2008). Synthesis and characterization of ZnO–polymer nanocomposites. *International journal of material forming*, 1, 767-770.
- [35] Chalal, S., Haddadine, N., Bouslah, N., Souilah, S., Benaboura, A., Barille, R., & Haroun, A. (2014). Preparation characterization and thermal behaviour of carbopol-TiO₂ nanocomposites. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 4(03), 55-64.
- [36] García-Lecina, E., García-Urrutia, I., Díez, J. A., Fornell, J., Pellicer, E., & Sort, J. (2013). Codeposition of inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles in an electrodeposited nickel matrix under the influence of ultrasonic agitation. *Electrochimica Acta*, 114, 859-867.
- [37] Kaur, I., Ellis, L. J., Romer, I., Tantra, R., Carriere, M., Allard, S., ... & Valsami-Jones, E. (2017). Dispersion of nanomaterials in aqueous media: Towards protocol optimization. *Journal of visualized experiments: JoVE*, (130), e56074.
- [38] Goudarzi, V., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., & Babaei-Ghazvini, A. (2017). Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization. *International journal of biological macromolecules*, 95, 306-313.
- [39] Chung, S. J., Leonard, J. P., Nettleship, I., Lee, J. K., Soong, Y., Martello, D. V., & Chyu, M. K. (2009). Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion. *Powder Technology*, 194(1-2), 75-80.
- [40] Rouxel, D., Hadji, R., Vincent, B., & Fort, Y. (2011). Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 18(1), 382-388.

Chapitre I

Matériaux Hybrides et Procédé Sol Gel

I.1 Matériaux hybrides

I.1.1. Définition des matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [1].

Les précurseurs couramment utilisés pour élaborer les hybrides, sont appelés ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) si l'élément minéral est un métal quelconque (titane, zirconium, aluminium...) et plus spécifiquement des ORMOSILS (ORganically MODified SIloxanes) si l'élément minéral est l'atome de silicium. La formule générale des ORMOSILS est $R_xSi(OR')_{4-x}$. R est une partie organique qui peut être soit inerte soit susceptible de polymériser par voie thermique ou par irradiation UV. OR' est un groupement alcoxyde permettant de former le réseau minéral par hydrolyse et condensation (procédé sol-gel).

I.1.2. Classement des matériaux hybrides

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le Tableau 1 [2, 3].

La structure (Figures 1 et 2) de la classe I qui résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre. Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre.

Tableau I.1 : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et Interactions électrostatiques	- Greffée : O-I - Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées [4,5] :

- ✓ La première méthode consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité. Le résultat est un réseau interpénétré (Figure I.1) sans avoir recours à de fortes interactions (i.e. liaisons covalentes).

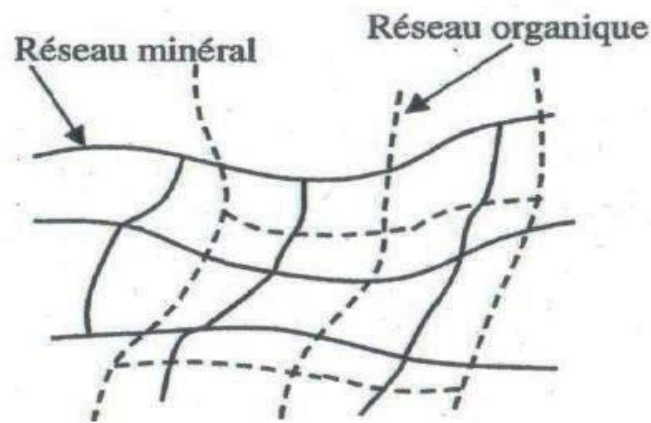


Figure I.1 : Réseau interpénétré

- ✓ La deuxième possibilité consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nano-composite particulaire avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la Figure I. 2. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

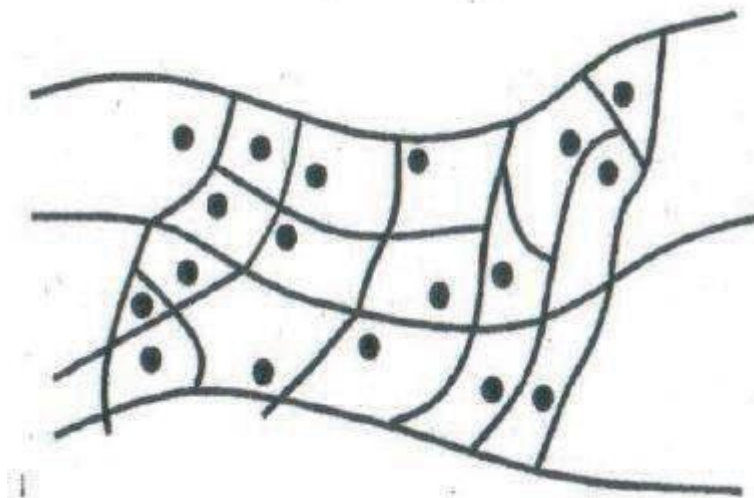


Figure I. 2 : Nano composite particulaire

Indépendamment de la méthode mise en œuvre, la classe I correspond à un système hybride où le composant organique est piégé dans un réseau inorganique. Seules des liaisons hydrogène, de Van der Waals ou encore ioniques apportent la cohésion de la structure entière. Les liaisons entre les deux phases sont faibles mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales.

Concernant l'obtention des films hybrides de classe II, on utilise des précurseurs mixtes (ou hybrides) déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale tels que les organo alcoxysilanes comme le montre l'exemple présenté dans la Figure 3. La classe II correspond à un système où le composant organique, cette fois, est lié au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou ion-covalentes [6, 7]. Selon sa nature, le groupement organique peut jouer le rôle de modificateur, conférant au réseau d'oxyde de silicium des propriétés nouvelles ou de formateur de nouvelles liaisons chimiques. Dans ce dernier cas, le groupement peut être, par exemple, un groupement vinylique permettant de générer un polymère organique simultanément ou ultérieurement au réseau minéral. Ce groupement peut aussi être porteur d'une fonction réactive assurant la compatibilité avec les différents composants du réseau.

I.2 Méthode sol gel

I.2.1. Introduction

La synthèse d'un nouveau matériau hybride PVA/SiO₂/TiO₂ par la méthode sol-gel revêt une importance significative en raison de l'approche versatile et contrôlée que cette technique offre. La méthode sol-gel permet de préparer des matériaux à l'échelle nanométrique avec une précision remarquable dans la composition chimique et la structuration des phases. Cette technique est particulièrement adaptée pour la synthèse de matériaux hybrides où l'interpénétration des composants organiques et inorganiques joue un rôle crucial dans les propriétés finales du matériau.

Le poly (vinyl alcool) (PVA) est un polymère hydrophile, reconnu pour sa biocompatibilité, sa flexibilité, et ses propriétés de formation de films. Cependant, pour certaines applications avancées, ses propriétés thermiques et mécaniques peuvent être insuffisantes. L'incorporation de SiO₂ et TiO₂ dans la matrice PVA par la méthode sol-gel permet de renforcer ces propriétés tout en apportant des fonctionnalités supplémentaires. Le SiO₂ contribue à la stabilité thermique et mécanique du matériau, tandis que le TiO₂ ajoute des propriétés photo catalytiques et de protection contre les UV, ouvrant ainsi des perspectives dans des domaines tels que les revêtements optiques, les dispositifs médicaux, et les applications environnementales.

La méthode sol-gel se distingue par sa capacité à produire des matériaux hybrides à basse température, ce qui est essentiel pour préserver les propriétés du PVA tout en permettant une dispersion homogène des nanoparticules de SiO₂ et TiO₂. De plus, cette technique permet de moduler finement les propriétés du matériau final en ajustant les paramètres de synthèse tels que le pH, la concentration des réactifs, et les conditions de séchage. Cette flexibilité est cruciale pour répondre aux exigences spécifiques des applications visées.

En synthétisant un matériau hybride PVA/SiO₂/TiO₂ via la méthode sol-gel, il devient possible de concevoir des matériaux aux performances optimisées, alliant la souplesse et la biodégradabilité du PVA avec la robustesse et les fonctionnalités spécifiques des composants inorganiques. Cette approche offre une voie prometteuse pour le développement de nouveaux matériaux multifonctionnels, répondant aux défis des technologies émergentes et aux besoins croissants en solutions avancées dans divers secteurs industriels.

I.2.2. L'aspect chimique du procédé sol-gel

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par voie sol-gel, s'effectue via des réactions de polymérisation inorganique en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : M(OR)_n où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn<) et OR un groupe alcoxyde correspondant à l'alcool déprotoné. Cette polymérisation s'effectue en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation des alcoxydes métalliques sont équivalentes à la substitution nucléophile de ligands alcoxy par des espèces XOH hydroxylées [8].

I.2.3. Formation de gels :

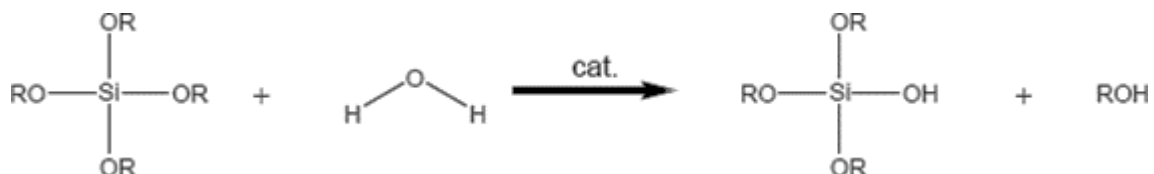
En général, le processus commence par une solution alcaline monomère de précurseurs métalliques ou d'alcoxydes M (OR)_n où « M » représente un métal et « R » représente généralement un C_xH_{2x+1} groupe alkyle par exemple (CH₃) et éthyle (C₂H₅). L'alcool est une molécule obtenue par l'addition de plusieurs groupes hydroxyles (OH) à une molécule alkyle; comme le méthanol (CH₂OH) ou l'éthanol (C₂H₅OH) [9]. Les métaux alcoxydes sont des composés de la famille des organométalliques qui ont un radical organique attaché à l'atome de métal ou de métalloïde. Les composés organométalliques les plus couramment étudiés et les plus utilisés sont le tétraéthoxysilane ou ortho-silicate de tétraéthyle (TMOS, Si (OC₂H₅)₄) et le tétra- méthoxy-silane ou ortho-silicate de tétra-méthyle (TMOS, Si (OC₂H₅)₄) [34]. Un alcoxy est un radical formé par l'enlèvement d'un proton d'un hydroxyde d'alcool, tel que le méthoxy (-OCH₃) ou l'éthoxy (-OC₂H₅), [9]. Voir le site des radicaux alcoxy les plus couramment utilisés, dans le tableau II.2

Tableau I.2 : Radicaux couramment utilisés [10].

Alkyle		Alkoxy	
Méthyle	- CH ₃	Méthoxy	- OCH ₃
Ethyle	- CH ₂ CH ₃	Ethoxy	- OCH ₂ CH ₃
n-propyle	- CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-propoxy	- OCH ₂ CH ₂ CH ₃
Iso-propyle	- CH(CH ₃) CH ₃	Iso-propoxy	- O CH(CH ₃) CH ₃

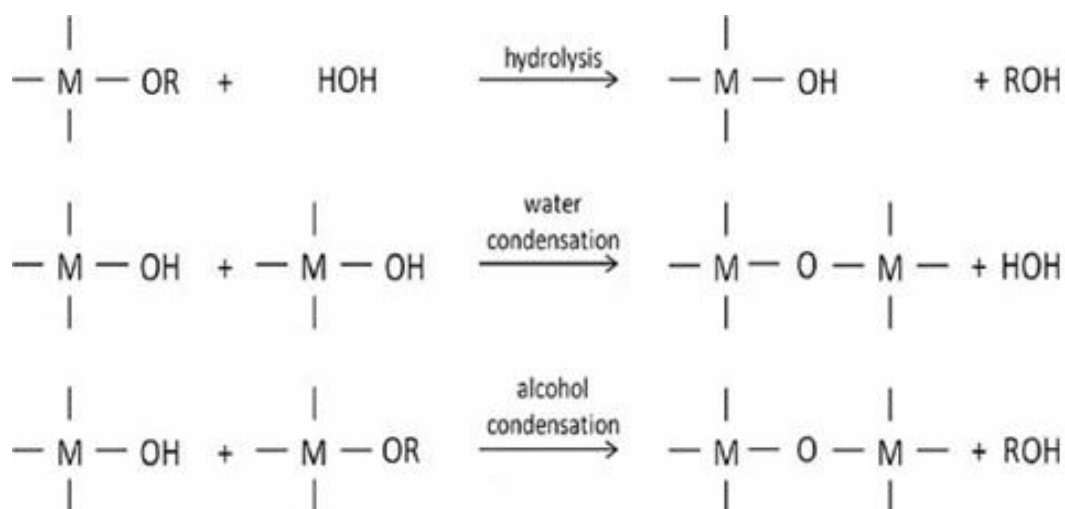
Hydrolyse et condensation

L'étape d'hydrolyse représente la conversion des fonctions alcoyles en fonctions hydroxyles réactives, rendant ainsi possible le processus de condensation.

**Figure I.3** : Exemple d'hydrolyse d'un organosilane [11].

La réaction suit un mécanisme de substitution nucléophile SN₂ par l'intermédiaire de l'état de transition peut coordonner du silicium. Cette réaction est favorisée par les groupes alcoyles électro-négatifs qui rendent l'atome de silicium très sensible à l'attaque nucléophile de l'eau.

Les ions OH⁻ attaquent initialement le silicium selon un mécanisme SN₂ ; Le groupe OH⁻ remplace OR⁻ par une inversion de configuration [12].

**Figure I.4** : Mécanisme d'hydrolyse des alcoolates métalliques

M(OR) (milieu neutre, sans catalyseur) [13].

En plus du sous-produit alcool(R-OH) ou eau (H₂O), les réactions de condensation suivantes impliquant les groupes silanol produisent des ponts siloxanes (Si-O-Si) :

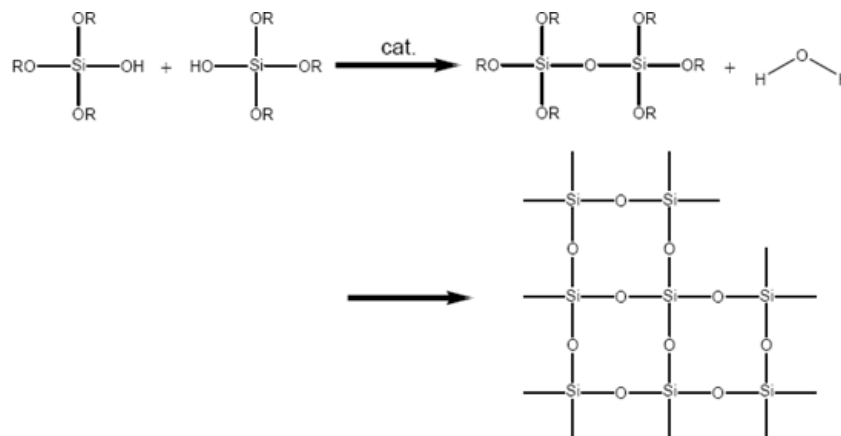


Figure I.5 : Mécanisme figurant les ponts siloxanes (Si-O-Si)

Ces réactions se poursuivent jusqu'à la disparition des groupements OH ou OR. Dans la plupart des situations, la condensation intervient avant la fin de l'hydrolyse. A cause de la non miscibilité des précurseurs avec l'eau, on a souvent recours à un solvant (généralement de l'alcool) afin d'homogénéiser le mélange [14].

Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faut tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé :

- i. **La température** : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis lors du vieillissement ou du stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- ii. **Le type et la concentration en alcoxyde** : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon à réaliser. La concentration dans le sol, quant à elle, est particulièrement importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules capables de se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- iii. **Le solvant** : les alcoxydes sont généralement peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, pour éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier la cinétique de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par les impératifs du procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), une éventuelle toxicité ou des contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

iv. **Le pH du sol (choix du catalyseur)** : compte tenu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : Les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal électro-négatif M, favorise la formation de liaisons M-O-M par condensation [15-16].

I.2.6. Méthode de dispersion de nanoparticules de TiO_2 dans une solution hybride PVA/ SiO_2

En raison des forces d'adhésion inter particulaire, les nanoparticules s'agglomèrent et leur sédimentation peut être observée en raison des forces de gravité. Pour commencer avec un état stable et utilisable des nanofluides, il est souhaitable d'avoir une structure sans agrégats ni sédiments où toutes les nanoparticules contribuent à la dispersion, ce qui donnera le bénéfice maximal des nanoparticules. Actuellement, il existe plusieurs dispositifs de dispersion disponibles qui sont capables de répondre à cette exigence, y compris l'ultrasonisation, les systèmes rotor-stator, les mélangeurs statiques et les homogénéisatrices hautes pressions. L'ultrasonisation a été largement utilisée et a été acceptée comme une étape essentielle dans la production de nanofluides. L'utilisation de l'énergie ultrasonore - l'ultrasonisation - pour les méthodes chimiques par voie humide est devenue un domaine de recherche croissant pour la préparation de nanoparticules de métaux, d'oxydes, etc. [17].

I.2.6.1. Principe de l'ultrasons

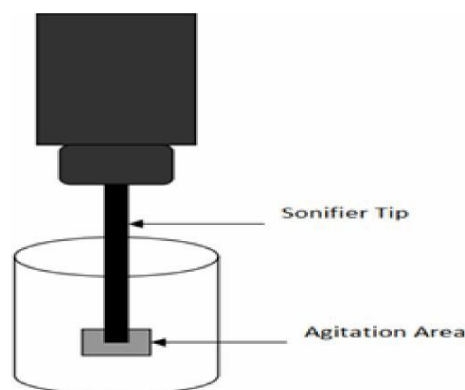


Figure I.6 : Représentation schématique d'un signifiant [16].

L'émulsification par ultrasons a été décrite pour la première fois en 1927 et le premier brevet a été accordé pour ce type de système en 1944 en Suisse. Un schéma d'un système à ultrasons est illustré à la Figure I.6. Le sonificateur produit des ondes ultrasonores qui provoquent l'oscillation des molécules autour de leur position moyenne au fur et à mesure que les ondes se propagent. Pendant le cycle de compression, la distance moyenne entre les molécules diminue, tandis que pendant la raréfaction, la distance augmente. La raréfaction entraîne une pression négative qui peut provoquer la formation de vides ou de cavités (bulles de cavitation) qui peuvent grossir. Les vibrations à haute fréquence appliquées à un système liquide diphasique fournissent un moyen différent de briser et de disperser une phase en vrac.

I.3 Conclusion

La synthèse Sol-Gel conduit à l'élaboration à basse température de solides amorphes transparents et denses dans lesquels des espèces moléculaires organiques peuvent être introduites. La richesse des précurseurs permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organo-inorganiques dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées à volonté. En effet, selon la nature des alcoxydes utilisés, il est aisé de contrôler les interactions entre le réseau polymérique de la matrice Sol-Gel et le système moléculaire en fonction du domaine d'application du matériau [17].

Références bibliographiques

- [1] Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry*, 18(4), 259-341.
- [2] Schmidt, H. (1985). New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1-3), 681-691.
- [3] Porque, J. (1998). Développement de circuits optiques intégrés à base de matériaux organiques-inorganiques (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat, CEM2, Université Montpellier II).
- [4] Livage J. (2002). De l'art du feu à la chimie douce, Académie des Sciences.
- [5] Judeinstein, P., & Sanchez, C. (1996). Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, 6(4), 511-525.
- [6] Gomez-Romero, P., & Sanchez, C. (2005). State of the art developments in functional hybrid materials. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3557-3558.
- [7] Sanchez, C., & Ribot, F. (1994). Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18(10), 1007-1047.
- [8] Ye, C. Q. (2018). Sol-gel processes of functional powders and films. *Chemical reactions in inorganic chemistry*, 31-50.
- [9] Xu, Y., Rong, Q., Zhao, T., & Liu, M. (2020). Anti-freezing multiphase gel materials: bioinspired design strategies and applications. *Giant*, 2, 100014.
- [10] Feng, G., Jiang, W., Liu, J., Zhang, Q., Wu, Q., & Miao, L. (2017). A novel green nonaqueous sol-gel process for preparation of partially stabilized zirconia nanopowder. *Processing and Application of Ceramics*, 11(3), 220-224.
- [11] Borlaf, M., & Moreno, R. (2021). Colloidal sol-gel: A powerful low-temperature aqueous synthesis route of nanosized powders and suspensions. *Open Ceramics*, 8, 100200.
- [12] Tadros, T. F. (2018). Basic principles of formulation types (Vol. 2). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [13] Kumar, S. G., & Rao, K. K. (2014). Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to

- nucleation process. *Nanoscale*, 6(20), 11574-11632.
- [14] Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. J. M. H. (2016). The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.
- [15] Hamlin, T. A., Swart, M., & Bickelhaupt, F. M. (2018). Nucleophilic substitution (SN2): dependence on nucleophile, leaving group, central atom, substituents, and solvent. *ChemPhysChem*, 19(11), 1315-1330.
- [16] Chan, C. M., Cao, G. Z., Fong, H., Sarikaya, M., Robinson, T., & Nelson, L. (2000). Nanoindentation and adhesion of sol-gel-derived hard coatings on polyester. *Journal of Materials Research*, 15, 148-154.
- [17] An, L. Y., Dai, Z., Di, B., & Xu, L. L. (2021). Advances in cryochemistry: mechanisms, reactions and applications. *Molecules*, 26(3), 750.

Chapitre II

Nanoparticules de TiO₂

et Propriétés Thermoélectriques

II.1. Introduction

Les nanomatériaux à base de dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans une large gamme d'applications telles que la (photo)catalyse, les séparations, les capteurs, les peintures et les cellules solaires à colorant [1–4]. Les propriétés matérielles des nanoparticules de TiO₂ sont fonction de la structure cristalline, de la taille des nanoparticules et de la morphologie et dépendent donc fortement de la méthode de synthèse [5–15]. Le TiO₂ existe en trois phases principales : l'anatase, la brookite et le rutile. En tant que matériau en vrac, le rutile est la phase stable ; cependant, les méthodes de préparation en phase solution pour le TiO₂ favorisent généralement la structure anatase [8, 14–18]. Ces observations sont attribuées à deux effets principaux : l'énergie de surface et la chimie des précurseurs. Aux très petites dimensions des particules, l'énergie de surface est une part importante de l'énergie totale et il a été constaté que l'énergie de surface de l'anatase est inférieure à celles du rutile et de la brookite [19–22]. Les considérations sur l'énergie de surface décrivent avec précision l'observation d'une taille de croisement d'environ 30 nm où les nanoparticules d'anatases transforment en rutile [19, 21]. Deuxièmement, la stabilité de la structure cristalline a été expliquée sur la base d'une image moléculaire, où la nucléation et la croissance des différents polymorphes de TiO₂ sont déterminées par la chimie des précurseurs, qui dépend des réactifs utilisés [23–29]. Un facteur de complication dans la compréhension de la formation des nanoparticules est la multitude de conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des différentes phases de TiO₂, ce qui rend difficile la comparaison des mécanismes.

La synthèse de nanoparticules d'anatase par des méthodes en phase solution dans des environnements aqueux a été rapportée pour une grande variété de conditions expérimentales : en utilisant un précurseur d'alcoxyde, l'anatase est formé par réaction dans des solutions aqueuses d'une variété d'acides ou de bases. Les nanoparticules d'anatase en phase pure avec des diamètres allant de 6 à 30 nm sont généralement préparées à partir d'isopropoxyde de titane (IV) et d'acide acétique [16]. Lorsque des acides plus forts sont utilisés, une fraction du produit est généralement constituée de nanoparticules de brookite [18, 30]. Les particules d'anatase plus grosses sont difficiles à synthétiser en raison de la transformation en rutile lors de l'augmentation des temps de traitement et/ou de la température. Les particules de brookite à phase pure (0,3–1 µm). Les particules d'anatase

plus grosses sont difficiles à synthétiser en raison de la transformation en rutile lorsque les temps de traitement et/ou la température augmente. Des particules de brookite en phase pure (0,3–1 µm) ont été préparées en utilisant du dioxyde de titane amorphe comme matériau de départ et un traitement hydrothermal avec NaOH [31]. Le mécanisme est lié à la formation d'un titanate de sodium, qui est ensuite transformé en TiO₂ pur avec la structure de brookite. La synthèse de nanoparticules de brookite de 5–10 nm a été rapportée par thermolyse de TiCl₄ dans une solution aqueuse de HCl [29]. La composition du produit de réaction s'est avérée fortement dépendante du rapport de concentration Ti:Cl, et jusqu'à 80 % de brookite pure ont été rapportés à Ti:Cl = 17–35. Les nanoparticules de brookite ont pu être séparées par précipitation sélective du rutile. À un rapport Ti:Cl plus élevé, des particules de rutile pures ont été obtenues qui étaient généralement beaucoup plus grosses et en forme de bâtonnet. Des nanoparticules de rutile en phase pure ont été préparées à partir de TiCl₄ ou TiCl₃ dans une solution de HCl ou d'isopropoxyde de titane (IV) dans de l'acide nitrique à pH = 0,5 [26, 32–35]. Récemment, plusieurs auteurs ont comparé les méthodes de synthèse des trois phases, afin de déterminer l'effet de la structure cristalline sur les propriétés physiques [27, 36, 37].

Une compréhension approfondie des paramètres qui déterminent la formation de phase est cruciale pour l'application technologique réussie des nanomatériaux. Dans ce travail, nous déterminons l'influence de la chimie des réactifs dans la synthèse en phase solution de TiO₂ sur la formation de nanomatériaux cristallins en utilisant du dioxyde de titane amorphe comme matériau de départ, avec deux objectifs principaux : (i) mieux comprendre les mécanismes de formation de phase, et (ii) fournir des méthodes expérimentales pour la synthèse contrôlée de nanoparticules d'anatase, de rutile et de brookite en phase pure avec contrôle des dimensions des nanoparticules.

II.2. Détails expérimentaux

La figure 1 montre un organigramme de la méthode de synthèse proposée pour les nanomatériaux d'anatase, de rutile et de brookite. Dans un premier temps, du dioxyde de titane amorphe a été synthétisé ; il a ensuite été utilisé comme matériau de départ pour la formation des trois structures cristallines par traitement hydrothermal dans différentes conditions expérimentales, telles que l'acide utilisé, le pH et la température. Le dioxyde de titane amorphe a été préparé par ajout goutte à goutte d'une solution de 1,14 ml d'eau

(LabconcoWaterPro PS ; 18 M cm) dans 105 ml de 2-propanol (J.T. Baker, 99,9 %) à une solution de 5 ml d'isopropoxyde de titane (IV) (Aldrich, 97 %) dans 105 ml de 2-propanol (J.T. Baker 99,9 %) sous agitation à 0°C. La solution a été agitée pendant 24 h à température ambiante, puis filtrée pour donner une pâte blanche de dioxyde de titane amorphe. De l'eau a été ajoutée au filtrat clair, ce qui a donné lieu à un deuxième produit de précipitation, qui a été filtré pour donner un deuxième lot de dioxyde de titane amorphe. Le deuxième lot était généralement utilisé pour la synthèse de nanoparticules de brookite pure. La pâte de dioxyde de titane amorphe a été diluée à 0,3 M dans des solutions aqueuses d'acide acétique (Reasol 99,75 %) ou de HCl (Aldrich, 37 %) et scellée dans une coupelle en Téflon, contenue dans un récipient sous pression (Par Instruments). Les expériences ont été réalisées pour différentes concentrations d'acide et températures afin d'établir les conditions d'obtention de produits purs en phase. La durée du traitement hydrothermal à la température optimale dans chaque système a été modifiée afin de déterminer la cinétique de croissance des particules.

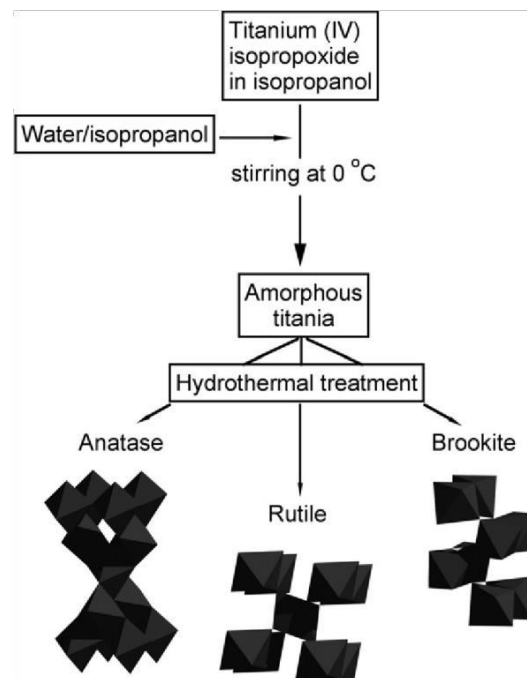
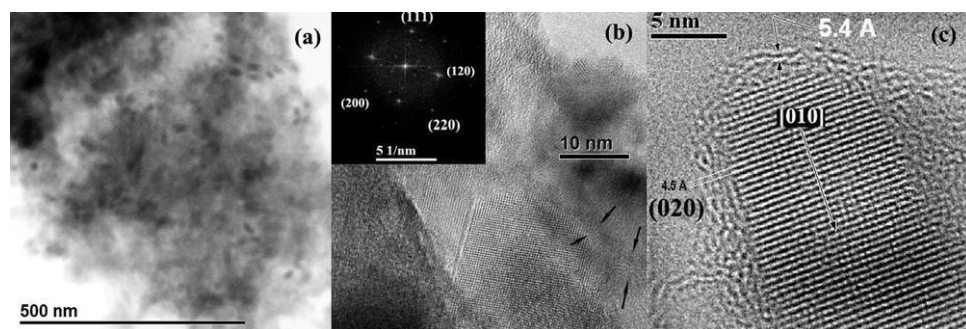


Figure II.1: Schéma de principe illustrant les étapes de la voie de synthèse des nanomatériaux TiO₂ en phase pure.

La figure 12 montre des images TEM de la phase brookite après traitement hydrothermal (175°C pendant 6,5 h) illustrant que les nanoparticules sont aplaties et allongées le long de l'axe [010] avec un rapport hauteur/largeur allant de 1,5 à 2,5. La taille moyenne des

particules est de 14 nm (voir la figure S3(c) dans les données supplémentaires (disponibles sur stacks.iop.org/Nano/19/145605)), ce qui est très proche de la taille estimée à partir de la DRX. Des images à plus fort grossissement montrent plusieurs nanoparticules constituées d'un noyau de brookite cristalline et d'une fine coque amorphe (mise en évidence par des flèches). La coquille est constituée d'une phase ordonnée à courte portée avec une distance interplanaire moyenne de 5,4 Å, qui coïncide avec la distance entre les chaînes d'octaèdres dans la brookite le long de l'axe [001], comme illustré dans la figure 13. L'observation d'un ordre à courte portée dans un matériau amorphe à proximité de nanoparticules de brookite obtenues par une voie de synthèse très différente a déjà été rapportée [38]. Ces observations suggèrent que la brookite se développe à partir d'une phase de type amorphe qui se compose de petites oligomères ayant un degré élevé de condensation le long des chaînes d'octaèdres partageant les bords.



Figures II.2: Images HRTEM typiques de nanoparticules de brookite : (a) vue d'image HAADF à faible grossissement d'un agglomérat ; ((b), (c)) images haute résolution de nanoparticules de brookite montrant une coque de type amorphe (mise en évidence par des flèches) ; l'encart dans (b) correspond à la FFT de l'image.

II.3. Mécanismes de formation de phase

L'anatase est facilement synthétisé par transformation de TiO₂ amorphe ; en fait, elle est obtenue par traitement hydrothermal de dioxyde de titane amorphe avec de l'eau sans aucun réactif supplémentaire. L'eau favorise la cristallisation du TiO₂ amorphe [24], et le processus de nucléation s'est avéré plus rapide que la croissance des particules [25]. L'acide acétique catalyse en outre la cristallisation et, en raison de la nucléation rapide et de la cinétique lente de croissance et de grossissement, le nombre de particules est important, limitant ainsi le rayon des particules à environ 8 nm à 200 °C pour des temps de traitement de l'ordre de 100 h. L'anatase avec une faible présence de brookite est

également obtenu dans des solutions de HCl 0,1 M, ce qui indique que le mécanisme de formation de l'anatase n'est pas très sensible au réactif.

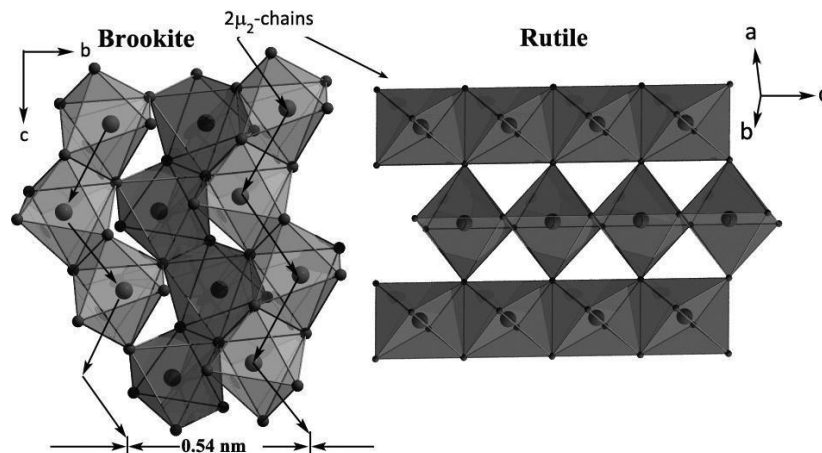


Figure II.3 : Vue schématique des chaînes d'octaèdres $2\mu_2$ dans la brookite et le rutile.

La synthèse de l'anatase est généralement réalisée dans des solutions à $\text{pH} > 1$ où le dioxyde de titane amorphe est insoluble (voir par exemple la figure S4 des données supplémentaires disponibles sur stacks.iop.org/Nano/19/145605) ; par conséquent, les processus de dissolution-précipitation devraient être négligeables. Ces résultats suggèrent que l'anatase se forme en raison de l'énergie de surface inférieure par rapport aux autres phases. L'énergie de surface inférieure affecte la formation de phase en termes de thermodynamique et de cinétique. Thermodynamiquement, l'anatase est la structure avec l'énergie totale la plus faible si les nanoparticules sont suffisamment petites. Selon la théorie classique de la nucléation, le taux de nucléation homogène, J_N , est donné par l'expression suivante [39, 40].

II.4. Structures des phases TiO_2 Crystalline Phases

Tableau 2-1. Seuls les 4 premiers polymorphes de la liste du tableau, en particulier le rutile, l'anatase, la brookite et le $\text{TiO}_2(\text{B})$, sont stables à pression ambiante ou à basse pression [41]. En général, trois des polymorphes du TiO_2 : le rutile, l'anatase et la brookite, sont reconnus comme étant présents naturellement, alors qu'il n'existe que quelques rapports sur la présence de la phase $\text{TiO}_2(\text{B})$ dans des échantillons naturels [42], [43].

Tableau II.1: Données structurales des polymorphes cristallins de TiO₂ [8].

Phases	Rutile	Anatase	Brookite	TiO ₂ (B)
Crystal system	tetragonal	tetragonal	ortho- rhombic	monoclinic
Space group	<i>P4₂/mnm</i>	<i>I4₁/amd</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/m</i>
Group	136	141	61	12
<i>a</i> (Å)	4.5941	3.7842	9.184	12.1787
<i>b</i> (Å)	4.5941	3.7842	5.447	3.7412
<i>c</i> (Å)	2.9589	9.5146	5.145	6.5249
<i>α</i> (°)	90	90	90	90
<i>β</i> (°)	90	90	90	107.054
<i>γ</i> (°)	90	90	90	90
Density (g/cm ³)	4.248	3.895	4.123	3.734
Coordination number (Ti)	6	6	6	6
Lattice energy (kJ/mol)**	0	24.75	18.53	49.16
Reference	ICSD 9161	COD 9008213	ICSD 15409	ICSD 41056

III. 5 Applications générales de dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un matériau très polyvalent qui a été utilisé dans de nombreux domaines d'application au cours des dernières décennies. Il existe quatre types de polymorphes de TiO₂ : l'anatase, le rutile, la brookite et le TiO₂(B). Les applications individuelles de chaque phase dépendent de leurs propriétés physiques et chimiques résultant des structures cristallines.

L'industrie des pigments est actuellement le plus gros consommateur de TiO₂. La phase rutile est plus recherchée dans les applications de pigments blancs que les autres phases en raison d'une luminosité appropriée de sa couleur blanche, d'une stabilité de phase plus élevée et de son indice de réflexion très élevé de 2,72 comme indiqué dans le tableau 2-2. En plus de la blancheur, la forme poudreuse du rutile (et d'autres phases TiO₂) est également un opacifiant très efficace. Cela signifie que le TiO₂ peut être utilisé comme pigment pour fournir à la fois blancheur et opacité pour de nombreuses applications telles que les peintures, les revêtements, les plastiques, le caoutchouc, le verre, les papiers, les encres, les cosmétiques ainsi qu'un composant colorant dans les dentifrices.

Le dioxyde de titane est l'un des semi-conducteurs les plus connus. Les énergies de bande

interdite des polymorphes de TiO₂ se situent dans la plage de 3,0 à 3,4 eV comme illustré dans le tableau 2.2, qui se rapporte directement à la structure de bande individuelle de chacune des phases. Sur la base des énergies de bande interdite, les phases TiO₂ peuvent utiliser les énergies des photons dans la région visible ultraviolette et proche ultraviolette du spectre électromagnétique pour les applications souhaitées.

Tableau II.2: Propriétés physiques, chimiques et optiques générales des structures TiO₂

Propriétés	Rutile	Anatase	Brookite	TiO ₂ (B)
Système cristallin	tetragonal	tetragonal	orthorhombic	monoclinic
Groupe spatial	<i>P4₂/mnm</i>	<i>I4₁/amd</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/m</i>
Point de fusion/d'ébullition	1843 °C/ 2972 °C			
Masse molaire	79.866 g/mol			
Solubilité dans l'eau	insoluble			
Densité (g/cm ³)	4.248	3.895	4.123	3.734
% Vides par volume de cellule unitaire**	0.63%	4.63%	0.87%	12.45%
Indice de réfraction **	2.72-2.73	2.52- 2.55	2.63	n/a
Énergie de la bande interdite (eV)	3.02 # [35]	3.21# [35] /3.2 ### [36]	3.27 # [35]	3.0-3.22 # [37], [38] /3.2 ### [36]

* vides cristallins calculés à partir de Crystal Explorer avec une isovaleur de 0,008 e au-3

** Polymers, Light and the Science of TiO₂, DuPont et [17]

Dérivé de données expérimentales, ## calculé à partir de CASTEP et DMol3

Les semi-conducteurs TiO₂, en particulier la phase anatase (et dans certains cas les mélanges polymorphes), sont parmi les matériaux les plus largement utilisés en raison de leurs propriétés électroniques et optiques combinées à leur nature rentable, hautement stable et respectueuse de l'environnement [44], [45], [46]. TiO₂ peut être appliqué dans plusieurs applications photographiques différentes, par exemple en tant qu'ingrédient dans les cosmétiques (un agent de blocage des ultraviolets (UV)) [47], un matériau de revêtement optiquement réfléchissant, un additif dans les porcelaines et les céramiques

[48], [49], un composant dans les cellules solaires à colorant (DSSC) [50] – [52], un excellent matériau antibuée et une surface autonettoyante [53], et comme anode dans la séparation photo-électrochimique de l'eau [54]. Une autre propriété intéressante du dioxyde de titane est sa capacité à catalyser des réactions chimiques sous irradiation à la lumière UV-visible, par exemple pour une utilisation comme épurateur de la pollution de l'eau et de l'air (photocatalyseurs pour la dégradation chimique) [54] – [57]. Récemment, la tendance d'utilisation du TiO₂ a été modifiée, passant d'une concentration normale sur les phases anatase et rutil à la phase TiO₂(B). Les applications potentielles de la phase TiO₂(B) ont été mises en évidence par de nombreux chercheurs en raison de sa structure cristalline et de ses propriétés spécifiques telles que décrites dans la section suivante.

II.6. Grandeurs physiques

II.6.1. Facteur de mérite

Les matériaux thermoélectriques sont définis par trois paramètres :

1. Le coefficient Seebeck (V/K)
2. La conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)
3. La conductivité thermique (W/m.K)

Pour être considéré comme de haute qualité, un matériau thermoélectrique doit posséder un coefficient de Peltier ou de Seebeck élevé afin de produire les effets recherchés. En outre, sa résistivité électrique ρ doit être faible pour réduire les pertes de chaleur résultant de l'effet Joule. Il est également nécessaire que la conductivité thermique k soit faible pour maintenir une différence de température significative à travers le matériau [58].

Le facteur de mérite (ZT) est utilisé pour évaluer les propriétés thermoélectriques d'un matériau et déterminer s'il est performant ou non. Un facteur de mérite élevé indique un matériau de meilleure qualité. Les meilleurs matériaux actuellement disponibles ont des valeurs de ZT légèrement supérieures à 1. Par conséquent, l'efficacité de conversion des modules thermoélectriques est limitée à environ 7 à 15%. Cela signifie que 7 à 15% de la chaleur traversant le module thermoélectrique est convertie en électricité, ou que 7 à 15% de l'électricité traversant le module est utilisée pour le refroidissement [59].

II.6.2. Conductivité électrique σ

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique. Elle indique la facilité avec laquelle les charges électriques peuvent se déplacer à travers un matériau.

Les matériaux présentant une conductivité électrique élevée, tels que les métaux, sont considérés comme de bons conducteurs électriques car ils facilitent le déplacement libre des électrons chargés négativement. En revanche, les matériaux avec une faible conductivité électrique, comme les plastiques et le bois, sont des isolants car ils entravent le flux des électrons [60].

II.6.3. Conductivité thermique λ

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transporter la chaleur. Elle représente la facilité avec laquelle la chaleur se propage à travers le matériau [60]. Les matériaux dotés d'une conductivité thermique élevée, tels que les métaux, sont considérés comme de bons conducteurs de chaleur, permettant une transmission rapide de la chaleur à travers eux. En revanche, les matériaux ayant une faible conductivité thermique, comme les plastiques et le bois, sont considérés comme de mauvais conducteurs de chaleur, isolant efficacement la chaleur

La conductivité thermique k est la somme de ces deux contributions : $\lambda = \lambda_e + \lambda_r$

Avec λ_e et λ_r respectivement les conductivités thermiques électroniques et de réseau

II. 7. Effet thermoélectrique Seebeck

II.7.1. Définition

L'effet Seebeck est un phénomène thermoélectrique dans lequel une différence de température appliquée à deux matériaux différents crée une différence de potentiel électrique. Cet effet a été découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure 1). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité [61].

L'effet Seebeck est le fondement de la thermoélectricité et est utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans la production d'énergie à partir de la chaleur, la mesure de température et le refroidissement des dispositifs électroniques. Les matériaux les plus couramment utilisés pour exploiter l'effet Seebeck sont les semi-conducteurs, les métaux et les alliages [62].

L'effet Seebeck est déterminé par le coefficient de Seebeck, qui mesure la quantité de tension générée par unité de différence de température. Le coefficient de Seebeck est déterminé par les propriétés électriques et thermiques du matériau, telles que la densité d'états électroniques et la conductivité thermique [63].

De nombreuses recherches sont actuellement en cours pour améliorer l'efficacité de la conversion thermoélectrique en utilisant des matériaux innovants et en concevant des dispositifs plus efficaces. Des progrès significatifs ont été réalisés dans la recherche sur les matériaux thermoélectriques et les applications de l'effet Seebeck, ouvrant la voie à de nouvelles avancées technologiques.

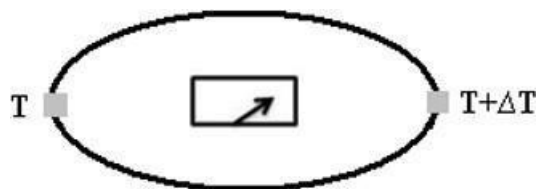


Figure II.4: Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [63].

II.7.2. Schéma de principe

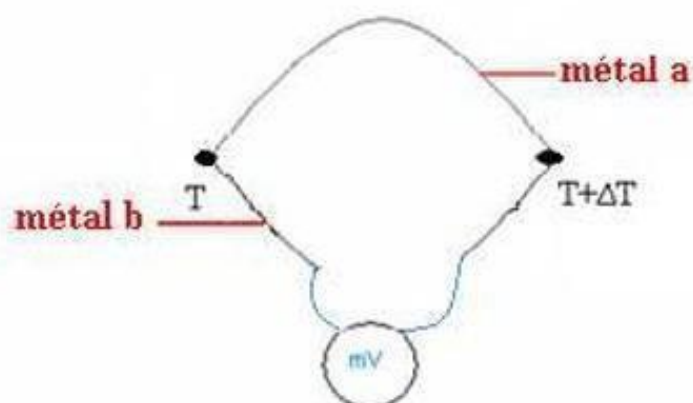


Figure II.5: Principe de l'effet Seebeck [8].

Lorsqu'un gradient de température (dT) est présent le long d'un conducteur, il engendre une différence de potentiel (dV) de manière intrinsèque, et cette différence est proportionnelle à la variation de température. Cette relation de proportionnalité est exprimée par le coefficient Seebeck, qui représente la constante de proportionnalité reliant la différence de température et la différence de potentiel électrique [36].

$$\alpha_{ab} = S_{ab} = \frac{dV}{dT}$$

II.7.3. Explication du phénomène

Lorsqu'un métal est exposé à un gradient de température ΔT , les électrons présentent une énergie moyenne plus élevée du côté chaud par rapport au côté froid. Cette disparité énergétique crée un gradient énergétique qui génère une force, entraînant la diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid. Ce processus de diffusion entraîne une polarisation du matériau, avec une accumulation d'électrons majoritaires négatifs du côté froid et d'électrons majoritaires positifs du côté chaud. Cette polarisation induit la création d'un champ électrique E qui facilite la diffusion des électrons froids vers le côté chaud [64].

II.7.4. Optimisation des paramètres des matériaux thermoélectriques

Avec une énorme quantité de chaleur perdue sous forme de chaleur résiduelle, le besoin de matériaux thermoélectriques à hautes performances devient impérieux. Les matériaux thermoélectriques peuvent convertir la chaleur en électricité directement et vice versa. Pour qu'un matériau thermoélectrique soit compétitif, il faut une efficacité élevée, qui est évaluée par son facteur de mérite sans dimension, $zT = (S^2\sigma/\kappa) T$, où S , σ , κ et T sont respectivement le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la température en Kelvin. L'excellente performance thermoélectrique d'un matériau nécessite un facteur de puissance élevé ($S^2\sigma$) et une faible conductivité thermique (κ) [65-67]. Cependant, la caractéristique interdépendante de S , σ et κ empêche l'amélioration de la valeur de zT . L'augmentation de la conductivité électrique conduit généralement à une diminution du coefficient Seebeck. De même, la réduction de la conductivité thermique entraîne souvent une diminution de la conductivité électrique. Par conséquent, l'augmentation des propriétés électriques mais la diminution de la conductivité thermique est d'une grande importance pour les matériaux thermoélectriques. Les thermoélectriques à base de TiO₂ à structure rutile suscitent un intérêt croissant en raison de leur non-toxicité, des réserves abondantes de matières premières sur Terre et de leur bonne stabilité à haute

température [68]. Cependant, le principal obstacle à leur application et à leur exploitation est la performance thermoélectrique modeste, résultant de la résistivité électrique et de la conductivité thermique relativement élevées [69-70].

L'optimisation de ces paramètres thermoélectrique à savoir le facteur de mérite thermoélectrique (ZT), le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique s'avère un paradoxe pour notre matériau hybride à base de PVA/SiO₂/TiO₂ contenant un matériau thermoélectrique à base de dioxyde de titane en structure rutile.

Références bibliographiques

- [1] Hagfeldt, A., & Graetzel, M. (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical reviews*, 95(1), 49-68.
- [2] Hoffmann, M. R. (1995). Martin., ST, Choi, W., Bahnemann, DW. *Chem. Rev*, 95, 69.
- [3] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- [4] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [5] Matijevic, E. (1986). Monodispersed colloids: art and science. *Langmuir*, 2(1), 12-20.
- [6] Sugimoto, T. (1987). Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 28, 65-108.
- [7] Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry*, 18(4), 259-341.
- [8] Anderson, M. A. (1988). Gieselmann MJ and Xu Q. J. *Membr. Sci.*, 1988, 39.
- [9] Barringer, E. A., & Bowen, H. K. (1985). High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties. *Langmuir*, 1(4), 414-420.
- [10] Jean, J. H., & Ring, T. A. (1986). Nucleation and growth of monosized titania powders from alcohol solution. *Langmuir*, 2(2), 251-255.
- [11] Look, J. L., & Zukoski, C. F. (1992). Alkoxide-derived titania particles: use of electrolytes to control size and agglomeration levels. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(6), 1587-1595.
- [12] Morales, B. A., Novaro, O., Lopez, T., Sanchez, E., & Gomez, R. (1995). Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases. *Journal of materials research*, 10(11), 2788-2796.
- [13] Vorkapic, D., & Matsoukas, T. (1999). Reversible agglomeration: a kinetic model for the peptization of titania nanocolloids. *Journal of colloid and interface science*, 214(2), 283-291.
- [14] Penn, R. L., & Banfield, J. F. (1999). Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(10), 1549-1557.

- [15] Barbé, C. J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., & Grätzel, M. (1997). Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12), 3157-3171.
- [16] Zaban, A., Aruna, S. T., Tirosh, S., Gregg, B. A., & Mastai, Y. (2000). The effect of the preparation condition of TiO₂ colloids on their surface structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(17), 4130-4133.
- [17] Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R., & Ying, J. Y. (1998). Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10871-10878.
- [18] Oskam, G., Nellore, A., Penn, R. L., & Searson, P. C. (2003). The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8), 1734-1738.
- [19] Zhang, H., & Banfield, J. F. (1998). A model for exploring particle size and temperature dependence of excess heat capacities of nanocrystalline substances. *Nanostructured materials*, 10(2), 185-194.
- [20] Zhang, H., & Banfield, J. F. (2000). Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3481-3487.
- [21] Navrotsky, A. (2003). Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. *Geochemical transactions*, 4, 1-4.
- [22] Naicker, P. K., Cummings, P. T., Zhang, H., & Banfield, J. F. (2005). Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(32), 15243-15249.
- [23] Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., & Qi, L. (1995). Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chemistry of Materials*, 7(4), 663-671.
- [24] Yanagisawa, K., Yamamoto, Y., Feng, Q., & Yamasaki, N. (1998). Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions. *Journal of materials research*, 13(4), 825-829.
- [25] Yanagisawa, K., & Ovenstone, J. (1999). Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(37), 7781-7787.
- [26] Aruna, S. T., Tirosh, S., & Zaban, A. (2000). Nanosize rutile titania particle synthesis viaa hydrothermal method without mineralizers. *Journal of Materials*

- Chemistry, 10(10), 2388-2391.
- [27] Li, J. G., Ishigaki, T., & Sun, X. (2007). Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13), 4969-4976.
- [28] Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., ... & Yanagida, S. (2001). Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *Journal of Materials Chemistry*, 11(6), 1694-1703.
- [29] Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L., & Jolivet, J. P. (2001). Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. *Journal of materials chemistry*, 11(4), 1116-1121.
- [30] Wu, M., Lin, G., Chen, D., Wang, G., He, D., Feng, S., & Xu, R. (2002). Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. *Chemistry of Materials*, 14(5), 1974-1980.
- [31] Nagase, T., Ebina, T., Iwasaki, T., Hayashi, H., Onodera, Y., & Chatterjee, M. (1999). Hydrothermal synthesis of brookite. *Chemistry letters*, 28(9), 911-912.
- [32] Wang, C. C., & Ying, J. Y. (1999). Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemistry of materials*, 11(11), 3113-3120.
- [33] Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., ... & Yanagida, S. (2001). Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *Journal of Materials Chemistry*, 11(6), 1694-1703.
- [34] Park, N. G., Van de Lagemaat, J., & Frank, A. A. (2000). Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38), 8989-8994.
- [35] Wang, W., Gu, B., Liang, L., Hamilton, W. A., & Wesolowski, D. J. (2004). Synthesis of rutile (α -TiO₂) nanocrystals with controlled size and shape by low-temperature hydrolysis: effects of solvent composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(39), 14789-14792.
- [36] Koelsch, M., Cassaignon, S., Minh, C. T. T., Guillemoles, J. F., & Jolivet, J. P. (2004). Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. *Thin Solid Films*, 451, 86-92.
- [37] Tomita, K., Petrykin, V., Kobayashi, M., Shiro, M., Yoshimura, M., & Kakihana,

- M. (2006). A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(15), 2378-2381.
- [38] Bakardjieva, S., Stengl, V., Szatmary, L., Subrt, J., Lukac, J., Murafa, N., & Petrova, N. (2006). Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity. *Journal of Materials Chemistry*, 16(18), 1709-1716.
- [39] Jolivet J-P (2003). *Metal Oxide Chemistry and Synthesis—From Solution to Solid State* (New York: Wiley).
- [40] Oskam, G. (2006). Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *Journal of sol-gel science and technology*, 37, 161-164.
- [41] Zhang, H., & Banfield, J. F. (2014). Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. *Chemical reviews*, 114(19), 9613-9644.
- [42] Banfield, J. F., & Veblen, D. R. (1992). Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals. *American Mineralogist*, 77(5-6), 545-557.
- [43] Banfield, J. F., Veblen, D. R., & Smith, D. J. (1991). The identification of naturally occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement. *American Mineralogist*, 76(3-4), 343-353.
- [44] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [45] Kamegawa, T., Suzuki, N., & Yamashita, H. (2011). Design of macroporous TiO₂ thin film photocatalysts with enhanced photofunctional properties. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1411-1416.
- [46] Paz, Y., Luo, Z., Rabenberg, L., & Heller, A. (1995). Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *Journal of materials research*, 10, 2842-2848.
- [47] Jacobs, J. F., Van de Poel, I., & Osseweijer, P. (2010). Sunscreens with titanium dioxide (TiO₂) nano-particles: a societal experiment. *Nanoethics*, 4, 103-113.

- [48] Galusek, D., & Ghillányová, K. (2010). Ceramic oxides. *Ceramics science and technology*, 2, 1-58.
- [49] Yazawa, T., Machida, F., Kubo, N., & Jin, T. (2009). Photocatalytic activity of transparent porous glass supported TiO₂. *Ceramics International*, 35(8), 3321-3325.
- [50] Murakami, T. N., Kijitori, Y., Kawashima, N., & Miyasaka, T. (2004). Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 187-191.
- [51] Dar, M. I., Chandiran, A. K., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., & Shivashankar, S. A. (2014). Controlled synthesis of TiO₂ nanoparticles and nanospheres using a microwave assisted approach for their application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(6), 1662-1667.
- [52] Shinde, P. S., & Bhosale, C. H. (2008). Properties of chemical vapour deposited nanocrystalline TiO₂ thin films and their use in dye-sensitized solar cells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 83-88.
- [53] Tavares, C. J., Vieira, J., Rebouta, L., Hungerford, G., Coutinho, P., Teixeira, V. & Fernandes, A. J. (2007). Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO₂ thin films on glass substrates. *Materials Science and Engineering: B*, 138(2), 139-143.
- [54] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.
- [55] Lin, H., Rumaiz, A. K., Schulz, M., Wang, D., Rock, R., Huang, C. P., & Shah, S. I. (2008). Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 151(2), 133-139.
- [56] Cross, A. J., Dunnill, C. W., & Parkin, I. P. (2012). Production of predominantly anatase thin films on various grades of steel and other metallic substrates from TiCl₄ and ethyl acetate by atmospheric pressure CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 18(4-6), 133-139.
- [57] Mohamed, M. M., Asghar, B. H. M., & Muathen, H. A. (2012). Facile synthesis of mesoporous bicrystallized TiO₂ (B)/anatase (rutile) phases as active photocatalysts for nitrate reduction. *Catalysis Communications*, 28, 58-63.
- [58] Karmakar, B., De, G., & Ganguli, D. (2000). Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. *Journal of non-crystalline solids*, 272(2-3), 119-126.

- [59] De, G., Kundu, D., Karmakar, B., & Ganguli, D. (1993). FTIR studies of gel to glass conversion in TEOS-fumed silica-derived gels. *Journal of non-crystalline solids*, 155(3), 253-258.
- [60] Wang, H., Xu, P., Zhong, W., Shen, L., & Du, Q. (2005). Transparent poly (methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities. *Polymer Degradation and Stability*, 87(2), 319-327.
- [61] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- [62] C. Sanchez, F. Babonneau et coll. (1996) *Matériaux hybride* Masson.
- [63] Paul S., (1996) *Surface Coatings Science and Technology*, Wiley, New York.
- [64] Chiantore, O., Trossarelli, L., & Lazzari, M. (2000). Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer*, 41(5), 1657-1668.
- [65] Rowe, D. M. (Ed.). (2018). *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC press.
- [66] He, J., Kanatzidis, M. G., & Dravid, V. P. (2013). High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach. *Materials Today*, 16(5), 166-176.
- [67] Kanatzidis, M. G. (2010). Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm?. *Chemistry of materials*, 22(3), 648-659.
- [68] Das, K., Choudhury, P., & Das, S. (2002). The Al-O-Ti (aluminum-oxygen-titanium) system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 23(6), 525-536.
- [69] Sheppard, L. R., Bak, T., & Nowotny, J. (2006). Electrical properties of niobium-doped titanium dioxide. 1. Defect disorder. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45), 22447-22454.
- [70] Bayerl, D., & Kioupakis, E. (2015). Theoretical limits of thermoelectric figure of merit in n-type TiO₂ polymorphs. *Physical Review B*, 91(16), 165104.

Chapitre III

Matériaux utilisés, Méthodologie et Techniques Expérimentales

Introduction

Après avoir décrit dans la littérature (Chapitre I, II, et III) les matériaux hybrides, le dioxyde de titane, les méthodes d'élaboration et de dépôt de matériaux hybrides en général ainsi que la méthode sol-gel en particulier, et des généralités sur les matériaux utilisés, dans cette partie expérimentale nous allons maintenant consacrer le chapitre III à présenter dans la première partie tous les matériaux utilisés pour la préparation des échantillons, dans la deuxième partie de ce chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées les résultats obtenues ainsi que leurs interprétations détaillés.

III.1. Caractéristiques générales des matériaux utilisés et méthodologie

III.1.1. Caractéristiques générales des matériaux utilisés

Tous ces matériaux ont été fournis par Sigma-Aldrich. De l'eau distillée a été utilisée tout au long des expériences. Tous les produits chimiques et matériaux ont été obtenus et utilisés tels que reçus sans aucune purification supplémentaire.

III.1.1.1. Alcool polyvinylique (PVA)

Le poly (alcool vinylique) utilisé dans cette étude à un degré de polymérisation = 1800, hydrolysé à 98% avec $M_w = 15000 \text{ g/mol}$, présenté sous forme de poudre blanche cristalline résultant de l'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle. Ces caractéristiques sont données dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristique du PVA utilisé [1].

Propriétés	
Formule générale	- (CH(OH)CH ₂ -) _n
Densité	1.19
Point d'ébullition	230°C
Solubilité (solvent)	Eau

III.1.1.2. Dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane TiO₂ en phase rutile avec une taille de particules moyenne de 10-25 nm, avec une pureté de 93%, est utilisé comme nanocharge pour le renforcement des matrices polymères, les caractéristiques décrites par le fournisseur sont données dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques du dioxyde de titane TiO_2 utilisés [2].

Spécification	Valeur
Forme du Crystal	Rutile
Poids moléculaire (g/mol)	79.90
Taille des particules moyennes	10-25 nm
Stabilité chimique	Stable
Densité relative	3.4 – 4.3

III.1.1.3. TEOS comme source de silice (SiO_2)

Le précurseur d'orthosilicate de tétraéthyle (98 %, $M_w = 208,33$ g/mol, $d = 0,933$ g/ml) a été utilisé comme source de silice (SiO_2) en utilisant la méthode sol-gel.

Tableau III .3 : Caractéristiques du TEOS utilisé [3].

Produit	Propriétés	
TEOS	Formule générale	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
	Poids moléculaire	208.33
	Pureté	98. %

III.1.1.4. Réactifs et solvants**III.1.1.4.a. Éthanol**

Les caractéristiques de l'éthanol utilisé sont données dans le tableau donné ci-dessous.

Tableau III.4 : Caractéristiques de l'éthanol utilisé [3].

Produit	Propriétés	
Ethanol	Formule générale	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	Poids moléculaire	46.07g/mol
	Densité	0.789g/ml
	Pureté	96%

III.1.1.4.b Acide chlorhydrique (HCl)

Les caractéristiques de l'acide chlorhydrique sont données dans le tableau III.5

Tableau III.5 Caractéristiques de l'HCL utilisé [3].

Product	Propriétés	
Acide chlorhydrique	Poids moléculaire	36.46g/mol
	Densité	1.19
	Pureté	38%

III.1.2. Méthodologie de développement des matériaux

III.1.2.1 Choix du précurseur

Les matériaux hybrides que nous avons développés résultent de l'association d'un précurseur et d'une poudre de polymère. Le précurseur utilisé, fourni par Sigma Aldrich, est : le tétraéthoxysilane (TEOS, 98%) et le polymère est le PVA. Les précurseurs de type organosilane de formule $Rn'SiX_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxyde, halogénure, carboxylate, etc.), et R' un groupement organique. Le choix du précurseur est guidé par la nature de l'hybride que l'on souhaite obtenir (classe I ou II) comme décrit au chapitre I. La classe II des hybrides que nous avons développés présente l'avantage, par rapport à la classe I, d'être issue d'un précurseur contenant lui-même une liaison forte entre sa partie minérale et sa partie organique. D'autre part, et indépendamment de la nature du précurseur, il est nécessaire de s'assurer lors du processus de synthèse, de la stabilité de l'interface organométallique initialement établie par la liaison chimique Si-R. Cette propriété, qui dépend de la nature de l'élément inorganique et du groupement organique, est atteinte dans le cas du précurseur que nous avons choisi. En effet, pour des éléments chimiques peu électropositifs comme le silicium, des liaisons covalentes de type Si-C, stables à l'hydrolyse, permettront de synthétiser des matériaux hybrides de classe II. La stabilité des groupements organiques liés au réseau inorganique permet d'éviter un inconvénient des composés hybrides de classe I : le départ éventuel d'entités organiques lors de l'utilisation du matériau.

L'autre avantage du précurseur choisi est de conduire à des hybrides présentant une meilleure définition de l'interface organique-inorganique et par conséquent une meilleure compréhension du matériau et de la relation microstructure-propriétés mécaniques, ainsi qu'un ajustement plus aisé du caractère hydrophile ou hydrophobe.

III.1.2.2. Schéma expérimental

Un schéma général du procédé sol-gel conduisant à la préparation des films hybrides utilisant l'orthosilicate de tétraéthyle est présenté à la Figure III.1.

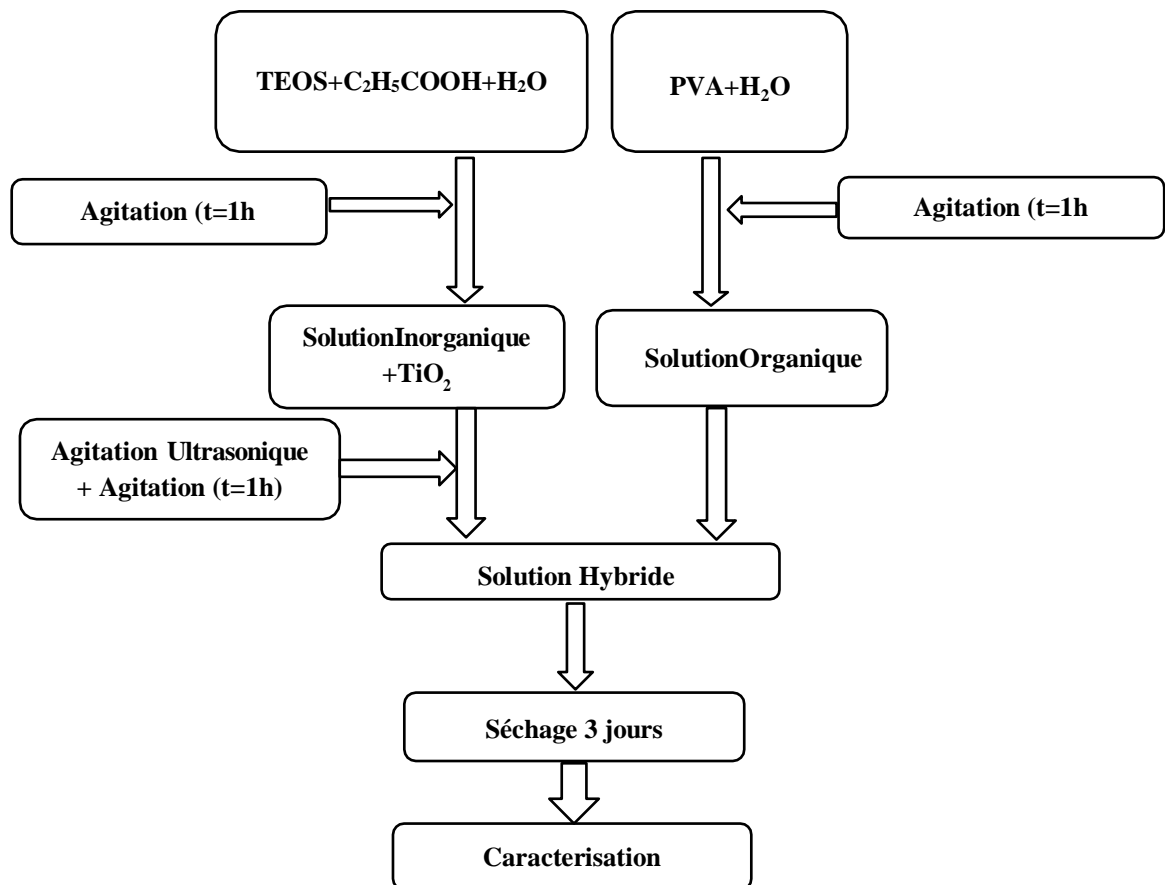


Figure III.1 Méthodologie expérimentale de la synthèse d'un matériau hybride

PVA- silica-Nano TiO₂ Etapes sol-gel

III.1.2.3. Films PVA purs :

Tout d'abord, une quantité suffisante de PVA (5 g) a été dissoute dans 100 ml d'eau distillée (5 %). Le mélange a ensuite été mélangé magnétiquement et chauffé pendant 1 heure à 80 °C jusqu'à ce que le mélange paraisse homogène et visqueux. Le gel a été placé dans une boîte de Pétri pendant trois jours pour le laisser se solidifier à température ambiante.

III.1.2.4. Films PVA/SiO₂ :

5 g de PVA ont été dissous de la même manière qu'indiqué ci-dessus. Différentes concentrations de TEOS variant de 10 à 90 % ont été dissoutes dans de l'éthanol et de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique dans un rapport molaire de 1: 4: 1: 0,04 de TEOS/Ethanol/Eau/HCl, respectivement.

Ce mélange a été chauffé à 60 °C et agité pendant 1 heure. Ensuite, la solution de PVA a été progressivement ajoutée séparément à chaque solution de TEOS et le mélange résultant a été soigneusement mélangé pendant 1 heure par agitation à 60 °C. La solution obtenue a été versée dans une boîte de Pétri et laissée se solidifier à température ambiante pendant 3 jours.

III.1.2.5. Films PVA/SiO₂/TiO₂

La solution PVA/SiO₂ a été préparée en utilisant la même procédure expérimentale que celle décrite ci-dessus. Pour éviter l'agglomération des nanoparticules, les nanoparticules de TiO₂ ont été ajoutées à l'eau et agitées magnétiquement vigoureusement pendant 3 heures avant d'être soumises à une sonication pendant 1 heure. Le mélange a été mélangé avec la solution PVA et TEOS sous agitation magnétique pendant 1 heure, puis soumis à une nouvelle sonication pendant 1 heure pour assurer une bonne dispersion. Enfin, le mélange a été versé dans une boîte de Pétri et laissé solidifier pendant 3 jours à température ambiante. Toutes les compositions des films hybrides sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Compositions et préparation de la solution hybride PVA/SiO₂/TiO₂. P : PVA pure, PS : PVA/SiO₂, PST1 : PVA/SiO₂/TiO₂ (1wt %).

Echantillon	PVA (%)	TEOS (%)	Silica (%)	TEOS (%) en Solution	PVA (%) en solution	silica: PVA rapport en Solution	H ₂ O/T EOS (mol) rapport	HCL/T EOS (mol) ratio	TiO ₂ (g)	Apparence des films
P	100	0	0	0	5	0 : 1	0	0	0	Transparent
PS	60	40	16	3	4.5	1 : 1.5	1	0.04	0	Transparent
PST1	60	40	16	3	4.5	1 : 1.5	1	0.04	0.5	Opaque

III.1.3. Conclusion

Cette première partie du chapitre III a été consacrée à la préparation de films hybrides avec une explication des conditions expérimentales utilisées dans ce travail ainsi que leur organigramme, le matériau hybride PVA/SiO₂/TiO₂ a été synthétisé avec succès. Nous allons maintenant présenter dans une deuxième partie les différentes techniques de caractérisation utilisées.

III.2. Techniques expérimentales

Dans cette deuxième partie du chapitre III, nous allons décrire les techniques de caractérisation (FTIR, ATG, XDR) mises en œuvre au cours de ce travail ainsi que les instruments associés. Il ne s'agit pas, ici, de décrire en détail chaque technique mais de

donner les grandes lignes utilisées pour obtenir et interpréter les résultats. Les techniques répertoriées ont permis d'analyser la morphologie, les propriétés physico-chimiques et thermiques de matériaux hybrides en couches minces.

III.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer FTIR Spectrum 1000 en mode transmission à température ambiante. Après une moyenne de 32 scans, les échantillons ont été scannés de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre Phillips X'PERT Pro à température ambiante en utilisant une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ et une longueur d'onde de rayons X de 1,54 Å, un courant de 30 mA et une tension de générateur de 40 kV. La plage de balayage 2θ était de 5 à 70 en mode temps fixe 0 avec un intervalle de pas de 0,02.

III.2.3. Spectrophotométrie UV-VIS :

Les spectres d'absorption et de transmission UV-VIS des échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 4B dans la plage de 200 à 800 nm.

III.2.4. Analyse ATG :

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'un système Star de Mettler Toledo dans une atmosphère de N_2 de 30 à 700 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C par minute.

III.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage :

L'analyse thermique a été réalisée dans un calorimètre différentiel à balayage (DSC) Perkin-Elmer, dans une atmosphère de N_2 . La plage de température étudiée était de -50 à 270°C. La vitesse de chauffe était de 20 C/min. Le poids typique des échantillons était de 6 mg.

III.2.6. Absorption d'eau :

Le taux relatif d'absorption d'eau dans des conditions saturées a été déterminé en séchant les films pendant 12 heures dans une étuve à vide à 50°C, avant de les immerger dans de l'eau distillée.

L'absorption d'eau des films dans des conditions saturées a été calculée selon la procédure ASTM-D570-81. L'eau des composites (W) a été calculée à l'aide de l'équation suivante et tracée en fonction du temps :

$$W(\%) = \left[\frac{m_t - m_0}{m_0} \right] \cdot 100$$

Où W est l'absorption d'eau (en pourcentage), m_0 est le poids du film sec initial et m_t est le poids du film gonflé.

III.2.7. Angle de contact :

5 μ l d'eau ont été déposés sur la surface du film à température ambiante à une humidité relative de 30% \pm 5%, à l'aide d'un instrument goniomètre et tensiomètre d'angle de contact de type rame-hart. Une (caméra CCD numérique rapide) a été utilisée pour capturer l'image de la goutte d'eau. L'angle de contact est l'angle créé par la ligne de base et la tangente au point où la goutte d'eau entre en contact avec la surface.

III.2.8. Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ainsi que les dispositifs expérimentaux associés ont été exposés. Pour nos études, le principe de base de chaque technique a été rappelé et l'instrumentation correspondante a été décrite. Nous allons maintenant présenter l'ensemble des résultats obtenus grâce à la mise en œuvre de toutes les techniques mentionnées ci-dessus.

Références bibliographiques

- [1] PVA powder sigma aldrich www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/aldrich/348406
- [2] TiO₂ nanoparticles Sigma Aldrich www.sigmaaldrich.com
- [3] TEOS SigmaAldrich www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/aldrich/131903

Chapitre IV

Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus à partir de notre étude. Le chapitre est structuré en deux sections principales. Tout d'abord, nous étudions l'influence de SiO_2 sur les propriétés du PVA, en analysant son impact sur diverses caractéristiques physiques et chimiques. Deuxièmement, nous examinons l'effet de TiO_2 sur les propriétés physico-chimiques et thermiques des hybrides PVA/ SiO_2 , en explorant comment ce composant affecte le comportement des matériaux dans différentes conditions. Ensemble, ces deux sections fournissent une analyse complète des propriétés et du comportement des hybrides PVA/ SiO_2 / TiO_2 , mettant en lumière les facteurs importants qui peuvent avoir un impact sur leurs performances dans diverses applications.

IV.1 Structure et morphologie des films hybrides

IV.1.1 Analyse par spectroscopie à transformée de fourrier (FTIR)

Pour caractériser la présence de groupes chimiques spécifiques dans les matériaux, le PVA pur, le PVA- SiO_2 et le PVA- SiO_2 - TiO_2 ont été analysés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) dans la gamme de nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} .

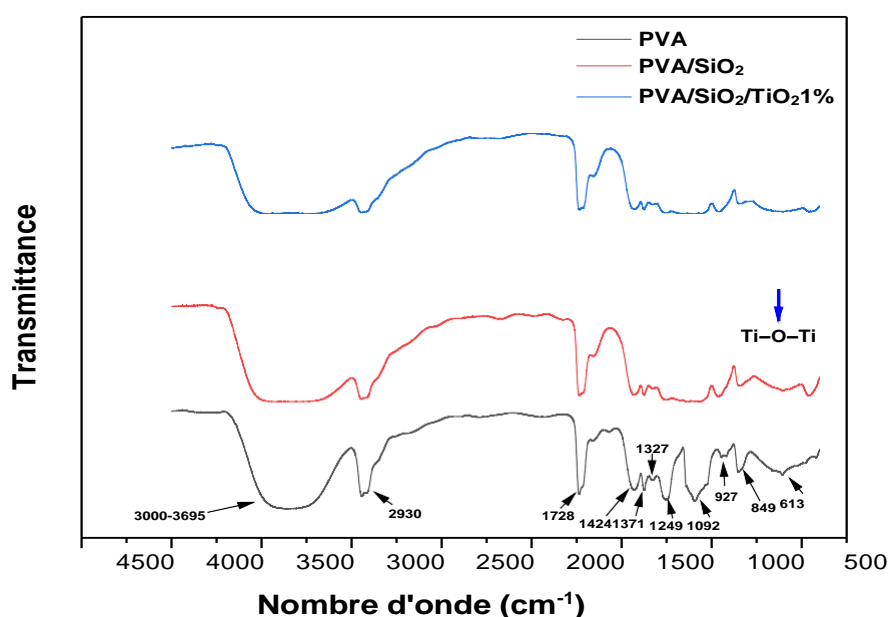


Figure IV.1 : Spectre FTIR des films du PVA pure, des films hybrides du PVA/ SiO_2 et PVA/ SiO_2 / TiO_2 (1%).

La figure IV.1 présente les spectres FT-IR. Pour tous les échantillons, un large pic d'absorption est centré sur 3000–3660 cm^{-1} , ce qui est dû à la présence du groupe hydroxyle des molécules de PVA et de l'eau adsorbée (HOH) et aux vibrations d'étirement des groupes Si-OH résultant de l'incomplétude de la réaction de condensation du TEOS [1].

La bande vibrationnelle observée entre 2816 et 2990 cm^{-1} fait référence à l'étirement de la bande vas (CH_2) et de la bande symétrique vs(CH_2) de CH_2 des groupes alkyles du PVA [2].

Une bande faible est observée à 2285 cm^{-1} et a été attribuée à la fréquence de la combinaison de (C-H) et (C-C) ([3]. Les pics entre 1623–1763 cm^{-1} ont été attribués au mode d'étirement C=C et/ou à l'étirement C=O du groupe acétate restant après la préparation du PVA à partir de l'hydrolyse du poly (acétate de vinyle) [4]. Deux bandes fortes observées à 1424 et 849 cm^{-1} ont été attribuées aux modes de flexion et d'étirement du groupe CH_2 , respectivement [3,5]. La bande faible à 1328 cm^{-1} est attribuée à la fréquence combinée du groupe (CH + OH) [3]. La bande autour de 1249 cm^{-1} est attribuée à la vibration oscillante vw (CH).

La bande forte à 1092 cm^{-1} et la bande nette à 927 cm^{-1} sont attribuées au C-O et au C-C groupes s'étirant dans la phase cristalline et la phase amorphe de la matrice PVA, respectivement [6]. L'intensité de la bande forte à 1092 cm^{-1} augmente à mesure que le degré de cristallinité augmente [7].

Pour les échantillons contenant de la silice, les pics entre 920–950 cm^{-1} sont attribués à l'étirement Si-OH (silanol) et à l'étirement symétrique C-O (éther) [8].

La large bande dans la région 1052–1100 cm^{-1} qui pourrait être attribuée à la vibration d'étirement Si-O-Si, indique que le réseau de silice s'est formé avec succès [8,9]. Il convient de noter que le pic à 1092 cm^{-1} s'est aplati dans l'échantillon contenant la silice, ce qui indique la diminution de la cristallinité et que le réseau silice/PVA s'est formé avec succès. Le pic à 1085 cm^{-1} dû aux vibrations d'étirement Si-O-C montre que le processus organique était connecté de manière covalente à la phase inorganique [10]. Il est frappant de constater que la large bande entre 3000-3695 cm^{-1} (3660) montre un élargissement par rapport à la vibration d'étirement hydroxyle du PVA pur. Cela est dû à l'apparition de nouvelles bandes à 3100-3200 cm^{-1} qui sont attribuées à la liaison hydrogène entre le PVA

et la silice par l'intermédiaire de leurs groupes hydroxyles, mais aussi au groupe hydroxyle lié à l'hydrogène ayant une association polymère [9].

Par rapport au PVA pur et au PVA-SiO₂, de nouvelles bandes d'absorption larges autour de 450-800 cm⁻¹ sont présentes dans les spectres FT-IR du PVA/SiO₂ à différentes teneurs en TiO₂, qui sont attribuées aux liaisons Ti-O-Ti. Les positions de bande FT-IR observées et leurs attributions sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Assignement des pics FTIR et leurs nombres d'onde correspondants.

Assignement des bandes	Nombre d'onde(cm ⁻¹)
O-H stretching	625
CH ₂ stretching	852
C-C stretching	917
C-O stretching	1100
C-H +OH combination frequencies	1328
CH ₂ bending	1429
C=C stretching vibration	1660
-	1710
C-H+C-C stretching	2169
CH ₂ stretching	2938
O-H stretching	3127
-	3493
Si-O + C-O stretching	920–950
Si -O-Si stretching	1052–1100 and 460
Si-O-C stretching	1085
Ti-O-O + Ti-O-Ti stretching	450
C—C stretching ; l'augmentation de l'intensité peut être relie à la diminution de la cristallinité, i.e., représentes la conformation noncristalline du carbone principale du PVA	920

Ces résultats ont également été confirmés par analyse DRX [14]. Nakane et al [14] ont observé que la cristallinité du PVA diminuait considérablement dans les composites hybrides PVA/Silice. Ce comportement peut être imputable à la chute de cristallinité et de liaison hydrogène à l'interface particules PVA-silice. Ces données confirment les résultats obtenus par DSC, angle de contact avec l'eau et absorption d'eau, qui seront discutés prochainement.

IV.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

La Figure VI.2 présente les diagrammes de diffraction des rayons X (XDR) des films du PVA pur et des films hybrides PVA/SiO₂ et PVA/SiO₂/TiO₂ (1%).

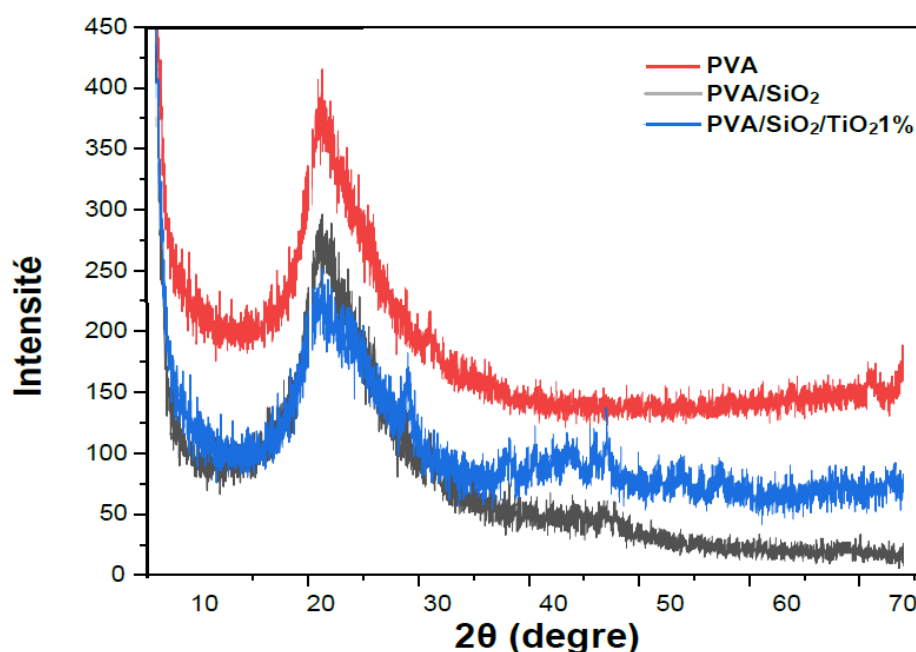


Figure IV.2 : Diagrammes de rayons X des films du PVA pure, des films hybrides du PVA/SiO₂ et PVA/SiO₂/TiO₂ (1%).

L'échantillon de PVA pur présente un pic autour de 2θ égal à 20° , correspondant au plan (101) du PVA semi-cristallin [15]. Ce pic devient beaucoup plus large et se déplace dans l'échantillon qui contient de la silice. Ces résultats montrent que la présence de SiO₂ dans les films hybrides affecte la cristallinité du PVA. Pour l'échantillon contenant 1% de TiO₂, le pic de diffraction devient aplati avec l'absence de tout signe d'Anatase, de Rutile ou de Brookite ; ce qui confirme son interaction avec le PVA/SiO₂.

IV.2.1. Spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie UV-VIS peut être utilisée pour mesurer l'absorption, la transmission et la réflectivité d'une large gamme de substances et de matériaux technologiquement importants.

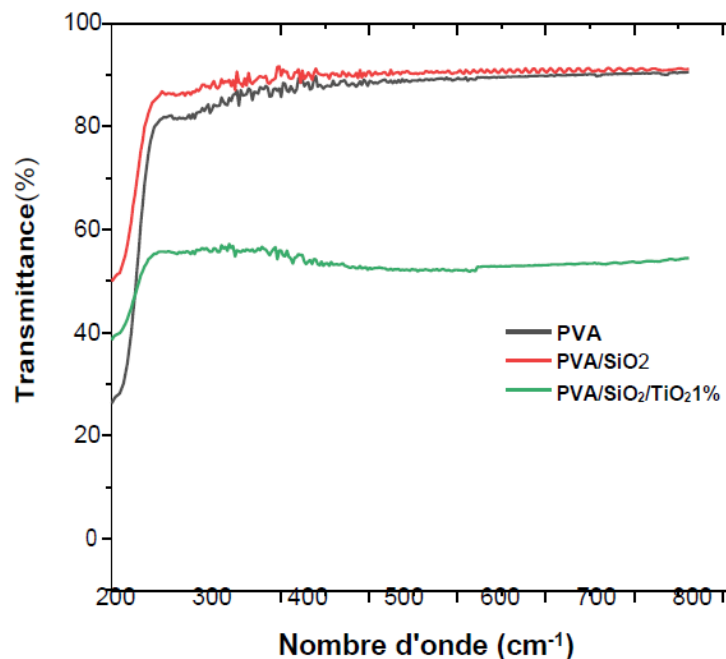


Figure IV.3: Spectre de transmission UV-VIS des films PVA pure, des films hybrides PVA/SiO₂ et PVA/SiO₂/TiO₂ (1%).

La Figure IV.3 montre le spectre de transmission UV-VIS dans la plage de 200 à 800 nm pour les composites PVA pur, PVA/silice et PVA-silice-TiO₂ avec différentes teneurs en TiO₂.

Le PVA pur présente une bonne transparence (88 à 90 %) dans la région visible (400 à 780 nm). De plus, on observe qu'une augmentation de la teneur en SiO₂ entraîne une transparence plus élevée (91 à 92 %) dans la même région en raison de la taille plus petite des particules et de la dispersion plus élevée. On peut également remarquer que la transmittance diminue en incluant du TiO₂. Cela est dû au fait que les particules de TiO₂ absorbent et diffusent la lumière provenant du film composite [17,19]. Ces résultats sont similaires à ceux décrits par Chiang et Mallakpour et al [18]. Les bandes caractéristiques présentes à 288 et 236 nm dans les échantillons de PVA pur et de PVA/silice sont dues à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la liaison insaturée Si=O de la silice, C=O et/ou C=C principalement dans la structure tête-queue du polymère PVA pur [20]. En raison de la présence de doublets d'électrons non liés sur le substituant hydroxyle et Si-O-Si, les bandes d'absorption à 298,50 nm et 290,50 nm sont dues aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ [21].

IV.3. Propriétés thermiques

IV.3.1. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes thermogravimétriques des composites PVA, PVA/SiO₂ et PVA/SiO₂/TiO₂ purs sont présentés dans les Figure IV.4 a, Figure IV.4b et Figure IV. 4c, respectivement.

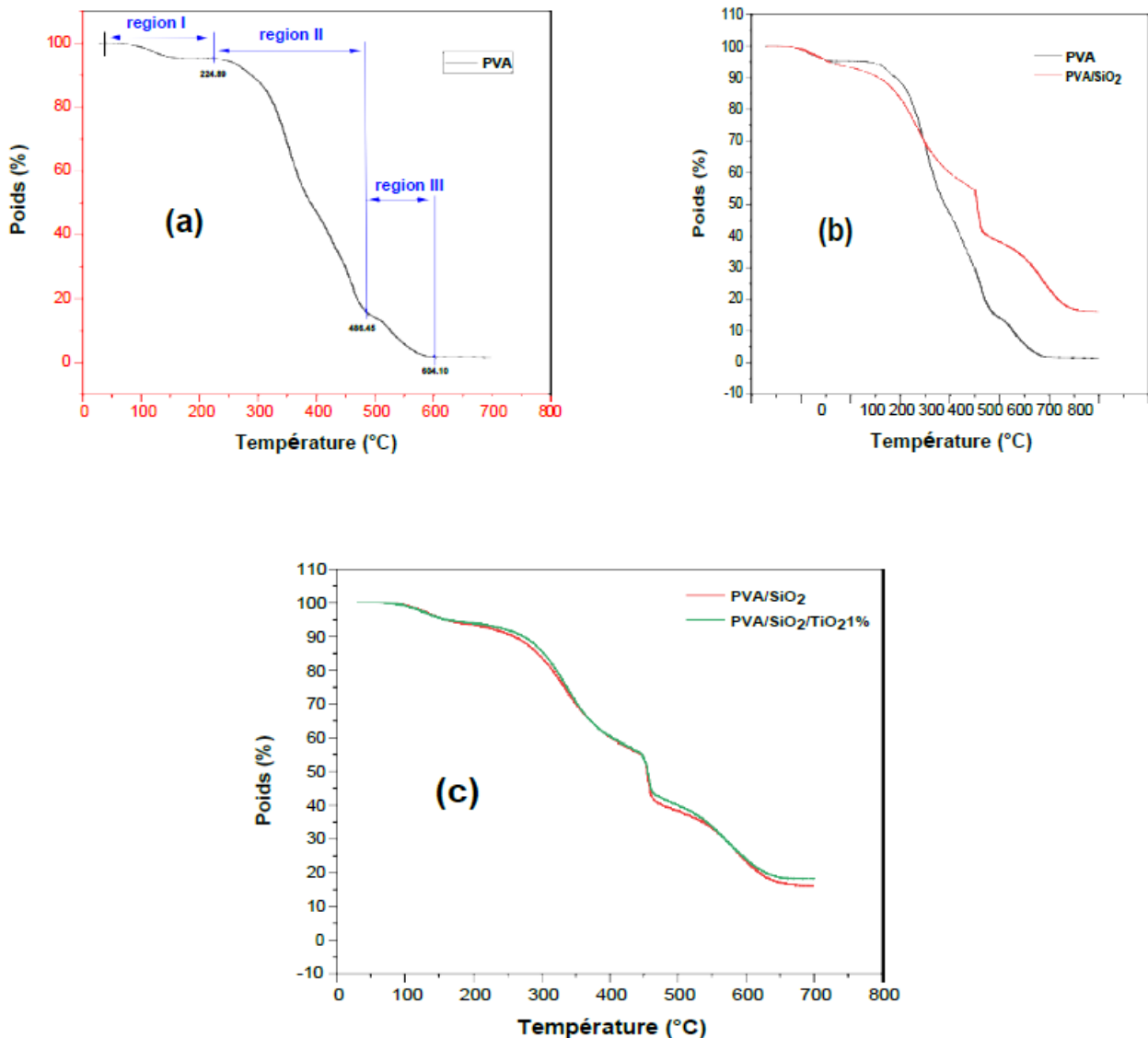


Figure IV.4 Thermogrammes TGA de PVA pur (a), PVA/SiO₂ (b) et PVA/SiO₂/TiO₂ (c).

Comme le montre la Figure IV.4a, la dégradation thermique du PVA pur montre trois régions principales de perte de poids [22]. La première petite région se produit à des températures comprises entre 224 et 486 °C avec une température de perte de poids maximale à Tmax, étape 1 = 95 °C. Cela est dû à l'évaporation des molécules d'eau libres et liées. À ce stade, une petite perte de poids peut être observée (20 %). Cette perte de poids peut être attribuée à l'élimination des molécules de solvant résiduelles [23].

La deuxième région, présentant un taux de décomposition maximal, se produit dans la plage de température de 224 à 486 °C. Cette perte de poids a été estimée à 15 % et correspond à la dégradation du groupe latéral (-OH) conduisant à la formation d'un polyène à T_{max} , étape 2 = 270 °C. La troisième étape, observée dans la plage de température 410-450 °C où T_{max} , étape 3 = 430 °C, peut être liée à la décomposition de la chaîne principale du polymère PVA (clivage du squelette C-C) qui est actuellement appelée carbocation ou carbonatation [22]. Cette dernière étape, qui se produit à 600 °C, induit une perte de poids de 91 % en poids correspondant à un résidu total de 09 %.

Après l'ajout de silice à la matrice PVA, une amélioration de la stabilité thermique des membranes PVA/SiO₂ a été observée (voir la figure IV.4b), dans ce cas, le thermogramme PVA/SiO₂ montre quatre régions de perte de poids avec une dégradation lente et progressive [24]. Français Cela peut être dû à la perte de la structure cristalline qui passe à un état plus amorphe, causée par la liaison hydrogène entre les chaînes PVA et les extrémités silanols de la silice [24]. Cette explication a été discutée très tôt et confirmée ci-dessus par les sections FT-IR et DSC. La première perte de poids est estimée à 6 %. Cela est dû aux groupes silanols impliquant la réaction d'autocondensation associée à l'élimination des molécules de solvant résiduelles (eau et éthanol) à des températures de 30 à 170 °C [25].

Les régions restantes de perte de poids se sont produites dans les plages de températures suivantes : 170–390 °C, 390–490 °C et 490–690 °C avec des températures de perte de poids maximales de 120, 330, 455 et 590 °C, respectivement. Ces températures indiquent la dégradation des groupes hydroxyles avec d'autres résidus organiques de PVA et des réseaux de silice. Le poids résiduel final correspond à 76,9%–83,6% du poids global avec un résidu total de 20 %. On peut en déduire que la fixation d'un réseau de silice au polymère de la matrice PVA augmente la stabilité thermique des films.

L'échantillon PVA/SiO₂/TiO₂ (1%), a un poids résiduel final de 17,84 % par rapport au poids global à une température de 700° C.

IV.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse DSC est une technique importante pour mesurer les propriétés thermiques des matériaux.

Dans ce travail, la DSC a été utilisée pour mesurer les températures de cristallisation et de

fusion (T_c , T_m).

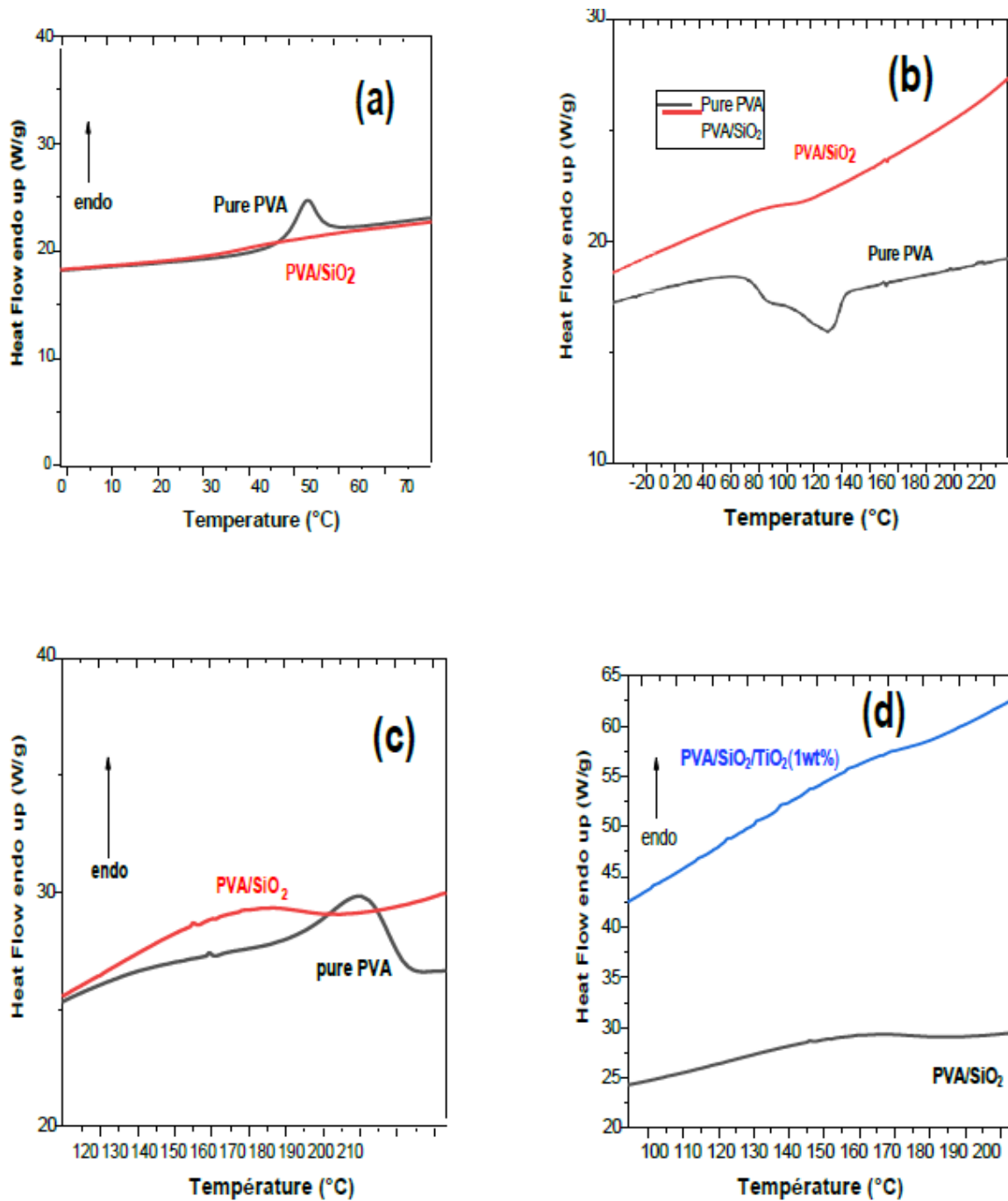


Figure IV .5 : (a, b, c, d) Courbes DSC de (a) : pics Tg pour PVA pur et PVA/SiO₂, (b) : pics de fusion pour PVA pur et PVA/SiO₂, (c) : pics de cristallisation pour PVA pur et PVA/SiO₂, (d) : pics de fusion pour PVA/SiO₂, et films PVA/SiO₂ / TiO₂(1%).

La Figure IV.5 (a, b, c, d) montre les courbes DSC des nanocomposites PVA pur, PVA/SiO₂ et PVA/SiO₂/TiO₂ (1%,). Les courbes montrent à la fois des réactions exothermiques et endothermiques. Le premier pic endothermique pour l'échantillon PVA pur à 49°C correspond à T_g (Figure IV.5a). Le PVA révèle un pic endothermique de fusion relativement large et prononcé à 193°C correspondant au point de fusion (Figure IV.5b), tandis qu'un pic endothermique de fusion plus large et moins prononcé, très faible et large, de PVA/SiO₂ est observé à environ 167°C avec une diminution de 26°C par rapport au PVA pur.

D'autre part, il existe un pic exothermique qui correspond à la région de cristallisation (T_c) et qui est observé pour le PVA pur à une température de 112°C (Figure IV.5c) mais n'apparaît pas pour le PVA/SiO₂ : cette perte de cristallisation est causée par la réaction de réticulation entre les chaînes de PVA et les extrémités silanol de la silice comme cela a déjà été expliqué dans les résultats précédents. D'autres travaux ont également fourni des découvertes similaires [26]. Par exemple, Bin et al [27] ont rapporté ce type de comportement pour les composites PVA–VGCF (fibre de carbone à croissance en phase vapeur) et PVA–M WNT (nanotubes de carbone multiparois).

La Figure IV.5.d montre les courbes DSC des nanocomposites PVA/SiO₂/TiO₂, on peut observer que le pic endothermique des segments de PVA a diminué rapidement et a disparu pour tous les échantillons contenant des nanoparticules de TiO₂. Ces résultats sont en contraste avec ce qui est généralement rapporté dans la littérature [28]. On peut conclure que l'abaissement de la température de fusion et l'élargissement du pic indiquent que la structure régulière des molécules de PVA a été altérée par la présence de silice et de nanoparticules de TiO₂.

IV.4. Propriétés physiques

IV.4.1. Mesure de l'absorption d'eau.

Les films séchés ont été immergés dans de l'eau distillée à température ambiante (25° C). La figure 7 (a, b, c) montre l'ampleur de l'absorption d'eau pour le PVA pur, le PVA après ajout de silice, en fonction du pourcentage de titane 1% en poids.

Le PVA absorbe beaucoup d'eau par ses nombreux groupes hydroxyyles. Il est évident qu'il y a une diminution considérable de l'absorption d'eau (de 82 à 30 %) dans les films

contenant de la silice par rapport au PVA pur. Il est possible que la silice crée des liaisons hydrogène avec la chaîne PVA, ce qui diminue le volume d'eau consommé par les groupes hydroxyles polaires. Selon ces observations, ces films hybrides peuvent être utilisés comme membranes sélectives perméables à l'eau [29].

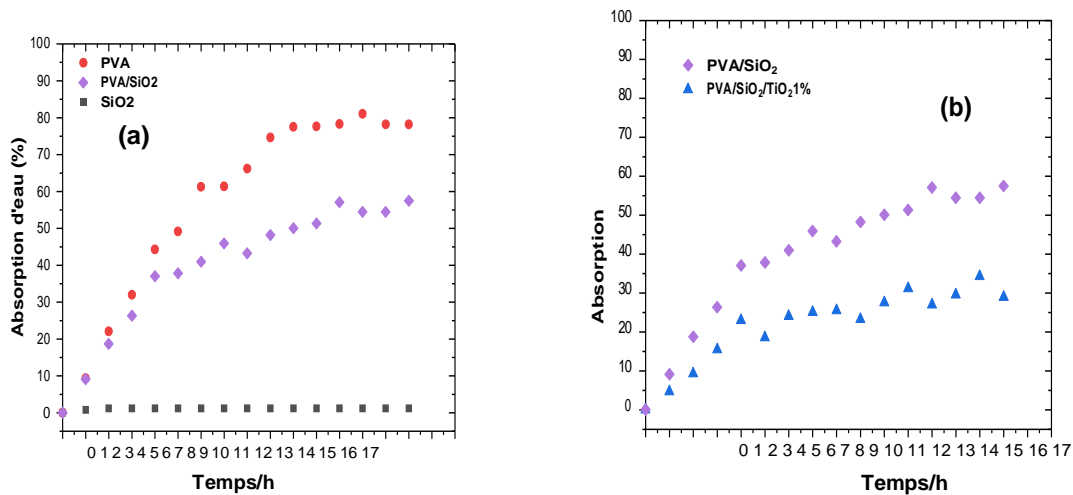


Figure 6 (a, b) : Étendue de l'absorption d'eau du PVA pur et de l'hybride PVA/silice et de l'hybride PVA/silice. S : SiO₂ pur, P : PVA pur, PS : PVA/SiO₂, PST1 : PVA/SiO₂/TiO₂ (1 % en poids).

IV.4.2. Angle de contact avec l'eau

Les mesures d'angle de contact sont le meilleur moyen de vérifier si une surface est hydrophile ou hydrophobe. Un angle de contact avec l'eau élevé implique une surface plus hydrophobe. La goutte d'eau et l'angle de contact des échantillons sont présentés dans le tableau IV.2 et la figure IV.7.

Tableau IV.2 Angle de contact des nanocomposites PVA et PVA/SiO₂/TiO₂ incorporés à diverses concentrations de TiO₂.

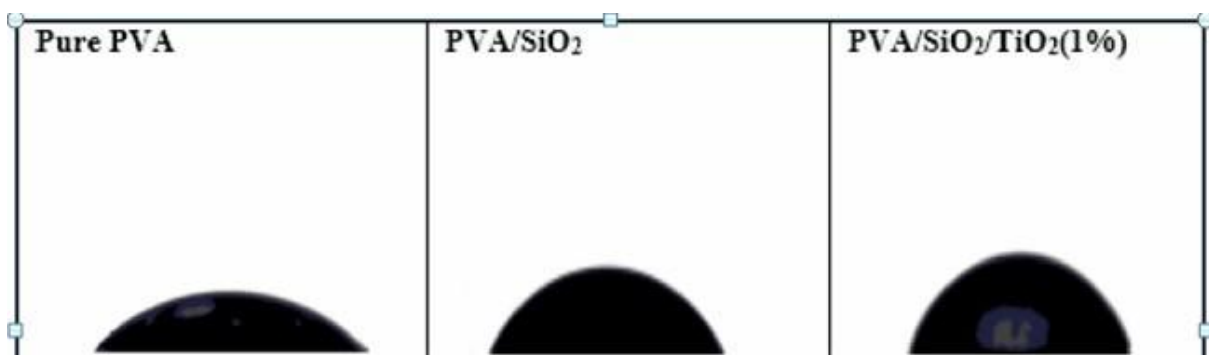


Figure IV.7 Images de gouttelettes d'eau distillée sur des films du PVA pure, des films hybrides du PVA/SiO₂ et PVA/SiO₂/TiO₂ (1%).

Étant donné que le PVA contient beaucoup de groupes hydroxyles dans sa structure, il présente par conséquent une hydrophilie plus élevée. Ainsi, le PVA a un angle de contact plus faible que d'autres échantillons dans lesquels moins de groupes hydroxyles sont présents. Lorsque 40 % de silice a été ajouté au PVA, l'angle de contact a augmenté de façon spectaculaire, passant de $64,04^\circ$ à $72,08^\circ$. Ce comportement est essentiellement attribué à la diminution du nombre de groupes hydroxyles à la surface du PVA, qui peuvent interagir avec les groupes silanol de la silice (réaction de condensation) comme cela a été expliqué dans les résultats FT-IR, DSC et d'absorption d'eau.

Comme le montre le tableau 3, l'angle de contact des films a augmenté après l'ajout de 1 % de nano-TiO₂, ce qui suggère que les nanoparticules sont uniformément réparties dans le cœur du polymère et sont bien liées aux chaînes de PVA.

IV.5. Conclusions

Les résultats obtenus à partir de notre étude nous amènent à tirer plusieurs conclusions importantes. Tout d'abord, nous avons réussi à synthétiser des hybrides PVA/SiO₂/TiO₂ en utilisant la méthode sol-gel et avons constaté que l'ajout de nanoparticules de TiO₂ au composite PVA-SiO₂ entraînait des améliorations significatives des propriétés du matériau. En particulier, les films hybrides ont montré une absorption d'eau, une stabilité thermique et des propriétés optiques améliorées par rapport au PVA pur et au PVA/SiO₂. De plus, nous avons observé que l'ajout de 40 % de TEOS (SiO₂) avait un impact positif sur les propriétés du PVA et que l'absorption d'eau des films s'améliorait avec l'inclusion du composant inorganique.

Nos résultats indiquent que les hybrides PVA/SiO₂ remplis de nanoparticules de TiO₂ ont un grand potentiel pour une utilisation comme masques UV, en raison de leur absorption sélective de la lumière UV, de leur transparence et de leur capacité à former des fibres. De plus, ces films pourraient être utilisés dans diverses applications telles que la filtration, la séparation et l'ingénierie tissulaire, entre autres. Dans l'ensemble, notre étude met en évidence les propriétés prometteuses et les applications potentielles des hybrides PVA/SiO₂/TiO₂, et suggère des pistes de recherche et développement futurs dans ce domaine.

IV.6 Propriétés thermoélectrique du dioxyde de titane

IV.6.1 Propriétés structurales

Nous avons étudié le comportement structural des nanoparticules de rutile-TiO₂ en phase P4₂/mm (N°136) en utilisant l'approximation GGA. Les positions atomiques de Ti et O sont respectivement (1/2,1/2,0), (0,6956, 0,6956, 1/2). Le code WIEN2k [30, 31] corrige tous les paramètres. La zone Brillouin initiale comporte 1 000 points k et le paramètre de coupure a été fixé à RMT. K_{max} = 9, où Kmax est la plus grande valeur du vecteur de réseau réciproque de l'expansion de l'onde plane et RMT est le plus petit rayon de sphère atomique dans la cellule unitaire.

Tableau IV.2 montre les valeurs de RMT. K_{max}, RMT (Ti), RMT (O) et les points k de TiO₂ en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA). Une meilleure optimisation a été obtenue en modifiant les points K et RMT.KMAX. Les paramètres de réseau correspondant au point k 3000 et RMT.KMAX de 9 sont cohérents avec les valeurs expérimentales.

Tableau IV.2 : Valeurs de RMT. K_{max}, point k, paramètres de réseau, volume, module de volume, dérivée de pression du module de volume et énergie minimale des nanoparticules de rutile-TiO₂ (136_P4₂/mm) à l'aide de GGA.

RMT.K MAX	K-point	a	b	c	V ₀	B	B'	E ₀
9	1000	4651 (4.60 [34])	4651 (4.60[34])	2828 (2.96[34])	433.563	228.411	2.151	- 4018.0683
	2000	4.650	4.650	2.965	432.733	225.49	3.984	-4018.096
	3000	4.610	4.610	2.965	431.633	225.50	3.992	-4018.096
	4000	4.648	4.648	2.964	432.263	226.30	4.451	-4018.09
9.5	1000	4642	4642	2823	433.563	228.466	2.148	-4018.068
	2000	4.373	4.373	3.348	432.286	226.232	4.315	-4018.130
	3000	4.648	4.648	2.964	432.278	226.278	4.398	-4018.092
	4000	4.373	4.373	3.348	432.274	226.138	4.402	-4018.496

Les paramètres du réseau, le module de volume et sa dérivée de pression sont déterminés à l'aide de la technique GGA. La structure cristalline de la phase $P4_2/mnm$ des nanoparticules de rutile- TiO_2 a été visualisée dans la Figure IV.8.

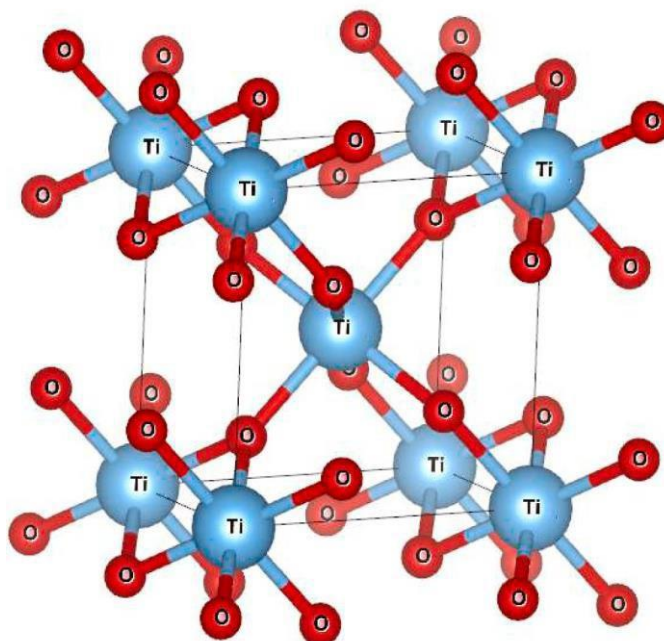


Figure IV.8 : Structure des nanoparticules de rutile- TiO_2 dans $P4_2/mnm$.

L'énergie de cohésion minimale qui assure la stabilité des composés en phase tétragonale sous l'effet du volume de TiO_2 à pression atmosphérique est représentée dans la Figure IV.9.

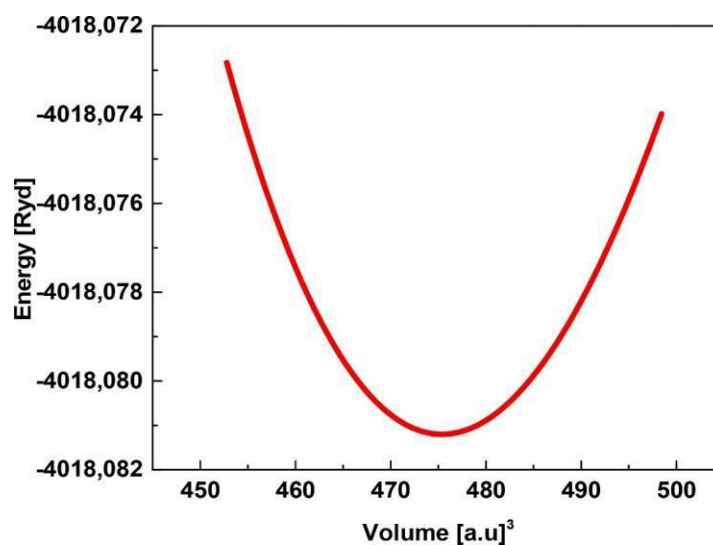


Figure IV.9: Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de la cellule unitaire pour les nanoparticules de rutile- TiO_2 dans la structure $P4_2/mnm$.

IV.6.2. Structure de bande et densité d'états

La structure de bande calculée des nanoparticules de rutile-TiO₂ et la densité d'états associée (DOS) sont présentées dans Figure IV.10–IV.12.

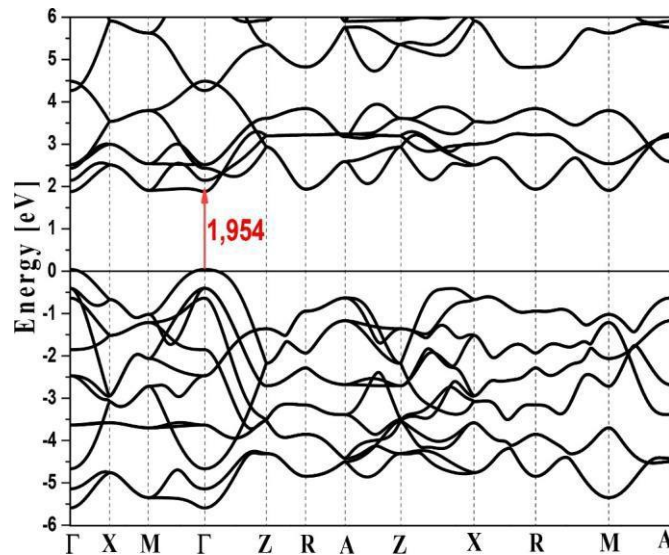


Figure IV.10 : Structures de bandes électroniques de nanoparticules de rutile-TiO₂ dans P4₂/mnm en utilisant GGA.

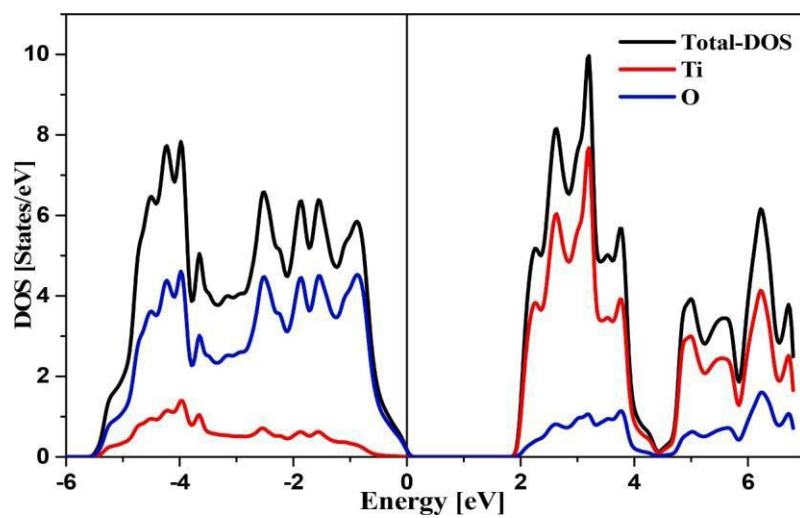


Figure IV.11 : La densité d'états pour les nanoparticules de rutile-TiO₂ dans P4₂/mnm calculée par GGA.

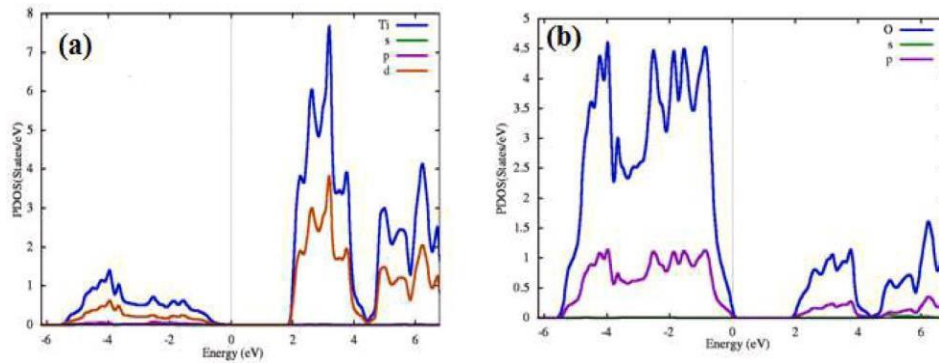


Figure IV.12 : Densité partielle d'états pour les atomes Ti (a) et O (b) en utilisant la fonctionnelle GGA.

Pour les nanoparticules de TiO₂ rutile, la structure électronique a été calculée à l'aide de GGA (PBE). Dans la zone Brillouin, nous remarquons que les nanoparticules de TiO₂ rutile ont un gap droit de 1,954 eV, ce qui concorde avec les valeurs rapportées dans la littérature 1,78 eV [32] et 1,88 eV [33]).

La ligne continue verticale à 0 eV dans ces graphiques représente le niveau de Fermi. Cependant, lors de l'examen des DOS partiels et totaux, il est difficile de voir le croisement de bande. Ainsi, comme illustré dans Figure IV.11, le DOS peut être agrandi presque jusqu'au niveau de Fermi. Les DOS franchissent le niveau de Fermi, comme le démontrent les figures agrandies. Ceci est une fois de plus cohérent avec nos conclusions sur l'organisation des bandes et entièrement cohérent avec PR Varadwaj et al. [34].

Les états électroniques proches du niveau de Fermi sont plus denses, ce qui est important pour les excellentes propriétés thermoélectriques des matériaux. Nous parlons de la structure électronique de l'énergie de Fermi car les qualités thermoélectriques en dépendent, car la densité d'état est si proche du niveau de Fermi que les états 3*d*-Ti et 2*p*-O contribuent de manière significative au bord de la bande de valence, ce qui a un impact significatif sur les performances thermoélectriques des matériaux. Les états O-2*p* et Ti-3*d*, respectivement, constituent le haut de la bande de valence (VB) et le bas de la bande de conduction (CB). Nous observons un certain mélange des états O-2*p* avec les états Ti-*d*. De plus, les PDOS Ti-*s* dans la région de la bande de valence avaient une largeur nettement plus petite que O-*s*. Nous fournissons la densité partielle d'états pour chaque atome dans les nanoparticules de rutile-TiO₂ dans Figure IV.12, en utilisant la fonctionnelle GGA.

IV.6.3. Propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck (SC))

Le SC est le facteur le plus crucial pour déterminer la façon dont un matériau réagit à un différentiel de température. Afin d'améliorer la nature thermoélectrique d'un matériau pour une manifestation pratique, la quantité de dopage ou la concentration de porteurs dans le matériau sont déterminées par le potentiel chimique. L'ampleur de la concentration de porteurs de charge qui correspond au potentiel chimique est cependant déterminée par la structure de bande électrique réelle. Le SC des nanoparticules de rutile- TiO_2 est tracé en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 800 K comme indiqué dans la Figure IV.13 (a).

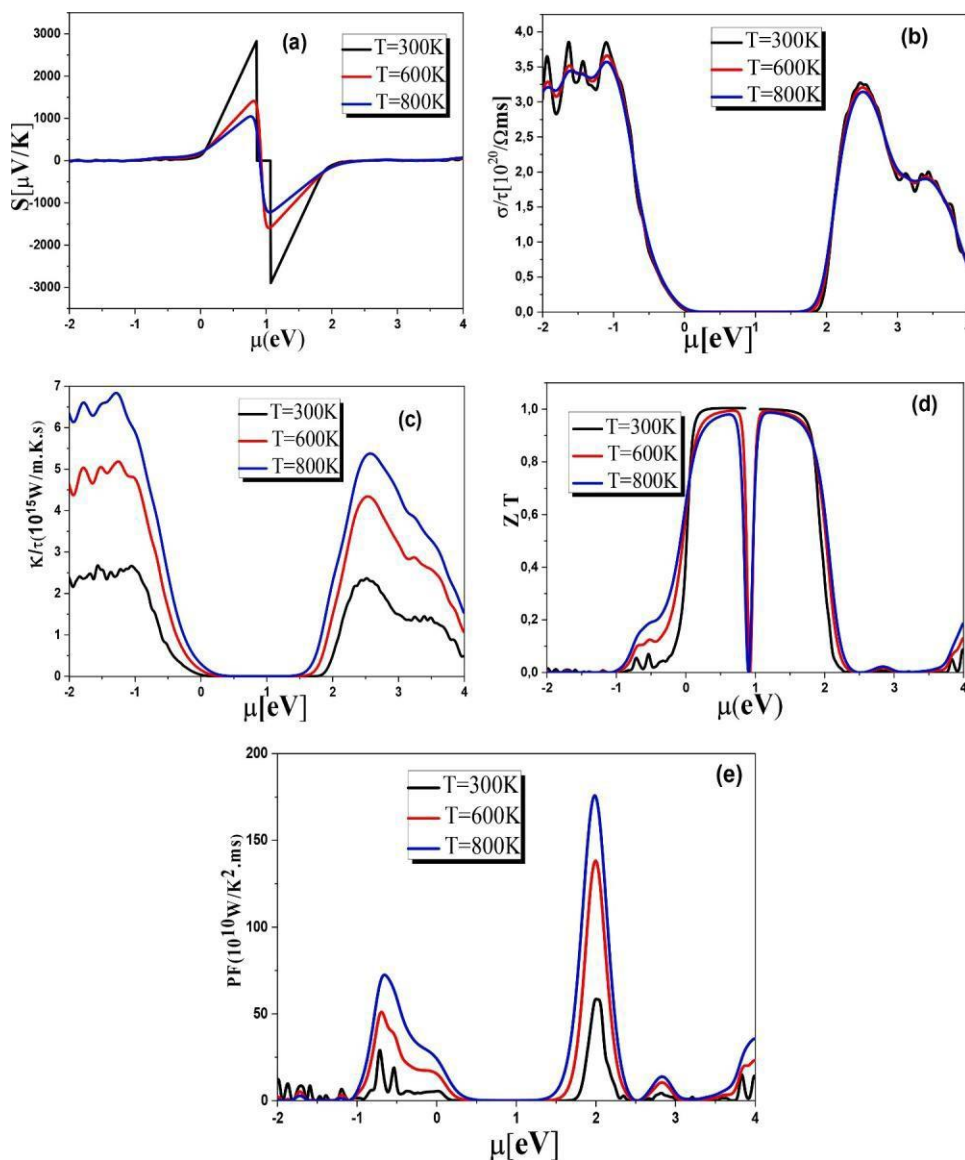


Figure IV.13 Coefficient Seebeck (a), conductivité électrique (b), conductivité thermique électronique (c), facteur de mérite (d) et facteur de puissance (e) pour les nanoparticules de rutile- TiO_2 $P4_2/\text{mm}$ à $T = 300^\circ\text{K}$, 600°K et 800°K .

Dans les zones de type p - et n , les valeurs SC pour le produit chimique examiné sont symétriques et proches du niveau de Fermi. On comprend maintenant que la contribution des trous dans la région de type p des nanoparticules de rutile-TiO₂ est proportionnelle à celle dans la région de type n . Les valeurs élevées de SC de la zone de type n montrent que le dopage de type n prédomine sur le dopage de type p dans ces types de matériaux, même si la région de type p a des caractéristiques identiques de valeurs de SC et que le produit chimique favorise un dopage fort. Les valeurs maximales du coefficient Seebeck calculé dans la zone de type n pour 300, 600 et 800 K sont respectivement de 2892, 1592 et 1212 V/K, ce qui signifie = 0,7, 1 et 1. Pour les mêmes températures dans la zone de type p , 2826, 1410 et 1047 V/K ont été observés dans la Figure **IV.13.e**.

IV.6.4. Conductivité électrique

Dans les métaux, les électrons dominent la conductivité électrique, tandis que dans les semi-conducteurs, les électrons et les trous contribuent à la conductivité électrique. Les bons conducteurs ont de grands porteurs libres qui sont utilisés dans les matériaux thermoélectriques. Dans le contexte de la conductivité électrique ordonnée des matériaux, nous avons estimé la structure électronique du composé de nanoparticules de rutile-TiO₂. La figure **IV.13** représente la conductivité électrique par temps de relaxation pour les matériaux constitués de nanoparticules de rutile-TiO₂ en fonction du potentiel chimique, le potentiel chimique représentant le dopage ou la concentration de porteurs de charge. Malgré le fait que les régions de type p et de type n avec des niveaux de dopage élevés aient des valeurs élevées, la figure démontre clairement que les régions de type p ont des concentrations de porteurs de bande de valence plus élevées que les régions de type n . À 300 K, la valeur la plus élevée de nanoparticules de rutile-TiO₂ dans la région de type p est de 3,82 10²⁰ (ms), et les valeurs de nanoparticules de rutile-TiO₂ diminuent avec l'augmentation de la température.

IV.6.5. Conductivité thermique électronique

Il est possible de calculer la conductivité thermique globale d'un matériau (k) en additionnant les conductivités thermiques des phonons et des électrons de conduction, ou k_e et k_l , respectivement. Dans un semi-conducteur, les phonons prédominent dans la conductivité thermique ; alors que, dans les métaux, cette contribution est principalement apportée par les électrons ou les porteurs libres [35–36]. Pour des températures de 300 K,

600 K et 800 K, la figure **IV.13.e** illustre la relation entre le potentiel chimique et la conductivité thermique électronique par temps de relaxation. Dans la région n ou la région p, k/τ augmente avec l'augmentation de la température pour un potentiel chimique constant. Français Avec une valeur de crête d'environ $2,38 \cdot 10^{14}$ W/mKs pour 300 K, $5 \cdot 10^{14}$ W/mKs pour 600 K et $6,5 \cdot 10^{14}$ W/mKs pour 800 K, les nanoparticules de rutile-TiO₂ présentent une plus grande augmentation de k/τ dans cette situation. La réponse k/τ pour le type n n'est pas significative par rapport à la région de type p. Les valeurs les plus élevées dans la région de type n sont de $2,5 \cdot 10^{14}$ W/mKs, $4,5 \cdot 10^{14}$ W/mKs et $5,5 \cdot 10^{14}$ W/mKs pour 300 K, 60 K et 800 K, respectivement.

IV.6.6. Facteur de puissance (PF)

En comparaison avec le SC et la conductivité électrique, le (PF) est le paramètre le plus complet pour analyser les performances thermoélectriques d'un matériau. Il peut être exprimé mathématiquement comme $PF = S^2$, où S représente le SC et C la conductivité électrique d'un matériau particulier. La figure **IV.13.e** illustre la dépendance du potentiel chimique du PF pour les nanoparticules de rutile-TiO₂. Le PF a été mesuré en unités 10^{10} W/cmK²s. La plage de potentiel chimique entre [1,5 eV, 2,5 eV] est celle où le PF est le plus élevé. Par conséquent, cette dernière plage peut être considérée comme un domaine crucial pour l'excellente performance des nanoparticules de rutile-TiO₂. Dans tous les matériaux étudiés, le PF du potentiel chimique pour la zone de type p est proche de -0,5 eV. Pour 300 K, 600 K et 800 K, l'augmentation et la diminution sont les plus fortes pour 300 K. Jusqu'à ce que le potentiel chimique atteigne une valeur de -0,5 eV, ce nombre PF est encore faible. La région de type n a des valeurs de PF plus élevées que la région de type p, ce qui indique que le dopage de type n prédomine sur le dopage de type p à toutes les températures. La région de type n est obtenue avec des valeurs de PF similaires, et le composé favorise un faible dopage. Le PF_{max} calculé pour les nanoparticules de rutile-TiO₂ à sa valeur la plus élevée dans la région de type n est de $175 \cdot 10^{10}$ W/cmK²s pour 800 K, $130 \cdot 10^{10}$ W/cmK²s pour 600 K et $50 \cdot 10^{10}$ W/cmK²s pour 300 K, c'est-à-dire que lorsque la température augmente, le PF_{max} augmente à $\mu = 2$ eV. Après avoir chuté à mesure que le potentiel chimique augmentait, la valeur du PF dans la zone de type n devient négligeable à un potentiel chimique de 3 eV. Il est évident que le PF calculé augmente rapidement avec l'augmentation de la température ; de plus, le PF augmente plus rapidement dans le type n que dans le type p.

Références bibliographiques

- [1] Unger, K. K. (1994). Surface structure of amorphous and crystalline porous silicas: Status and prospects, 234, 165–81.
- [2] Chen, X. (2002). Preparation and property of TiO₂ nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials. *Journal of materials science letters*, 21, 1637-1639.
- [3] Raju, C. L., Rao, J. L., Reddy, B. C. V., & Veera Brahmam, K. (2007). Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol. *Bulletin of Materials Science*, 30(3), 215-218.
- [4] Fathi, E., Atyabi, N., Imani, M., & Alinejad, Z. (2011). Physically crosslinked polyvinyl alcohol–dextran blend xerogels: Morphology and thermal behavior. *Carbohydrate polymers*, 84(1), 145-152.
- [5] Santos, C., Silva, C. J., Büttel, Z., Guimarães, R., Pereira, S. B., Tamagnini, P., & Zille, A. (2014). Preparation and characterization of polysaccharides/PVA blend nanofibrous membranes by electrospinning method. *Carbohydrate polymers*, 99, 584-592.
- [6] Jessie Lue, S., Chen, J. Y., & Ming Yang, J. (2007). Crystallinity and stability of poly (vinyl alcohol)-fumed silica mixed matrix membranes. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 47(1), 39-51.
- [7] Tretinnikov, O. N., & Zagorskaya, S. A. (2012). Effect of inorganic salts on the crystallinity of polyvinyl alcohol. *Journal of Applied Spectroscopy*, 78, 904-908.
- [8] Que, W., Sun, Z., Zhou, Y., Lam, Y. L., Chan, Y. C., & Kam, C. H. (2000). Optical and mechanical properties of TiO₂/SiO₂/organically modified silane composite films prepared by sol–gel processing. *Thin Solid Films*, 359(2), 177-183.
- [9] Innocenzi, P. (2003). Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of non-crystalline solids*, 316(2-3), 309-319.
- [10] Tang, S., Zou, P., Xiong, H., & Tang, H. (2008). Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate polymers*, 72(3), 521-526.

- [11] Panchanathan, K., Bellie, P. N., Kanakasabai, P., & Prakash, N. B. (2015). Preparation and Characterization of Crosslinked Pva/Tio₂ Hybrid Membranes Containing Sulphonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *International Journal of Engineering Technology*, 3, 20.
- [12] Ahmad, J., Deshmukh, K., & Hägg, M. B. (2013). Influence of TiO₂ on the chemical, mechanical, and gas separation properties of polyvinyl alcohol-titanium dioxide (PVA-TiO₂) nanocomposite membranes. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 18(4), 287-296.
- [13] Mohanapriya, S., Mumjitha, M., PurnaSai, K., & Raj, V. (2016). Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)-TiO₂ nanocomposite films for orthopedic applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 63, 141-156.
- [14] Chai, J. Y., & Wong, B. T. (2019). Study of light scattering by TiO₂, Ag, and SiO₂ nanofluids with particle diameters of 20-60 nm. *Journal of Nano Research*, 60, 1-20.
- [15] Tang, C. M., Tian, Y. H., & Hsu, S. H. (2015). Poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with bamboo charcoal nanoparticles: mineralization behavior and characterization. *Materials*, 8(8), 4895-4911.
- [16] Dai, S., Wu, Y., Sakai, T., Du, Z., Sakai, H., & Abe, M. (2010). Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton. *Nanoscale research letters*, 5, 1829-1835.
- [17] Liu, X., Chen, X., Ren, J., & Zhang, C. (2018). TiO₂-KH550 nanoparticle-reinforced PVA/xylan composite films with multifunctional properties. *Materials*, 11(9), 1589..
- [18] Mallakpour, S., & Barati, A. (2011). Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly (vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 71(4), 391-398.
- [19] Ma, H., Shi, T., & Song, Q. (2014). Synthesis and characterization of novel PVA/SiO₂-TiO₂ hybrid fibers. *Fibers*, 2(4), 275-284.
- [20] Shehap, A. M., & Akil, D. S. (2016). Structural and optical properties of TiO₂

- nanoparticles/PVA for different composites thin films. *International Journal of Nanoelectronics & Materials*, 9(1), 17-36.
- [21] Kaler, V., Pandel, U., & Duchaniya, R. K. (2018). Development of TiO₂/PVA nanocomposites for application in solar cells. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 6279-6287.
- [22] Yang, C. C. (2007). Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC. *Journal of Membrane Science*, 288(1-2), 51-60.
- [23] Azeez Betti, N. (2016). Thermogravimetric analysis on PVA/PVP blend under air atmosphere. *Engineering and Technology Journal*, 34(13A), 2433-2442.
- [24] Quan, F. Y., Chen, L. L., Xia, Y. Z., & Ji, Q. (2009). Structure and Properties of PVA/SiO₂ Interpenetrating Polymer Network Materials Prepared by the Sol-Gel Method. *Polymers and Polymer Composites*, 17(2), 97-100.
- [25] Awada, H., & Daneault, C. (2015). Chemical modification of poly (vinyl alcohol) in water. *Applied Sciences*, 5(4), 840-850.
- [26] Dodda, J. M., Bělský, P., Chmelař, J., Remiš, T., Smolná, K., Tomáš, M. & Kadlec, J. (2015). Comparative study of PVA/SiO₂ and PVA/SiO₂/glutaraldehyde (GA) nanocomposite membranes prepared by single-step solution casting method. *Journal of materials science*, 50, 6477-6490.
- [27] Bin, Y., Mine, M., Koganemaru, A., Jiang, X., & Matsuo, M. (2006). Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites. *Polymer*, 47(4), 1308-1317.
- [28] Ren, M., Frimmel, F. H., & Abbt-Braun, G. (2015). Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film. *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 400, 42-48.
- [29] Kotoky, T., & Dolui, S. K. (2004). Synthesis and characterisation of polyvinyl alcohol (PVA)/silica hybrid composites derived through the sol-gel method in aqueous medium: effect of acid content, silica content and viscosity of PVA on the dispersion characteristics of silica and the physical properties of the composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29, 107-114.

- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz (2014). WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties user's guide, WIEN2k Austria: vienna University of Technology, Inst. Phys. Theor. Chem. Getreidemarkt 142.
- [31] T.A. Al-Dhahir P, K. Blaha, G. Schwarz, D. Madsen, J. Kvasnicka, Luitz (2013). WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties user's guide, WIEN2k 142, Austria: vienna University I Alaitham, Diyala, J. Pur Sci., 9, 108–119.
- [32] Landmann, M., Rauls, E. W. G. S., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. Journal of physics: condensed matter, 24(19), 195503.
- [33] Varadwaj, P. R., Dinh, V. A., Morikawa, Y., & Asahi, R. (2023). Polymorphs of titanium dioxide: An assessment of the variants of projector augmented wave potential of titanium on their geometric and dielectric properties. ACS omega, 8(24), 22003-22017.
- [34] Kittel, C., & McEuen, P. (2018). Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons.
- [35] Bilal, M., Ahmad, I., Asadabadi, S. J., Ahmad, R., & Maqbool, M. (2015). Thermoelectric properties of metallic antiperovskites AXD 3 (A= Ge, Sn, Pb, Al, Zn, Ga; X= N, C; D= Ca, Fe, Co). Electronic Materials Letters, 11, 466-480.
- [36] T.M. Tritt (2004) Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications USA, Kluwer.

Conclusions General et perspectives

Conclusions

Les résultats obtenus à partir de notre étude nous amènent à tirer plusieurs conclusions importantes. Tout d'abord, nous avons réussi à synthétiser des hybrides PVA/SiO₂/TiO₂ en utilisant la méthode sol-gel et avons constaté que l'ajout de nanoparticules de TiO₂ au composite PVA-SiO₂ entraînait des améliorations significatives des propriétés du matériau. En particulier, les films hybrides ont montré une absorption d'eau, une stabilité thermique et des propriétés optiques améliorées par rapport au PVA pur et au PVA/SiO₂. De plus, nous avons observé que l'ajout de 40 % de TEOS (SiO₂) avait un impact positif sur les propriétés du PVA et que l'absorption d'eau des films s'améliorait avec l'inclusion du composant inorganique.

Nos résultats indiquent que les hybrides PVA/SiO₂ remplis de nanoparticules de TiO₂ ont un grand potentiel pour être utilisés comme masques UV, en raison de leur absorption sélective de la lumière UV, de leur transparence et de leur capacité à former des fibres. De plus, ces films pourraient être utilisés dans diverses applications telles que la filtration, la séparation et l'ingénierie tissulaire, entre autres.

A différents potentiels chimiques des nanoparticules de rutile-TiO₂, nous avons étudié les effets de la fonction sur la structure, les structures de bande électronique et les caractéristiques thermoélectriques. Les résultats suggèrent que le potentiel chimique a un impact significatif sur les propriétés thermoélectriques de ces composés.

Cette recherche visait à déterminer comment l'ajout de nanoparticules de rutile-TiO₂ affectait les caractéristiques thermoélectriques des films hybrides PVA/SiO₂ produits par sol-gel. Les résultats de l'étude ont démontré que l'ajout de nanoparticules de rutile-TiO₂, à la bonne concentration, améliorait considérablement les performances thermoélectriques des films hybrides PVA/SiO₂.

Les caractéristiques uniques des nanoparticules de rutile-TiO₂, telles que leur conductivité électrique élevée et leur faible conductivité thermique, sont responsables de l'amélioration des performances thermoélectriques. Ces caractéristiques entraînent une amélioration des performances thermoélectriques en augmentant le coefficient Seebeck et la conductivité électrique, tout en diminuant la conductivité thermique. Cette étude contribue à l'accroissement des connaissances sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux en incorporant des nanoparticules de rutile-TiO₂ dans des films hybrides synthétisés par la méthode sol-gel.

Perspectives

Les résultats de cette étude peuvent potentiellement ouvrir la voie au développement de matériaux thermoélectriques à hautes performances pour diverses applications, notamment la production d'électricité et la réfrigération. D'autres recherches peuvent se concentrer sur l'étude de l'influence d'autres facteurs, tels que la taille et la forme des nanoparticules de rutile-TiO₂, sur les propriétés thermoélectriques des films hybrides. De plus, le développement de matériaux hybrides aux performances thermoélectriques améliorées peut être exploré en incorporant d'autres nanomatériaux dans la matrice PVA/SiO₂. Dans l'ensemble, cette étude donne un aperçu des applications potentielles des nanoparticules de rutile-TiO₂ dans l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux hybrides et ouvre des pistes de recherche dans ce domaine. Dans l'ensemble, notre étude met en évidence les propriétés prometteuses et les applications potentielles des hybrides PVA/SiO₂/TiO₂, et suggère des pistes de recherche et développement futurs dans ce domaine.

Résumé : Cette thèse porte d'une part à la synthèse et la caractérisation d'un matériau hybride à base de poly (alcool vinylique) /gel de silice/ NanoTiO₂ (1%). Ce nouveau matériau a été préparé par la méthode sol-gel en utilisant la poudre de poly (alcool vinylique) avec de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comme source précurseur de silice. D'autres part nous utilisons une approche ab-initio pour l'analyse structurale, la structure de bande électronique et les propriétés thermoélectriques du dioxyde de titane (TiO₂) en phase rutile. Les films hybrides ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'absorption d'eau, l'angle de contact avec l'eau, la spectrométrie ultraviolet-visible (UV-VIS) et l'analyse thermogravimétrique (TGA). Les propriétés thermoélectriques des films hybrides résultants ont été caractérisées par les mesures de coefficient Seebeck, ainsi que des conductivités électrique et thermique. Grâce à l'analyse FT-IR, les liaisons chimiques ont clairement montré que le squelette du PVA est lié au réseau (SiO₂-TiO₂). Les tests UV-VIS ont indiqué que les propriétés de protection contre les UV des films hybrides étaient considérablement améliorées grâce à l'ajout de TiO₂. Selon les tests TGA, les films hybrides sont plus résistants à la chaleur que les films PVA purs. Les résultats de l'angle de contact avec l'eau ont révélé que les nanoparticules de TiO₂ utilisées comme dopant possèdent une influence importante sur l'hydrophilie du PVA/SiO₂ sous forme de couches minces. La résistance à l'eau du film a également été améliorée. Les meilleurs résultats sont obtenus dans les cas d'isolation mécanique, thermique et électrique lorsque les deux nanocharges sont intégrées dans la matrice polymère. Les résultats montrent que les performances thermoélectriques des films hybrides PVA/SiO₂ sont améliorées par l'ajout de nanoparticules de rutile-TiO₂ en phase rutile.

Mots clés : Méthode Sol-Gel ; Alcool Polyvinylique ; Dioxyde de Silicium ; Nano-Dioxyde de Titane ; Films Hybrides ; Caractérisation Spectroscopique.

Abstract: This thesis focuses on the synthesis and characterization of a hybrid material based on poly (vinyl alcohol)/silica gel/NanoTiO₂ (1%). This new material was prepared by the sol-gel method using poly (vinyl alcohol) powder with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a precursor silica source. On the other hand, we use an ab-initio approach for the structural analysis, electronic band structure and thermoelectric properties of titanium dioxide (TiO₂) in rutile phase. The hybrid films were characterized by different techniques including Fourier transform infrared (FT-IR), water absorption, water contact angle, ultraviolet-visible spectrometry (UV-VIS) and thermogravimetric analysis (TGA). The thermoelectric properties of the resulting hybrid films were characterized by the measurements of Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivities. Through FT-IR analysis, the chemical bonds clearly showed that the PVA backbone is linked to the (SiO₂-TiO₂) network. UV-VIS tests indicated that the UV shielding properties of the hybrid films were significantly improved by the addition of TiO₂. According to TGA tests, the hybrid films are more heat resistant than pure PVA films. The results of water contact angle revealed that TiO₂ nanoparticles used as dopant have a significant influence on the hydrophilicity of PVA/SiO₂ in the form of thin layers. The water resistance of the film was also improved. The best results are obtained in the cases of mechanical, thermal and electrical insulation when both nanofillers are integrated into the polymer matrix. The results show that the thermoelectric performances of PVA/SiO₂ hybrid films are improved by the addition of rutile-TiO₂ nanoparticles in the rutile phase.

Keywords: Sol-Gel Method; Poly (vinyl alcohol); Silicon Dioxide; Nano-Titanium Dioxide; Hybrid Film . Spectroscopic Characterization

ملخص: تهتم هذه الأطروحة من ناحية بتركيب وتوصيف مادة هجينة تعتمد على البولي (كحول الفينيل) / هلام السيليكا. (1%) Nano TiO₂ تم تحضير هذه المادة الجديدة بطريقة sol-gel باستخدام مسحوق بولي (كحول الفينيل) مع رباعي إيثيل أورثوسيليكات (TEOS) كمصدر لسلائف السيليكا. من ناحية أخرى، نستخدم منه لجميد التحليل الهيكلي وبنية النطاق الإلكتروني والخصائص الحرارية لثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) في طور الروتيل. تميزت الأفلام الهجينة بتقنيات مختلفة وهي: تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، امتصاص الماء، زاوية التلامس مع الماء، قياس الطيف

فوق البنفسجي المرئي (UV-VIS) والتحليل الحراري الوزني (TGA). الخواص الحرارية للأفلام الهجين الناتجة تم تمييزها بقياسات معامل Seebeck، وكذلك التوصيلات الكهربائية والحرارية، ومن خلال تحليل FT-IR، أظهرت الروابط الكيميائية بوضوح أن العمود الفقري PVA مرتبط بالشبكة) أشارت اختبارات UV-VIS إلى أن العمود الفقري PVA مرتبط بالشبكة. (تم تحسين خصائص الأغشية الهجينة بشكل ملحوظ بإضافة TiO₂ الأغشية الهجينة أكثر مقاومة للحرارة من أغشية PVA النقية. كشفت نتائج زاوية ملامسة الماء أن جسيمات TiO₂ النانوية المستخدمة كمادة إشابة لها تأثير مهم على محبة الماء لشكل PVA/SiO₂ الرقيق طبقات. كما تم تحسين مقاومة الفيلم للماء. يتم الحصول على أفضل النتائج في حالات العزل الميكانيكي والحراري والكهربائي عندما يتم دمج الحشوتين النانويتين في مصفوفة البوليمر. أظهرت النتائج أن الأداء الكهروحراري للأفلام الهجينة PVA/SiO₂ قد تم تحسينه عن طريق إضافة جزيئات الروتيل-TiO₂ النانوية في مرحلة الروتيل.

الكلمات المفتاحية: طريقة: سولجل؛ بولي (كحول فينيل)؛ ثاني أكسيد السيليكون؛ ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي؛ أفلام هجينة. التوصيف

الطيفي