



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^r. BOUKHADDIA AHMED
M^r. GHARABI MOHAMED AMINE

Pour obtenir le diplôme de

Master

START UP 1275

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Sujet

**Synthèse et caractérisation de composites a basedu
poly(benzaldéhyde-co-thiophène) et d'oxyde
métallique par polymérisation in situ**

Soutenu le : 08/07/2024

Devant le jury:

M ^r . OULDHAMADOUCHE Nadir	Président	MCA à UNIV -Tiaret
M ^{me} . DAHANE Soraya	Examinatrice	MCA à UNIV -Tiaret
M ^{me} .BALAH Hinane	Promotrice	MCA à UNIV -Tiaret
M ^{me} . BENHAOUA Chahrazed	Co-promotrice	MCA à UNIV -Tiaret
M ^r . BOUDALI Abdelkader	Partenaire économique	Directeur de la chambre de commerce
M ^r . MOUMENE Taqiyeddine	Examineur	MCA à UNIV –Tiaret
M ^r . KHELIFA Mohamed	Partenaire économique	Directeur du laboratoire de Répression de la fraude

Remerciements

*En tout premier lieu nous remercions **ALLAH**, le tout puissant et miséricordieux pour la santé, la force, la volonté afin d'accomplir ce travail.*

*Nous remercions nos encadrants **Mme H. Balah** et **Melle C. Benhaoua** pour tous les conseils et les aides qu'elles ont apportés, pour leurs patiences, leurs confiances qu'elles ont toujours confié pour mener à bien notre recherche.*

*Nous remercions sincèrement **M. N. Ouldhamadouche**, d'avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire.*

*Nous remercions **Melle S. Dahane** d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Nous remercions **M. B. Benrabah** pour ses conseils durant cette année d'étude.*

*Enfin, Nous remercions profondément, les ingénieurs du laboratoire pour leurs aides tout le long du cursus : **M. A. Larbi** , **Mme F. Bebou** , **Mme S. Kouadria** et **Mlle N. Sahnoun** ainsi que **Melle K. Tennah***

Sans oublier nos amis et toutes personnes qui nous ont aidé de loin et de près.

Dédicace

A nos chers parents

En témoignage de nos gratitude, si grandes qu'elles puissent être, pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour notre bien être et le soutien qu'ils ont prodigués tout le long de notre éducation. Que dieu, les préserve et leur procure santé et longue vie.

A nos frères et nos sœurs

Pour leur encouragement et leur bonté qu'ils n'ont accordé, nous exprimons nos profondes reconnaissances et grand respect.

A tous nos amis de groupe (futures chimistes)

Qu'ils trouvent ici, l'hommage de notre gratitude, qu'aucun mot ne saurait exprimer, pour leur attachement durant ces longues années.

A toute notre famille, nos amis et tous ceux qu'on aime

Nous dédions ce travail, expression de nos grand amour avec tous nos vœux de bonheur et de prospérité.

Résumé :

Dans ce travail, un copolymère semi -conducteur est synthétisé par voie chimique. Il s'agit du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) obtenu par réaction du benzaldéhyde et le thiophène. Par la suite le copolymère est dopé in situ par deux oxydes métalliques : le dioxyde de titane (TiO₂), et l'oxyde de zinc (ZnO) afin de préparer des composites de 5 % de chaque oxyde. Nos matériaux sont caractérisés par spectroscopie Infra rouge à transformé de Fourier (IRTF), et diffraction aux rayons X (DRX) confirmant la structure.

Par étude UV-Visible, les valeurs du gap optique sont estimés pour chacun de nos composites. Afin de valoriser nos composites , une activité photocatalytique est réalisée pour dégrader un polluant organique, pour préserver l'environnement.

ملخص :

في هذا العمل، يتم تصنيع البوليمر المشترك أشباه الموصلات كيميائياً. هذا هو بولي (البنزالدهيد - الثيوفين المشترك) الذي تم الحصول عليه عن طريق تفاعل البنزالدهيد والثيوفين. بعد ذلك، يتم تطعيم البوليمر المشترك في الموقع بأكسيدين فلزين: ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) وأكسيد الزنك (ZnO) من أجل تحضير مركبات بنسبة 5% من كل أكسيد. تتميز موادنا باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، وحيود الأشعة السينية (XRD) الذي يؤكد البنية.

من خلال دراسة الأشعة فوق البنفسجية المرئية، تم تقدير قيم الفجوة البصرية لكل من مركباتنا. من أجل تعزيز قيمة المواد المركبة لدينا، يتم تنفيذ نشاط التحفيز الضوئي لتحليل الملوثات العضوية، للحفاظ على البيئة.

Summary :

In this work, a semiconductor copolymer is synthesized chemically. This is Poly (benzaldehyde-co-thiophene) obtained by reaction of benzaldehyde and thiophene.

Subsequently, the copolymer is doped in situ with two metal oxides: titanium dioxide (TiO₂) and zinc oxide (ZnO) in order to prepare composites of 5% of each oxide. Our materials are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) confirming the structure.

By UV-Visible study, the optical gap values are estimated for each of our composites.

In order to valorize our composites, a photocatalytic activity is carried out to degrade an organic pollutant, to preserve the environment.

*Liste des Figures,
Tableaux et
Abréviations*

Liste des Figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure I.1 : Structure de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs	04
Figure I.2 : Classification des matériaux selon leur résistivité électrique.....	04
Figure I.3 : Les différentes liaisons dans l'éthylène.....	07
Figure I.4 : Structure de bandes dans les matériaux organiques	08
Figure I.5 : Schéma représentatif d'une chaîne macromoléculaire	09
Figure I.6 : Nanoparticules organiques	11
Figure I.7 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO)	15
Figure I.8 : Maille élémentaire de TiO ₂ rutile	17
Figure I.9 : Maille élémentaire de TiO ₂ anatase	18
Figure I.10 : Maille élémentaire de TiO ₂ brookite	18

Chapitre II: Partie Expérimentale et Résultats

Figure II.1: Structure chimique du thiophène	21
Figure II.2 : Structure chimique du benzaldéhyde	21
Figure II.3 : Schéma illustrant la notion de transmittance	24
Figure II.4 : Schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre UV-Vis .	24
Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre FTIR	27
Figure II.6 : Spectromètre infrarouge SHIMADZUDE de type FTIR-8400.....	27
Figure II.7 : Schéma représentatif d'un diffractomètre classique	28
Figure II.8 : Réaction de Synthèse du copolymère : poly(benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)	29
Figure II.9: a) Forme poudre du Copolymère b) Le montage de synthèse du copolymère ..	29
Figure II.10: Réaction de Synthèse des composites : (PBT mélangé avec les oxydes).....	30
Figure II.11 : Protocole de synthèse de PBT/ Oxyde	30
Figure II.12 : Spectre de DRX du PBT/oxyde	31
Figure II.13: Spectre de DRX du PBT/oxyde	32
Figure II.14 : Spectre infrarouge du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT).....	33
Figure II.15 : Spectre infrarouge du (PBT) et (ZnO) et (PBT + ZnO).....	34
Figure II.16 : Spectre infrarouge du (PBT) et (TiO ₂) et (PBT + TiO ₂).....	35
Figure II.17: Spectre UV-Visible du PBT et PBT-ZnO.....	37
Figure II.18: Spectre UV-Visible du PBT et PBT-TiO ₂	38

Liste des Figures

Figure II.19: Evolution du gap optique du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec l'oxyde du zinc..... 39

Figure II.20: Evolution du gap optique du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec le dioxyde de titane 40

Chapitre III : Application à la photocatalytique

Figure III.1 : Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organiques..... 43

Figure.III. : Structure du BM 45

Figure III.2 : Droite d'étalonnage du bleu de méthylène 46

Figure III.3 : Montage expérimental de la photocatalyse..... 47

Figure.III.4 :La variation de l'absorbance du BM en présence du TiO₂ synthétisé en fonction du temps 47

Figure.III.5 :La variation de l'absorbance du BM en présence du PBT/TiO₂ synthétisé en fonction du temps 48

Figure.III.6 :La variation de l'absorbance du BM en présence du ZnO synthétisé en fonction du temps 49

Figure.III.7 : La variation de l'absorbance du BM en présence du PBT/ZnO synthétisé en fonction du temps 50

Figure.III.8 :La variation de la concentration du BM en fonction du temps en utilisant les quatre catalyseurs TiO₂, PBT/TiO₂ (s), ZnO(s) et PBT/ZnO(s)..... 51

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau I.1 : Quelques valeurs de l'énergie de gap à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$).....	06
Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques du ZnO.....	15
Tableau I.3: Indices de réfraction des trois phases de TiO_2	19

Chapitre II : Partie Expérimentales et Résultats

Tableau II.1 : Matériels et produit utilisé.....	20
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du thiophène.....	21
Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques du benzaldéhyde.....	22
Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques d'oxyde de zinc.....	22
Tableau II.5 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane.....	23
Tableau II.6 : Composition des échantillons préparés.....	30
Tableau II.7 : Les valeurs estimées des énergies de gap.....	41

Chapitre III : Application à la photocatalytique

Tableau III.1 : Propriétés chimiques du bleu de méthylène.....	45
--	----

Liste Des Abréviations

C	Commercial
DRX	Diffraction des Rayons X
E_g	Energie de la bande interdite (eV)
HOMO	HighestOccupiedMolecular Orbital
IRTF	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
LUMO	LowestUnoccupiedMolecular Orbital
PBT	Poly (benzaldéhyde/thiophène)
S	Synthétique
SC	Semi cristallin
UV	Ultrat violet
N	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Σ	Conductivité électrique (S/m)

Sommaire

sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction Générale01

Références Introduction Générale

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1. Introduction03

I. 2. Généralité sur les semi-conducteurs03

I.3. Les différents types de semi-conducteurs05

a. Les semi-conducteurs intrinsèques05

b. Les semi-conducteurs extrinsèques05

b.1. Les semi-conducteurs extrinsèques dopés n 05

b.2. Les semi-conducteurs extrinsèques dopés P06

I.4. La notion gap 06

I.5. Le Principe de conduction dans les matériaux organiques (polymères)07

I.6. Définition08

I.7. Classification des polymères organiques09

I.7. 1. Origine des polymères09

I.7.2. Domaine d'application des polymères09

I.7.3. Domaine des propriétés thermomécaniques des polymères 10

I.8. Généralités sur les nanoparticules 10

I.8.1. Définition 10

I.8.2. Classification des nanoparticules 11

I.8.2. a. Nanoparticules organiques 11

I.8.2. b. Nanoparticules inorganiques 11

I.8.2.b.1. Nanoparticules métalliques 12

I.8.2.b.2. Nanoparticules d'oxyde métallique 12

I.8.2.c. Nanoparticules de céramique 12

I.8.3. Applications des nanoparticules 12

I.8.4. Procédés de synthèse de nanomatériaux 13

I.8.4.a. Procédés par voie physique 13

Sommaire

a.La méthode : Evaporation/condensation.....	13
b.La méthode de l’Ablation laser	13
I.8.4.b. Méthodes chimique.....	13
a. Techniques sol-gel.....	13
I.9.a. L’oxyde de zinc (ZnO).....	14
I.9.a .1. Généralités	14
I.9.a .2. Propriétés structurales de (ZnO)	14
I.9.a.3. Les propriétés optoélectriquesdu ZnO	15
I.9.a.4. Propriétés chimiques et catalytiques	16
I.9. b. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	16
I.9. b.1.Généralités	16
I.9. b.2.Les propriétés structurales du dioxyde de titane	16
a. La phase rutile	17
b. La phase anatase	17
c. La phase brookite.....	18
I.9. b.3. Les propriétés optiques	18
I.9. b.4. Les propriétés électriques	19
I.9. b.5. Conclusion.....	19
Références Étude Bibliographique	

Chapitre II :Partie Expérimentale et Résultats

II.1.Introduction	20
II.2. Matériels et méthodes.....	20
II.3. Les produits utilisés.....	20
II.3.1. Le thiophène	21
II.3.2. Le benzaldéhyde	21
II.3.3. L’oxyde de zinc.....	22
II.3.4. Le dioxyde de titane	22
II.4. Les techniques de caractérisations utilisées	23
II.4.1. La Spectroscopie UV-Visible	23
II.4.1.1. Définition.....	23
II.4.1.2. Principe de la spectroscopie UV	23
II.4.1.3. Instrumentation de la spectroscopie UV.....	24
II.4.1.3.1. Source de lumière	25

Sommaire

II.4.1.3.2. Monochromateur	25
II.4.1.3.3. Cellules d'échantillon et de référence	25
II.4.1.3.4. Détecteur	25
II.4.1.3.5. Amplificateur	26
II.4.1.3.6. Dispositifs d'enregistrement	26
II.4.1.4. Applications de la spectroscopie UV	26
II.4.2. La Spectroscopie Infrarouge IR	26
II.4.2.1. Définition	26
II.4.2.2. Instrumentation de la spectroscopie infrarouge	26
II.4.2.3. Applications de la spectroscopie infrarouge	27
II.4.3. La diffraction des rayons X (DRX)	28
II.4.3.1. Définition	28
II.4.3.2. Comment fonctionne la DRX	28
II.5. Protocole de Synthèse	28
II.5.1. Synthèse du copolymère seule	28
II.5.2. Synthèse du copolymère dopé avec les oxydes	29
II.6. Caractérisations des matériaux	31
II.6.1. Etude par la diffraction des rayons X (DRX)	31
II.6.2. Etude par Spectroscopie Infrarouge IR	33
II.6.2.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR de PBT pure	33
II.6.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR des oxydes (PBT pur- PBT+5% ZnO Com et PBT +5 % ZnOSyn)	34
II.6.2.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR des oxydes (PBT pur- PBT+5% TiO ₂ Com et PBT +5 % TiO ₂ Syn)	35
II.6.3. Caractérisation par UV-visible	36
II.6.3.1. Etude par UV-visible du PBT pur et PBT /ZnO	36
II.6.3.2. Etude par UV-visible du PBT pur et PBT / TiO ₂	37
II.6.4. L'estimation du gap optique	38
II.7. Conclusion	41
Références Partie Expérimentale	
<u>Chapitre III : Application à la photocatalytique</u>	
III.1. Introduction	42
III.2. Cinétique de la dégradation photo catalytique	43

Sommaire

III.3. Etude de l'activité photocatalytique	44
III.3.1. Problématique	44
III.3.2. Propriétés du bleu de méthylène	45
III.3.3. Le mode opératoire de la photocatalyse	46
III.3.4. Résultats et discussion	47
III.3.4.1 Mécanisme de la photocatalyse	52
III.4. Conclusion	53
Références Application à la photocatalyse	
Conclusion Générale	54

Introduction

La matière plastique et son utilisation est connue depuis les années 50, elle est devenue indispensable dans notre quotidien. Cette matière est produite en grande quantité pour diverses applications technologiques. Son caractère isolant a limité son application dans différents domaines tel que l'électronique.

Les polymères organiques (connue comme matière plastique) généralement sont des isolants, utilisés pour masquer les fils et des câbles électriques ordinaires. Vers la fin des années 1970 Heeger, Marc Diarmid, Shirakawa et leurs collaborateurs (Prix Nobel de la chimie en 2000) ont découvert que le polyacétylène, pouvait avoir un comportement semi-conducteur qu'après certaines modifications ; un polymère peut devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, la molécule polymère doit être conjuguée. (Doubles ou triples liaisons).¹ Ces molécules possèdent des électrons π conjugués qui sont délocalisés le long de la chaîne polymérique.

Dans ce domaine, le poly (**benzaldéhyde-co-thiophène**)(PBT), ayant des propriétés semi conductrices, apparaît comme un candidat sérieux pour offrir une alternative aux polymères isolants.²

Actuellement de nombreuses études et recherches sont consacrées aux nanomatériaux, qui ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, en biologie, en médecine.

Ce travail a pour objectif d'une part de synthétiser des nanostructures à base de PBT et des oxydes tel que : l'oxyde du zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) par un procédé de synthèse simple et efficace et d'autre part d'étudier ses propriétés, structurales, optiques et photocatalytiques.

¹H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, & A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. (1977)

²H. Baleh, A. Bouazza, C. Benhaoua, S. Bassaid, A. Dehbi, & A. Belfedal, The structure and Electrical Properties of New Poly (benzaldehyde-co-thiophene)/SnO₂ Composites. *Polymer Science, Series A*, 63, 872-878. (2021)

Nous nous sommes intéressés à la synthèse par voie chimique d'un copolymère semi-conducteur en utilisant le benzaldéhyde et le thiophène comme réactifs en ajoutant in situ les oxydes de notre choix par la suite, nous obtenons des mélanges appelés composites.

Leurs propriétés structurales, optiques sont réalisées par diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectroscopie UV/Visible.

Afin d'évaluer une application en photocatalyse ; nous avons suivi la dégradation d'un colorant organique le bleu de méthylène, en utilisant nos composites synthétisés

Ce manuscrit est structuré en 3 chapitres :

Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les semi-conducteurs et les nanoparticules.

Le second chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation ainsi que la discussion des résultats obtenus.

Dans le chapitre trois, les résultats de l'activité photocatalytique des composites seront discutés.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale.

Références

- 1.** H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, & A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (16), 578-580. (1977)
- 2.** H. Baleh, A. Bouazza, C. Benhaoua, S. Bassaid, A. Dehbi, & A. Belfedal, The structure and Electrical Properties of New Poly (benzaldehyde-co-thiophene)/SnO₂ Composites. Polymer Science, Series A, 63, 872-878. (2021)

**ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. Introduction

Ces dernières années, de grands progrès ont été réalisés dans la fabrication des composants électroniques pour contrôler les courants électriques. Les semi-conducteurs sont des matériaux essentiels dans l'électronique moderne en raison de leurs propriétés uniques¹. Dans cette revue bibliographique dans la partie **I**, nous aborderons les bases des semi-conducteurs, leurs caractéristiques, en mettant l'accent sur les polymères semi-conducteurs, qui sont l'objet de notre étude.

Dans la partie II ; nous présenterons le nécessaire sur les nanoparticules et les oxydes de notre choix.

Partie I**I.2. Généralité sur les semi conducteurs**

De manière générale un semi-conducteur est un matériau électriquement intermédiaire entre un isolant et un conducteur.

Selon la théorie des bandes, dans un semi-conducteur, la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un gap (bande interdite) plus faible, compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV. Dans un isolant, la largeur de la bande interdite est trop élevée pour qu'il y ait des porteurs de charges dans la bande de conduction.²(Voir figure I.1)

¹K, Hagen, ed. Organic electronics II: more materials and applications. John Wiley & Sons, 2012.

²C, Alain, and Pascal Masson. "Cours de physique des semi-conducteurs." École Polytechnique Universitaire de Marseille, IMT, Technopole de Château-Gombert 13451 (2007).

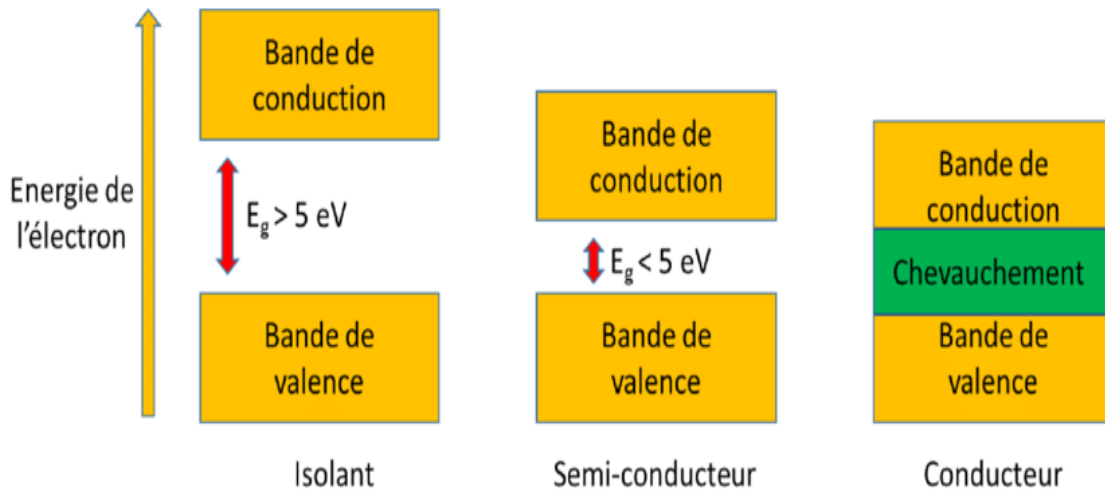


Figure .I.1 : Structure de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes :

- a) les isolants avec une conductivité $\sigma < 10^{-8} \text{ S/cm}$ (diamant 10^{-14} S/cm),
- b) les semi-conducteurs avec une conductivité variant entre $10^{-8} \text{ S/cm} < \sigma < 10^3 \text{ S/cm}$ (silicium 10^{-5} S/cm à 10^3 S/cm) e
- c) conducteurs ayant une conductivité supérieure à $10^3 \text{ S/cm} < \sigma$ (argent 10^6 S/cm).

Les propriétés électriques des semi-conducteurs peuvent être modifiées en variant la température ou en dopant ces matériaux.

La figure I.2 représente la valeur des résistivités à température ambiante de quelques matériaux.

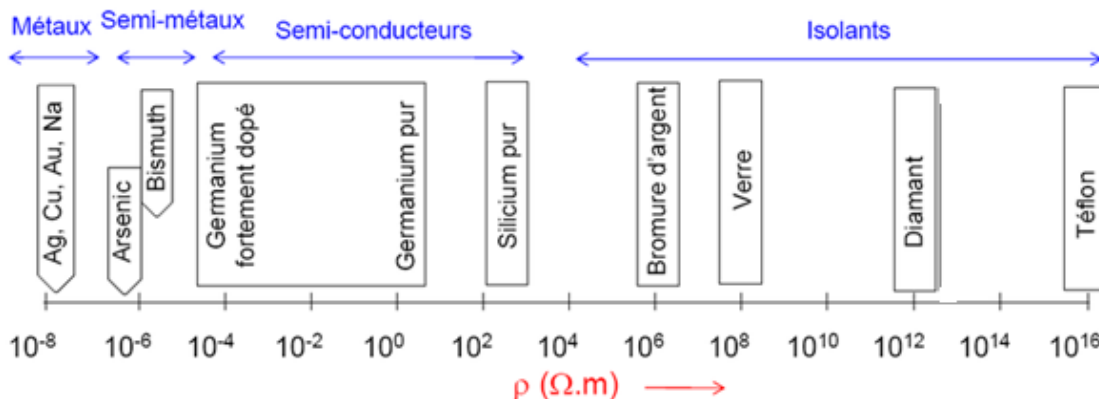


Figure .I.2 : Classification des matériaux selon leur résistivité électrique.

I.3. Les différents types de semi-conducteurs**a. Les semi-conducteurs intrinsèques**

Ce sont des semi-conducteurs purs et bien cristallisés présentant un réseau cristallin presque parfait. Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température, On dit un semi-conducteur intrinsèque si le nombre d'électrons, n , dans la bande de conduction est égal au nombre de trous, p , dans la bande de valence³.

b. Les semi-conducteurs extrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs intrinsèques dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage.

Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semi-conducteur est appelé de type n , soit le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semi-conducteur est appelé de type p .⁴

b.1. Les semi-conducteurs extrinsèques dopés n

En introduisant des atomes pentavalents tels que le phosphore P, l'arsenic As dans un cristal, certaines liaisons se cassent laissant place à ces extra atomes qui ont cinq électrons de valence, ce qui comble les liaisons en laissant un électron libre dans le cristal peu lié au noyau (0.01eV) et passe aisément dans la bande de conduction. Les atomes pentavalents ou donneurs deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction⁵. Ceci augmente considérablement la conductivité du matériau dopé. Les charges négatives (électrons) sont dits majoritaires.

³Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster, " Semi-conducteurs ", VDM Publishing House Ltd., **2010**.

⁴G. Roosen, « Matériaux semi-conducteurs pour l'optoélectronique », Ed. Hermesscience, **2003**, b)C. Kittel, Introduction à la physique du solide. *John Wiley etfils*, **2004**.

⁵ Michel Sauzade, " Introduction à l'électronique analogique ", Paris sud, **1995**

b.2. Les semi-conducteurs extrinsèques dopés P

Dans ce cas on introduit des atomes trivalents tels que gallium Ga, l'indium In, le bore B, l'aluminium Al. Il manque, alors, à l'impureté un électron de valence pour assurer les quatre liaisons avec les atomes de silicium voisins.

Un faible apport d'énergie (0.05 eV) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile. Les atomes trivalents (accepteurs) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur. La conduction extrinsèque de type P (positive) augmente et est assurée par des trous, les trous deviennent majoritaires.

Qu'est ce qui fait que ces matériaux sont semi-conducteurs : il suffit de définir le gap pour répondre à cette question.

I.4. La notion de gap

Par définition, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est à dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

On représente l'évolution du minimum de la bande de conduction, notée E_c , et du maximum de la bande de valence, notée E_v , en fonction de l'abscisse dans le semi-conducteur. L'énergie de gap E_g correspond à l'écart entre ces deux extrema.

On a alors: $E_g = E_c - E_v \dots \dots \dots I.1$

On signale que l'énergie de gap E_g est une constante du matériau, qui ne dépend que de la température et de sa nature.

Quelques valeurs de l'énergie de gap à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$), seront dressées dans le tableau suivant :

Matériau	Si	Ga As	Ge
Energie de gap (eV)	1.12	1.42	0.66

Tableau I .1 : *Quelques valeurs de l'énergie de gap à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$)*

Les autres types de matériaux sont aussi caractérisés par un diagramme des bandes d'énergie. C'est essentiellement la valeur de l'énergie de gap E_g qui différencie les différentes propriétés des matériaux.

Nos matériaux sont des composés carboniques (Organiques) d'où l'utilité d'expliquer d'où vient cette propriété de semi-conducteur.

I.5. Le Principe de conduction dans les matériaux organiques (polymères)

Les semi-conducteurs organiques sont basés sur les propriétés uniques de l'atome de carbone. La création de liaisons covalentes du carbone avec d'autres atomes entraîne la fusion des orbitales atomiques 2s avec les orbitales atomiques 2p.

Comme il est connu, trois formes d'hybridation peuvent survenir : sp , sp^2 , sp^3 . Celle qui nous intéresse est l'hybridation sp^2 formant des liaisons doubles entre les atomes de carbones qui constituent l'ossature des systèmes conjugués. L'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales : les orbitales sp^2 formant par recouvrement axial les liaisons σ entre les atomes de carbones, et les orbitales p_z perpendiculaires au plan des orbitales sp^2 formant la liaison π .

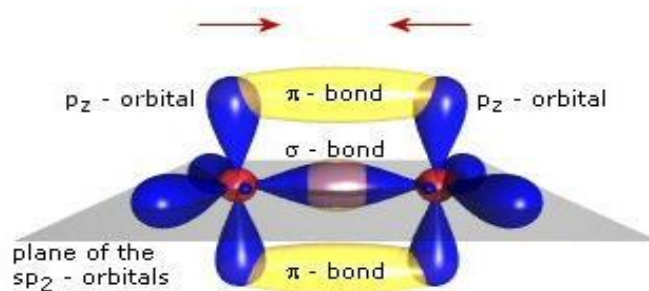


Figure .I.3: Les différentes liaisons dans l'éthylène.

L'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire liante π - et l'antiliante π^* est plus petit que σ — σ^* car les recouvrements latéraux (liaisons π) sont plus faibles que les recouvrements axiaux (liaisons σ). Les faibles différences d'énergie entre la HOMO (HighestOccupied Molecular Orbital) et la LUMO (LowestUnoccupiedMolecular Orbital) conduit à une forte absorption proche ou dans la gamme du visible et à des propriétés semi-conductrices.

Par ailleurs, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution du « gap » entre le niveau HOMO et le niveau LUMO en diminuant l'écart énergétique entre les liaisons $\pi \rightarrow \pi^*$.

Dans un matériau organique chaque molécule est séparée des suivantes par un niveau d'énergie. Ainsi le chevauchement des niveaux d'énergie HOMO entre eux d'une part, et les niveaux d'énergie LUMO entre eux d'autre part, fait apparaître la notion de « bande ».

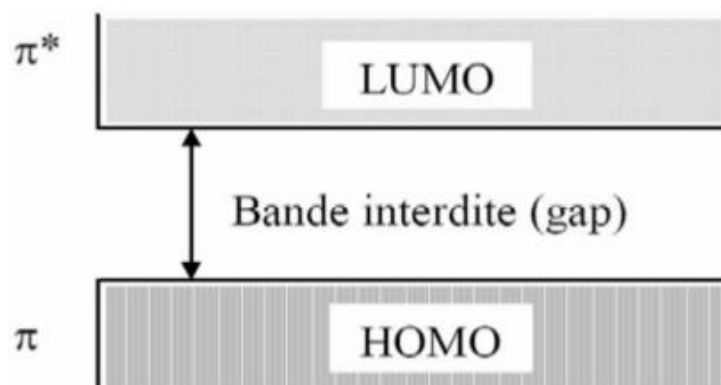


Figure I.4. Structure de bandes dans les matériaux organiques.

Nous pouvons conclure que le caractère semi-conducteur d'un matériau organique est dû aussi à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaison carbone simple (σ) et double (π).

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux polymères semi-conducteurs ; il est nécessaire alors de faire une petite bibliographie sur ce type de composés.

I.6. Définition des polymères

Un polymère est une macromolécule, formé d'unités monomères liées entre elles par des liaisons covalentes. Leur polyvalence et leurs propriétés uniques en font des matériaux omniprésents dans divers secteurs tels que l'industrie des plastiques, des textiles, de la médecine et de l'électronique⁶.

⁶Teraoka I, « Polymer Solutions, An introduction to physical properties », Ed, Polytechnic, University Brooklyn, New York, (2000).

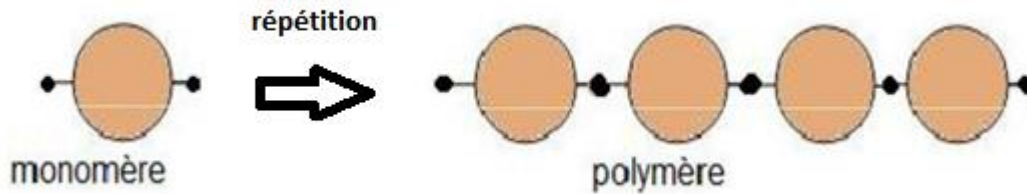


Figure I.5. Schéma représentatif d'une chaîne macromoléculaire.

I.7. Classification des polymères organiques

Les polymères peuvent être classés selon différents critères : leur origine, leurs domaines d'application, ou encore leurs propriétés thermomécaniques.

I.7. 1. Origine des polymères⁷

Les polymères peuvent être d'origine naturelle, artificielle ou synthétique.

I.7. 1. a. Les polymères naturels sont issus du végétal ou de l'animal : nous citons : la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...) ; celle des protéines (polymères constitués d'un enchaînement d'acides aminés) ou encore le caoutchouc naturel récolté par saignée de l'arbre.

I.7. 1. b. Les polymères artificiels obtenus par modification chimique de polymères naturels, pour aboutir à des polymères à propriétés spécifiques. Par exemple, la nitrocellulose, qui est un ester de cellulose explosif dérivé de la cellulose.

I.7. 1.c. Les polymères synthétiques sont les polymères synthétisés par le chimiste. Ils sont obtenus par polymérisation de monomères, eux-mêmes généralement issus de l'industrie du pétrole. (Plastifiant, colorant, charge,...).

I.7.2. Domaine d'application des polymères⁸

Il existe trois grandes catégories

I.7. 2.a. Les polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, et qui sont omniprésents dans la vie quotidienne. Nous citons : le polyéthylène, le

⁷ J. Mercier, G. Zanbelli, W. Kurz, « Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux » (1999).

⁸ C. Zhong, Y. Jiang, F. Guo, P. Liu, W. Wu, J. Liao, "Effect of Humidity on Transport Mechanism in Ag/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Bilayer Films", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 4A, P. 2722–2725, (2006).

polystyrène, ou le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Ces polymères de commodité représentent une importance économique considérable.

I.7. 2.b. Les polymères techniques, désignés pour obtenir des propriétés mécaniques renforcées dans le but de remplacer les matériaux traditionnels tels que les métaux ou la céramique. Les polyamides ou les polyacétals en sont de bons exemples.

I.7. 2.c. Les polymères de fonction, développés pour une application particulière, avec une fonction bien spécifique, par exemple : (polymères conducteurs), thermique (thermosensible) ou UV (photosensible).

I.7.3. Domaine des propriétés thermomécaniques des polymères :^{9 10}

Le plus souvent, c'est par leurs propriétés thermomécaniques que les polymères sont classés.

I.7. 3.a. Les thermoplastiques sont malléables quand ils sont chauffés, puis durcissent lorsqu'ils reviennent à température ambiante. Une matière thermoplastique conserve toujours de manière réversible sa thermoplasticité initiale, à condition qu'elle ne soit pas dégradée thermiquement.

I.7. 3.b. Les élastomères présentent d'excellentes propriétés élastiques et supportent ainsi d'importantes déformations réversibles.

I.7. 3.c. Les thermodurcissables durcissent de façon irréversible, le plus souvent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs. Le produit fini ainsi obtenu n'est plus transformable, ce qui limite notamment sa recyclabilité.

Partie II

I.8. Généralités sur les nanoparticules

I.8.1. Définition

Les nanoparticules sont de minuscules fragments de matière, entre 1 et 100 nanomètres, constituées de quelques à des milliers d'atomes ou de molécules. Leur taille infime leur confère des propriétés uniques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques et sont utilisées dans divers domaines tels que la médecine, l'électronique, les cosmétiques, etc.

⁹ Dudic, D., V. Djokovic, D. Kostoski, The high temperature secondary crystallization of aged isotactic polypropylene. *Polymer Testing*, **2004**.

¹⁰ M. Kazuta, Soji Kodama, and Hitoshi Kawasaki. "Mechanical properties of polypropylene filled with calcium carbonate." *Polymer Engineering & Science* 25.17 (1985): 1069-1073

Cependant, leur petite taille présente des risques pour la santé et l'environnement en raison de leur capacité à pénétrer les cellules et à franchir les barrières biologiques. Des réglementations sont en cours pour encadrer leur utilisation et évaluer leurs impacts.

I.8.2 .Classification des nanoparticules

Les nanoparticules sont classées en différentes catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leur forme. Les principales classes de nanoparticules sont :

I.8.2. a. Nanoparticules organiques

Comprend la ferritine, les micelles, les dendrimères et les liposomes.

Ils sont non toxiques, biodégradables, et certaines sont sphériques comme les micelles et les liposomes. Elles sont idéales pour l'administration de médicaments en raison de leur sûreté et de leurs caractéristiques.

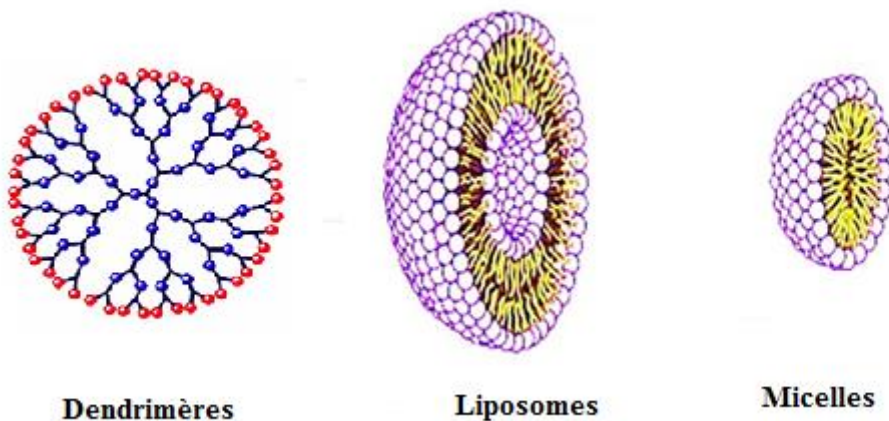


Figure .I .7. Les Nanoparticules organiques

Il existe un autre assemblage d'atomes ou de molécules préparés biologiquement en nanomètre (nm). Il s'agit de nanoparticules biologiques. Ils sont divisés en structures intracellulaires (les magnétosomes) et extracellulaires (lipoprotéines et les virus).

I.8.2. b. Nanoparticules inorganiques

Il existe deux sortes de nanoparticules ; les nanoparticules métalliques et d'oxyde métallique. Ils sont biocompatibles, hydrophiles et stables par rapport aux nanoparticules organiques.

I.8.2. b.1. Nanoparticules métalliques

Ils sont synthétisées à partir de métaux par des méthodes destructives ou constructives, possèdent des propriétés optoélectriques uniques et leur synthèse est contrôlée par la forme, la facette et la taille. Par exemple : l'aluminium, l'or, le fer, le plomb, l'argent, le cobalt, le zinc, le cadmium et le cuivre.

I.8.2. b.2. Nanoparticules d'oxyde métallique :¹¹

Obtenus par modification des propriétés des nanoparticules métalliques, augmentant ainsi la réactivité et l'efficacité.

Exemples : l'oxyde de zinc, le dioxyde de silicium, l'oxyde de fer, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de cérium et l'oxyde de titane .

I.8.2.c. Nanoparticules de céramique

Aussi appelées solides non métalliques, sont synthétisées par chauffage ou refroidissement successif . Ils peuvent être polycristallines, amorphes, poreuses, tanières ou creuses.

I.8.3. Applications des nanoparticules

Ces composés sont utilisés dans plusieurs domaine tels que :

La médecine : comme détecteurs précoces des maladies, l'imagerie médicale et la délivrance ciblée de médicaments.

L'électronique: comme écrans plats, capteurs, batteries et d'autres composants électroniques pour améliorer les performances des dispositifs.

Les cosmétiques : améliorant la texture, la stabilité et l'efficacité des produits cosmétiques.

L'environnement : utilisé dans le traitement des eaux, la dépollution des sols et la protection environnementale.

Les matériaux : en renforçant les matériaux composites, fabriquant des revêtements fonctionnels afin d'améliorer la résistance des matériaux.

L'énergie : utilisée dans les cellules solaires, les catalyseurs pour les piles à combustible et les matériaux d'isolation thermique pour améliorer l'efficacité énergétique.

¹¹Dupont, J., & Martin, A. Innovations en chimie verte : vers un avenir durable. *Avis sur la Lettres et Chimie Verte*, 13(3), 223-245. (2020).

I.8.4. Procédés de synthèse de nanomatériaux

Deux procédés sont suivis pour l'élaboration des nanomatériaux : le procédé physique et chimique.

I.8.4.a. Procédés par voie physique

Plusieurs techniques sont suivies :

a. La méthode : Evaporation/condensation

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nano poudres formées de particules nanométriques dispersées. La difficulté de cette technique est le contrôle absolu et homogène des particules à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules sont obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique. Ce procédé permet de produire de très grandes quantités de particules.¹²

b. La méthode de l'Ablation laser

La poudre cristalline organique de taille micrométrique en suspension dans un non solvant est exposée à un faisceau laser qui induit la fragmentation du cristal. Par conséquent, la suspension opaque est convertie en une solution colloïdale limpide.¹³

I.8.4.b. Méthodes chimiques

Plusieurs procédés existent mais nous présenterons seule la méthode du sol- gel (utilisée).

a. Techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes(voie métallo-organique) ou de solutions colloïdales (voie inorganique).

Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ».

¹² G, Marie-Anne. "Nanoparticules et santé: des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO2." *Sciences pharmaceutiques* (2014)..

¹³B, Talia. *Nanoparticules organiques ultra-brillantes pour l'imagerie biologique*. Diss. Université de Bordeaux, 2015.

Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux.

I.9. a . L'oxyde de zinc (ZnO)

I.9.a .1. Généralités

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : ZnO est un oxyde métallique qui possède des propriétés d'un semi-conducteur avec une large bande interdite.

Ces propriétés importantes permettent son utilisation dans plusieurs domaines comme l'optoélectronique, la cathodoluminescence¹⁴, la photoluminescence¹⁵ et

l'électroluminescence¹⁶. Il est aussi utilisé comme sonde de produit chimique dans la couche mince¹⁷ mais aussi comme matériel piézoélectrique.¹⁸ Le ZnO est aussi utilisé pour sa photoconductivité.¹⁹

I.9.a .2. Propriétés structurales de (ZnO)

L'oxyde de zinc possède une structure cristalline hexagonale de type wurtzite, qui cristallise dans un réseau hexagonale possédant les paramètres de maille : $a = b = 3,252 \text{ nm}$ etc = 5,219 (Figure I .8.)

La structure wurtzite du ZnO est composée de deux sous-réseaux interpénétrés, chacun contenant un type d'atome (Zn ou O) qui est déplacé d'un certain nombre d'atomes. Dans le cas d'une structure wurtzite idéale le rapport c/a est égal à $\approx 1,633$.

¹⁴Othman, A. A., Osman, M. A., & Abd-Elrahim, A. G. (2018). *Optik*, 156, 161-168.

¹⁵Khan, T. M., & Hussain, B. (2015). *International Journal of Chemistry and Material Science*, 3, 001-011

¹⁶M, Yuta, et al. "Photoluminescence and electroluminescence of ZnO: Zn layers prepared by a chemical vapor deposition method with ethanol addition." *Materials Science and Engineering: B* 145.1-3 (2007): 1-5.

¹⁷Müller, J., and S. Weissenrieder. "ZnO-thin film chemical sensors." *Fresenius' journal of analytical chemistry* 349 (1994): 380-384.

¹⁸Khuri-Yakub, Butrus T. et GS Kino. « Un convoluteur monolithique en oxyde de zinc sur silicium. » *Applied Physics Letters* 25.4 (1974) : 188-190.

¹⁹H, Randy L. « Développement, fabrication et caractérisation de dispositifs électroniques transparents. » (2002).

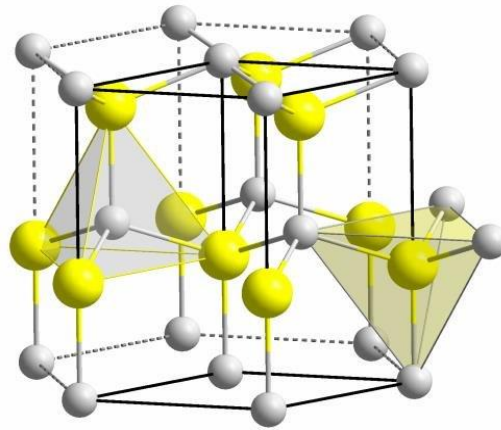


Figure .I .8. Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO)

I.9.a .3. Les propriétés optoélectriques du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, due à un excès de Zinc en position interstitielle du groupe AIVBII et à large gap direct. Ce dernier peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30eV et 3.39eV. ^{20,21}

L'oxyde de zinc est un matériau transparent avec un indice de réfraction proche de 2²². Cependant, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption changent en fonction des conditions de traitement. Selon les auteurs²³, l'indice de réfraction a une valeur qui varie de 1,90 à 2,20. Le coefficient d'absorption du ZnO diminue lorsque la stœchiométrie du matériau s'améliore, mais l'énergie de la bande interdite augmente ²⁴.

Tableau I.2 :Quelques propriétés optiques du ZnO²⁵

Constante diélectrique	$\epsilon' = 8.7$ $\epsilon'' = 7.8$
Coefficient d'absorption	104 cm ⁻¹
Indice de réfraction	à 560 nm 1.8-1.9
Indice de réfraction	à 590 nm : 2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

²⁰M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, App.Phys.Lett;80 (2002)3518.

²¹F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy;31(1998).

²²Y.Jiang, Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 1992.

²³S.Uthanna,T.K.Subramanyam,B.S.Naidu,G.M., Optical Materials, V.19,461-469,2002

²⁴S. Bensmaine,, Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, 2008.

²⁵T.Brouri,, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau transparent dans le visible représentant un intérêt remarquable lui permettant d'émettre de l'ultraviolet au visible. Selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO : on distingue trois zones : ²⁶

- Une absorption totale de la lumière par les électrons de la bande de valence qui transitent vers la bande de conduction, La transmission décroît rapidement puis s'annule. Région de l'ultraviolet.

- La transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible : Région du visible,

- Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée.

I.9.a .4 .Propriétés chimiques et catalytiques

La nature chimique et les propriétés de surface sont des facteurs favorisant la capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique.

L'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé comme piège et capteur chimique de gaz (CO₂, H₂, CH₄).²⁷ Comme il peut être un catalyseur photochimique pour un certaines réactions tels que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation des phénols, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène.²⁸

I.9. b . Le dioxyde de titane (TiO₂)

I.9. b.1. Généralités

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un matériau bon marché non toxique présentant une bonne adhérence, une bonne stabilité chimique, un fort indice de réfraction et une bonne transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. De nombreux travaux de recherches sont réalisés en utilisant ce matériau.^{29,30}

I.9. b.2. Les propriétés structurales du dioxyde de titane

²⁶J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, "", *Applied Surface Science* 255 (2009) 3959–3964

²⁷G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) , 223

²⁸H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 428.

²⁹G.B. Raupp, *J. A. Phy. Chem.* 89 5240 (1985)

³⁰M. Menetrey, A. Markovite, *C. Minot Surface Science* 524 49-62(2003)

On trouve plusieurs formes cristallines du dioxyde de titane (TiO_2): le rutile (R- TiO_2), l'anatase (A- TiO_2) et la brookite (B- TiO_2). Un grand nombre de travaux est effectué par ces formes cristallines.

a. La phase rutile

Le réseau préliminaire avec une phase et de symétrie tétragonale (où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). figure ...)³¹

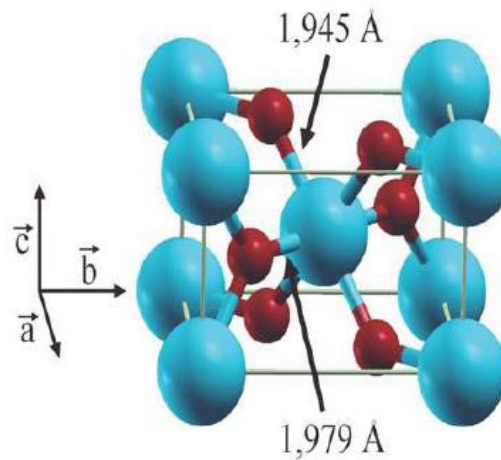


Figure I.9 : Maille élémentaire de TiO_2 rutile

b. La phase anatase

Cette phase est caractérisée par un réseau préliminaire tétragonale, ayant une structure complexe par rapport à la phase rutile. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue.³²(figure.....).

³¹ L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson., Nature. 410 (2001) 653.

³² H. Berger, H. Tang and F. Levy, J. Cryst. Growth., 130, 108, (1993)

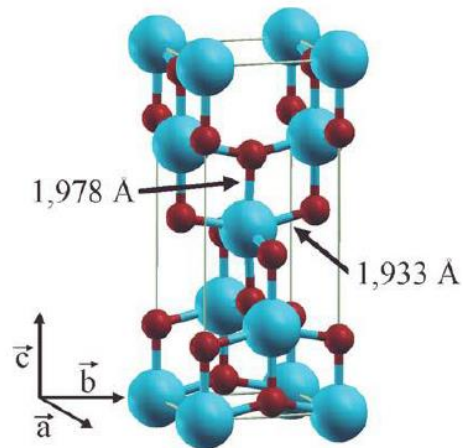


Figure I.10 : Maille élémentaire de TiO_2 anatase

c. La phase brookite

C'est une phase de structure orthorhombique et plus complexe, peu d'études sont menées sur cette phase car elle métastable et difficile de l'obtenir dans les laboratoires. (figure *I.11*)³³

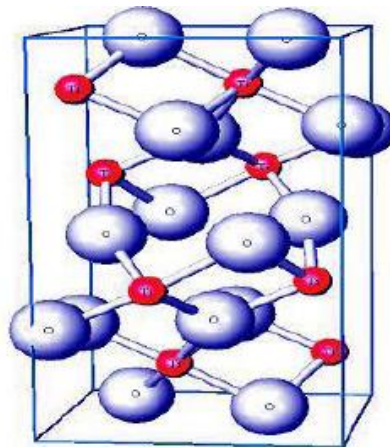


Figure I.11 : Maille élémentaire de TiO_2 brookite

I.9 .b.3. Les propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile à l'indice de réfraction le plus élevé (tableau).

³³ Luc Brohan, "Cours"., Journée Scientifique de Jijel, (Décembre 2004).

Tableau I.3: Indices de réfraction des trois phases de TiO_2

La phase	<i>Anatase</i>	<i>rutile</i>	<i>Brookite</i>
Indice de Réfraction	2,48-2,56	2,61-2,89	2,58-2,70

Le TiO_2 sous forme de poudre blanche ayant un coefficient de diffusion élevé ; 96% de la lumière dans le visible, ce qui donne cette couleur. Pour obtenir un pouvoir colorant, les particules de TiO_2 doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 μm .

I.9. b.4. Les propriétés électriques

Le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur ayant une large bande interdite.

Les gaps des différentes formes cristallines : rutile, anatase et brookite ont les valeurs suivantes de 3 eV, 3.2 eV, et 3.1 eV.^{34,35} respectivement.

I.9. b.5. Conclusion

Ce chapitre aborde une recherche bibliographique détaillée sur les semi-conducteurs organiques, les polymères ainsi que les nanoparticules. Les différents matériaux choisis pour cette étude ainsi que leurs propriétés importantes ont été bien présentés. Le chapitre suivant est consacré à la partie synthèse et les méthodes de caractérisation.

³⁴H. Zhang et al, *Materials Science and Engineering*, vol. 135, pp. 83–87, **2006**

³⁵J.P. Chatellon et al, *Journal off Sol-Gel Science and Technology*, Vol.10, pp. 55-66, 1997.

Références

- 1.** Hagen Klauk (Ed.) Organic electronics. More materials and applications **2010**, Wiley-VCH, Weinheim. electronicbk.
- 2.** Chovet, A., & Masson, P. Cours de physique des semi-conducteurs **2007**. École Polytechnique Universitaire de Marseille, IMT, Technopole de Château-Gombert, 13451.
- 3.** Lévy, F. (1995). Physique et technologie des semiconducteurs (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.
- 4.** Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster , " Semiconducteurs " , VDM Publishing House Ltd., **2010**.
- 5.** G. Roosen, « Matériaux semi-conducteurs pour l'optoélectronique », Ed. Hermesscience ,**2003**, b)C. Kittel, Introduction à la physique du solide . John Wileyetfils, **2004**.
- 6.** Michel Sauzade, " Introduction à l'électronique analogique " , Paris sud, **1995**
- 7.** Teraoka I, « Polymer Solutions, An introduction to physical properties », Ed, Polytechnic, University Brooklyn , New York, (**2000**).
- 8.** J. Mercier, G. Zanbelli, W. Kurz, « Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux » (**1999**).
- 9.** C. Zhong, Y. Jiang, F. Guo, P. Liu, W. Wu, J. Liao, "Effect of Humidity on Transport Mechanism in Ag/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Bilayer Films", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 4A, P. 2722–2725, (2006).
- 10.** D., V. Djokovic, D. Kostoski, The high temperature secondary crystallization of aged isotactic polypropylene. Polymer Testing, 2004.
- 11.** Mitsuishi K., Kodama S. and Kawasaki H. Mechanical properties of polypropylene filled with calcium carbonate. Polym Eng Sci, 1985, vol 25.
- 12.** Dupont, J., & Martin, A. (2020). Innovations en chimie verte : vers un avenir durable. Avis sur la Lettres et Chimie Verte, 13(3), 223-245
- 13.** Guitou, Marie-Anne. 23 juin 2014, Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂. s.l. : UNIVERSIT DE BORDEAUX, pp. 34-35.
- 14.** Bsaibess, T. (2015). Nanoparticules organiques ultra-brillantes pour l'imagerie biologique (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux).
- 15.** Othman, A. A., Osman, M. A., & Abd-Elrahim, A. G. (2018). Optik, 156, 161-168.
- 16.** Khan, T. M., & Hussain, B. (2015). International Journal of Chemistry and Material Science, 3, 001-011

- 17.** Matsushima, Y., Matsumoto, M., Maeda, K., & Suzuki, T. (2007). *Materials Science and Engineering: B*, 145(1-3), 1-5.
- 18.** Müller, J., & Weissenrieder, S. (1994). *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 349(5), 380-384.
- 19.** Khuri-Yakub, B. T., & Kino, G. S. (1974).. *Applied Physics Letters*, 25(4), 188-190.
- 20.** Hoffman, R. L. (2002). Development, fabrication, and characterization of transparent electronic devices.
- 21.** M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, *App.Phys.Lett*;80 (2002)3518.
- 22.** F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phy*;31(1998).
- 23.** Y.Jiang, *Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur*, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 1992.
- 24.** S.Uthanna,T.K.Subramanyam,B.S.Naidu,G.M., *Optical Materials*, V.19,461-469,2002.
- 25.** S. Bensmaine,, Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, 2008.
- 26.** T.Brouri,,Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- 27.** J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, "", *Applied Surface Science* 255 (2009) 3959–3964.
- 28.** G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci& Tech.*, 70 (1997) , 223.
- 29.** H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142 (1995) 428.
- 30.** G.B.Raupp, *J.A.Phy.Chem.*89 5240 (1985).
- 31.** M. Menetrey, A. Markovite,C.Minot *Surface Science* 524 49-62(2003).
- 32.** L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R.Ahuja, B. Holm, B. Johansson., *Nature*. 410 (2001) 653.
- 33.** H. Berger, H. Tang and F. Levy, *J. Cryst. Growth.*, 130, 108, (1993).
- 34.** Luc Brohan, "Cours" ., *Journée Scientifique de Jijel*, (Décembre 2004).
- 35.** H. Zhang et al, *Materials Science and Engineering*, vol. 135, pp. 83–87, 2006.
- 36.** J.P. Chatellon et al, *Journal off Sol-Gel Science and Technology*, Vol.10, pp. 55-66, 1997.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Introduction

Dans cette partie du manuscrit, nous décrivons les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental de synthèse du copolymère et de son dopage. Les techniques de caractérisations utilisées pour l'analyse des matériaux obtenus seront également présentées.

II.2. Matériels et méthodes

Dans le tableau II.1 ci-dessous, nous présentons l'ensemble des matériels et produits chimiques commerciaux utilisés dans notre travail.

Tableau. II.1: *Matériels et produit utilisés*

Matériels utilisés	Produits nécessaires
Ballon	Thiophène
Cristalliseur	Benzaldéhyde
La glace	Acide sulfurique
Eprouvette graduée	Dichlorométhane
Agitateur magnétique	Méthanol
Barreau magnétique	L'eau distillée
Bécher	Oxyde de Zinc (ZnO)
Ampoule décanté (50 ml et 250ml)	Dioxyde de Titane (TiO ₂)
Pipette graduée	
Support	
Erlenmeyer	

II.3. Produits utilisés

Nous avons utilisés les produits chimiques commerciaux suivants : Le thiophène, le benzaldéhyde, le dichlorométhane, le méthanol (98 %), et l'oxyde de zinc. Ces composants ont été fournis par Aldrich Chemical, Biochem et Prolabo.

Par ailleurs Le dioxyde d'étain synthétisé selon le protocole de NovinroozAbdoljavad. La première partie de ce chapitre aborde quelques propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés, ensuite nous décrivons les différentes méthodes de caractérisation utilisées lors de ce travail et surtout leur intérêt spécifique pour la mesure des différentes propriétés de nos matériaux.

II.3.1. Le thiophène

C'est un composé organosulfurétricyclique de la classe des métalloles de formule chimique C_4H_4S . Sa nature aromatique se traduit par un grand nombre de réactions chimiques. Il est non miscible à l'eau et soluble dans les solvants organiques apolaires. Les propriétés physico-chimiques du thiophène sont reportées sur le tableau II.2.

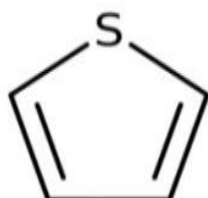


Figure. II. 1 : Structure chimique du thiophène

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du thiophène

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	84,14g.mol
Densité	1,06
Point de fusion	-38°C
Point d'ébullition	84°C

II.3.2. Le benzaldéhyde

Le benzaldéhyde est un liquide incolore à odeur d'amande amère, c'est l'aldéhyde aromatique le plus simple. Une molécule proche du benzaldéhyde. Il est légèrement soluble dans l'eau, dans l'éthanol, l'éther, l'acétone et le benzène. Le tableau III.3 donne quelques propriétés physico-chimiques du benzaldéhyde

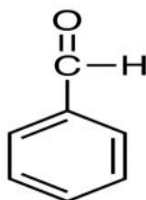


Figure.II.2 : Structure chimique du benzaldéhyde

Tableau II.3 : *Propriétés physico chimiques du benzaldéhyde*

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	106,12 g. mol ⁻¹
Densité	3,66 g. Cm ⁻¹
Point de fusion	-26°C
Point d'ébullition	179°C
Indice de réfraction	1,5437

II.3.3. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un oxyde métallique insoluble dans l'eau, l'éthanol et l'ammoniac. Il est soluble dans l'acide acétique dilué, les acides minéraux forts, les alcalis forts, les carbonates et les chlorures d'ammoniaque.

Tableau II.4 : *Propriétés physico-chimiques d'oxyde de zinc*

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	81, 38 g.mol ⁻¹
Masse volumique	5,6 g.cm ⁻¹ pour le cristal hexagonal et 5,47 g.cm ⁻¹ pour la partie amorphe
Point de fusion	1975°C
Energie de gap	3,37 eV
Indice de réfraction	2,008 et 2,029 (biaxial)

II.3.4. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un composé chimique insoluble dans l'eau , résistant à la corrosion , il possède des propriétés photo catalytiques permettant de catalyser des réactions chimiques en présence de lumière , peu solubles dans l'acide fluorhydrique, dans l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré .

Tableau II.5 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	79,87g. mol ⁻¹
Masse volumique	3,9 g.cm ⁻³ à 4,3 g.cm ⁻³
Point de fusion	1843°C
Point d'ébullition	2972 °C
Energie de gap	3,2 à 3,4 eV

II.4. Les techniques de caractérisations utilisées

Le poly(benzaldéhyde-co-thiophène) ainsi que les blends obtenues sont caractérisés par les différentes techniques d'analyses dont les principes seront cités dans ce chapitre.

II.4.1. La Spectroscopie UV-Visible

II.4.1.1. Définition

La spectroscopie UV est un type de spectroscopie d'absorption dans laquelle la lumière de la région ultraviolette (200-400 nm) est absorbée par la molécule, ce qui entraîne l'excitation des électrons de l'état fondamental à un état d'énergie supérieur.¹ Il s'agit de transitions électroniques.

II.4.1.2. Principe de la spectroscopie UV

La spectroscopie UV obéit à la loi de Béer-Lambert, qui stipule que : lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une solution d'une substance absorbante, le taux de diminution de l'intensité du rayonnement avec l'épaisseur de la solution absorbante est proportionnel au rayonnement incident ainsi qu'à la concentration de la solution.

L'expression de la loi de Béer-Lambert est la suivante : $A = \log (I_0/I)$

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon lc \dots\dots\dots (II.1)$$

Où, A = absorbance

I_0 = intensité de la lumière incidente sur la cellule échantillon

I = intensité de la lumière quittant la cellule échantillon

¹DC, H.: Quantitative Chemical Analysis. . 7th ed, 3rd printing. W. H. Freeman(2007).

C = concentration molaire du soluté

l = largeur de la cuve portant l'échantillon (cm.)

ϵ = coefficient d'extinction molaire.

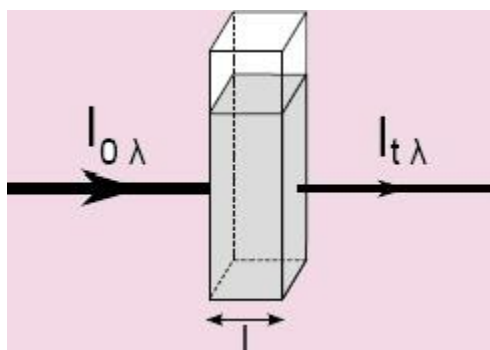


Figure .II.3 : Schéma illustrant la notion de transmittance²

II.4.1.3. Instrumentation de la spectroscopie UV

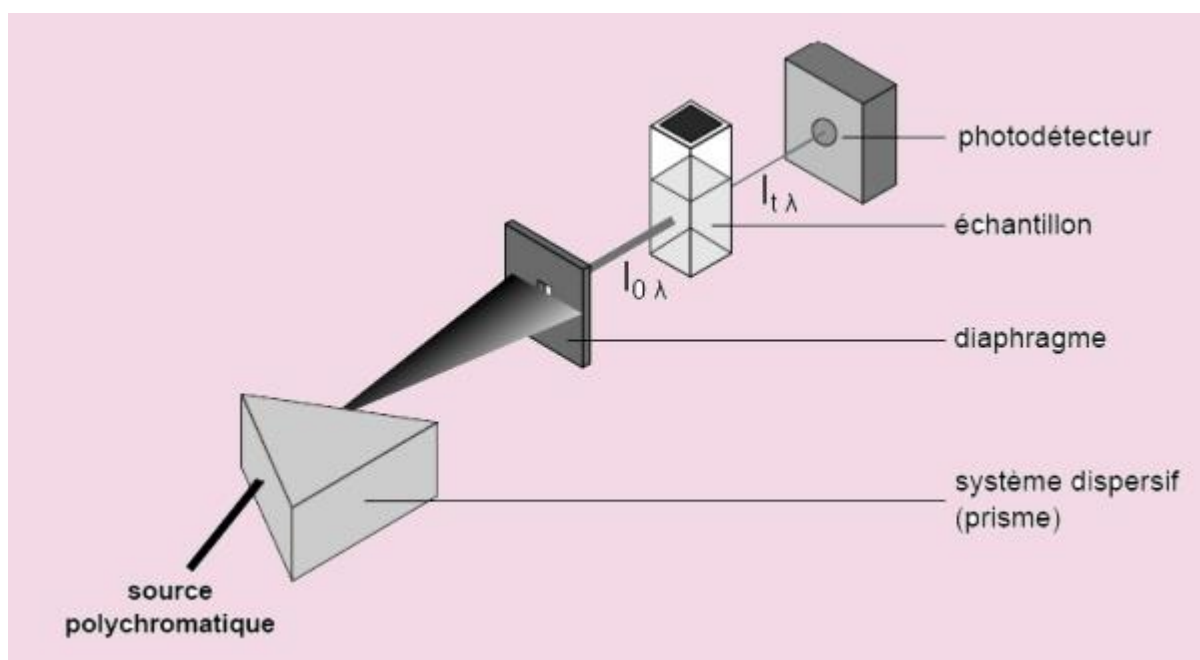


Figure. II.4 : Schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre UV-Vis.

²Anne-Sophie Bernard et al.,Dunod, (2012).Techniques expérimentales en Chimie,

II.4.1.3.1. Source de lumière

Les lampes à filament de tungstène et les lampes Hydrogène-Deutérium sont les sources lumineuses les plus utilisées et les plus appropriées car elles couvrent toute la région UV.

Les lampes à filament de tungstène émettent des radiations de 375 nm, tandis que l'intensité des lampes à Hydrogène-Deutérium est inférieure à 375 nm.

II.4.1.3.2. Monochromateur

Les monochromateurs sont généralement composés de prismes et de fentes. La plupart des spectrophotomètres sont des spectrophotomètres à double faisceau. Le rayonnement émis par la source primaire est dispersé à l'aide de prismes rotatifs. Les différentes longueurs d'onde de la source lumineuse qui sont séparées par le prisme sont ensuite sélectionnées par les fentes de telle sorte que la rotation du prisme entraîne une série de longueurs d'onde en augmentation continue qui traversent les fentes à des fins d'enregistrement. Le faisceau sélectionné par la fente est monochromatique et est ensuite divisé en deux faisceaux à l'aide d'un autre prisme.³

II.4.1.3.3. Cellules d'échantillon et de référence

L'un des deux faisceaux divisés passe à travers la solution d'échantillon et le second faisceau passe à travers la solution de référence. L'échantillon et la solution de référence sont contenus dans des cellules. Ces cellules sont faites de silice ou de quartz. Le verre ne peut pas être utilisé pour les cellules car il absorbe également la lumière dans la région UV.⁴

II.4.1.3.4. Détecteur

En général, deux cellules photoélectriques servent de détecteur en spectroscopie UV. L'une des cellules photoélectriques reçoit le faisceau de la cellule échantillon et le second détecteur reçoit le faisceau de la référence.

L'intensité du rayonnement de la cellule de référence est plus forte que celle du faisceau de la cellule échantillon. Cela entraîne la génération de courants pulsés ou alternatifs dans les cellules photoélectriques.

³M. A. a. M. W. Davidson: Photomultiplier Tubes. Molecular Expressions. . Accessed April 25, (2021).

⁴M, A. M .Picollo, T.Vitorino: UV-Vis spectroscopy. PhysSci Rev. (2019).

II.4.1.3.5. Amplificateur

Le courant alternatif généré dans les cellules photoélectriques est transféré à l'amplificateur. L'amplificateur est couplé à un petit servomètre. En général, le courant généré dans les cellules photoélectriques est de très faible intensité, le but principal de l'amplificateur est d'amplifier plusieurs fois les signaux afin d'obtenir des signaux clairs et enregistrables.⁵

II.4.1.3.6. Dispositifs d'enregistrement

La plupart du temps, l'amplificateur est couplé à un enregistreur à stylo qui est connecté à l'ordinateur. L'ordinateur stocke toutes les données générées et produit le spectre du composé souhaité.

II.4.1.4. Applications de la spectroscopie UV

La spectroscopie UV est utilisée pour détecter la présence ou l'absence de chromophore dans un composé. C'est une technique spectroscopique utilisée de manière qualitative.

II.4.2. La Spectroscopie Infrarouge IR

II.4.2.1. Définition

La spectroscopie IR (abréviation : spectroscopie infrarouge) traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique, entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge fait généralement référence à l'analyse de l'interaction d'une molécule avec la lumière infrarouge.

La principale utilisation de la spectroscopie infrarouge consiste à déterminer les groupes fonctionnels des molécules, ce qui est pertinent en chimie organique et inorganique.⁶

II.4.2.2. Instrumentation de la spectroscopie infrarouge

L'instrumentation de la spectroscopie infrarouge est illustrée ci-dessous. Tout d'abord, un faisceau de lumière IR provenant de la source est divisé en deux et traverse respectivement la référence et l'échantillon.

⁵P-F, A. L.Liu, C. Park: Revisiting absorbance at 230nm as a protein unfolding probe. Anal; Biochem.;389(2):165-170.(2009)

⁶alb V., B. R.: A New Spectrophotometric Assay for Protein in Cell Extracts. Anal Biochem, 82:362-371.

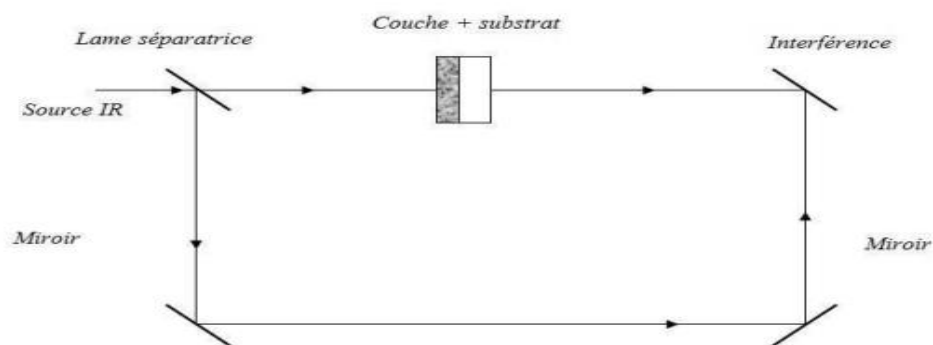


Figure.II.5 : Représentation schématique du spectromètre FTIR.

Ces deux faisceaux sont ensuite réfléchis pour passer par un séparateur, puis par un détecteur. Enfin, la lecture requise est imprimée après que le processeur ait déchiffré les données passées par le détecteur.



Figure.II.6: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

II.4.2.3. Applications de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée dans l'industrie comme dans la recherche. C'est une technique simple et fiable de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est également employée dans l'analyse médico-légale pour les analyses civiles et criminelles.

II.4.3. La diffraction des rayons X (DRX)

II.4.3.1. Définition

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau.

La DRX consiste à irradier un matériau avec des rayons X incidents, puis à mesurer les intensités et les angles de diffusion des rayons X qui quittent le matériau.

II.4.3.2. Comment fonctionne la DRX ?

Lorsque des rayons X monochromatiques sont diffusés par une substance, ils provoquent des interférences. Il en résulte un motif d'intensités plus faibles et plus élevées dues aux interférences constructives et destructives selon la loi de Bragg. Avec les substances cristallines, le motif crée des copeaux tridimensionnels de diffraction en réponse aux longueurs d'onde des rayons X, comme l'espacement des plans dans un réseau cristallin.

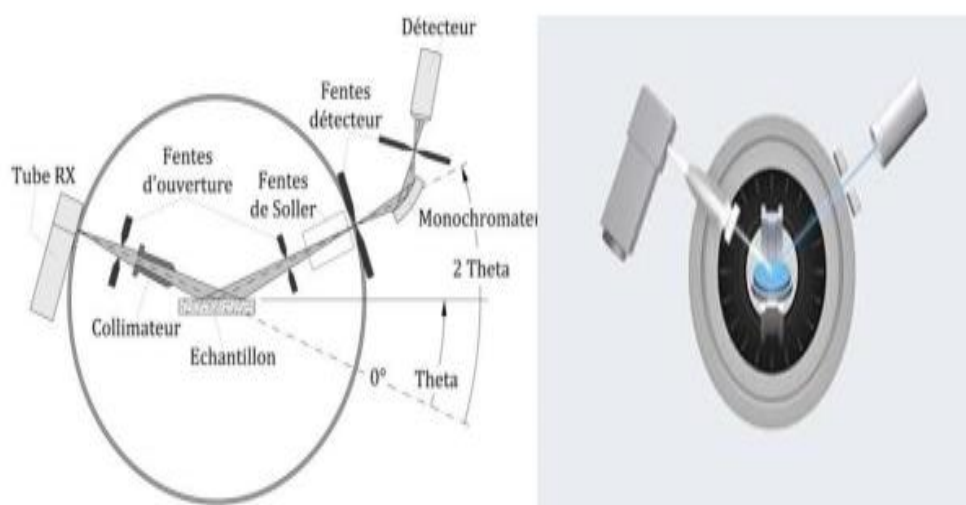


Figure.II.7 :Schéma représentatif d'un diffractomètre classique.

II.5. Protocol de Synthèse

II.5.1. Synthèse du copolymère seule

La réaction est réalisée au laboratoire pédagogique du département de chimie à la faculté de la science de la matière, de l'université de Tiaret.

A une solution de 6 mmol de thiophène et de 6 mmol de benzaldéhyde, sont ajoutés 50 ml de dichlorométhane. Le mélange est porté à 0 °C en ajoutant une quantité catalytique d'acide

sulfurique. Une fois la réaction est achevée, le produit obtenu est lavé à l'eau au méthanol ensuite le polymère est séché à température ambiante pendant 24 heures.

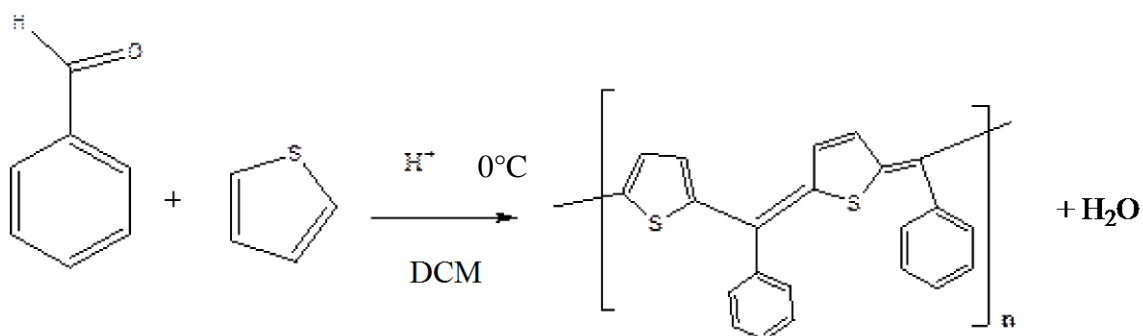


Figure.II.8: Réaction de Synthèse du copolymère : poly(benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT).

Notre produit obtenu est une poudre noire obtenue avec un rendement de 56%.Figure. II.9



Figure. II.9 : a) Forme poudre du Copolymère b) Le montage de synthèse du copolymère

II.5.2. Synthèse du copolymère dopé avec les oxydes

A une solution de 6 mmol de benzaldéhyde, on ajoute un pourcentage de 5 % de l'oxyde ZnO ou TiO₂ (commercial ou synthétique) dans le dichlorométhane. L'ensemble est porté à 0 °C en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. Après 30 minutes d'agitation, on rajoute une solution de thiophène (6 mmol). L'ensemble est laissé sous agitation pendant 4 heures. Après lavage à l'eau distillée et au méthanol, le composite est séché à température ambiante pendant 24 heures. Figure II.10

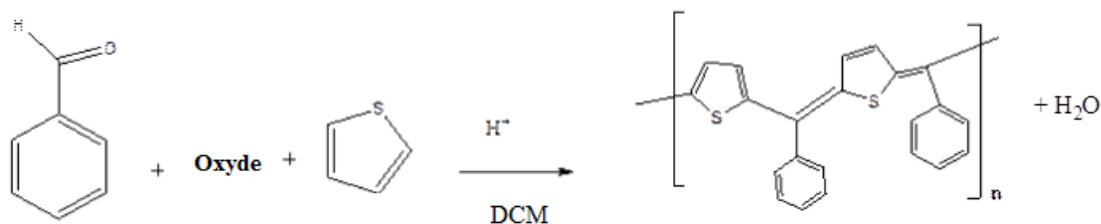


Figure.II.10: Réaction de Synthèse des composites : (PBT mélangé avec les oxydes).

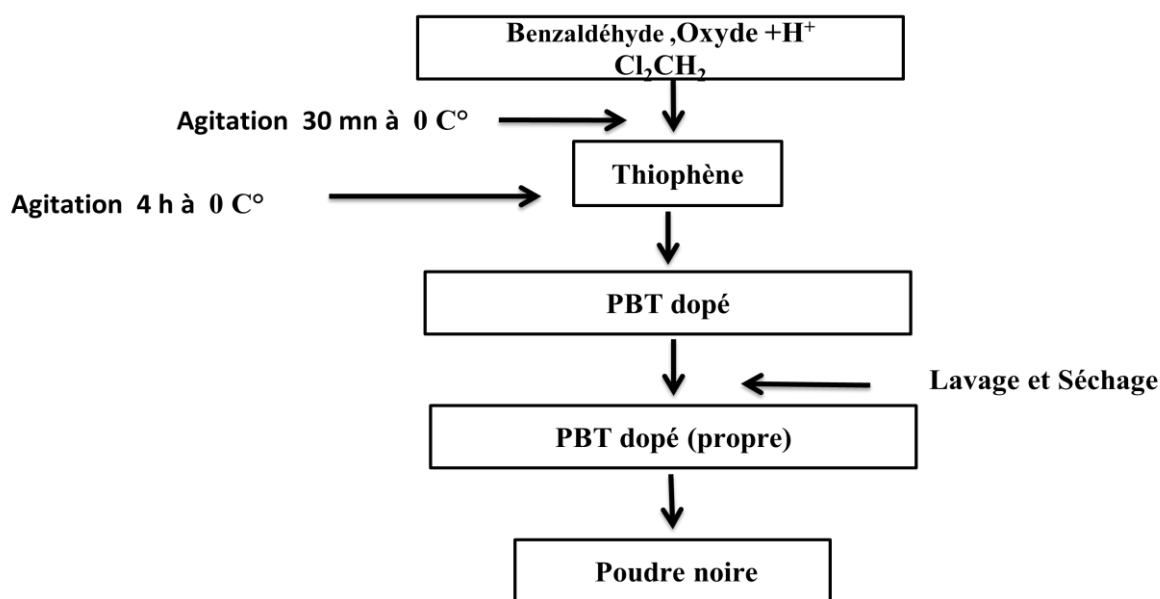


Figure.II.11: Protocole de synthèse de PBT/ Oxyde

Le tableau II.6 représente les différents échantillons obtenus.

Tableau II.6: Composition des échantillons préparés

Composite obtenu <i>in-situ</i>	Pourcentage de l'oxyde	Le nb de mole d'oxyde <i>in situ</i>	Résultat
PBT (co-polymère)	/	/	Poudre noire
PBT/ZnO (commercial)	5%	7×10^{-3} mol	
PBT/ZnO (synthétique)	5%	7×10^{-3} mol	
PBT/TiO ₂ (commercial)	5%	7.1×10^{-3} mol	
PBT/ TiO ₂ (synthétique)	5%	7.1×10^{-3} mol	

II.6. Caractérisations des matériaux

La connaissance détaillée des mélanges PBT/Oxydes élaborés nécessite l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses telles que la microscopie électronique à balayage, l'ATG et DSC pour les propriétés thermiques, les mesures rhéologiques. Selon la disponibilité des moyens, nous nous sommes contentés des deux méthodes optiques FTIR et Ultra-violet et structurale Diffraction par Rayon X.

II.6.1. Etude par la diffraction des rayons X (DRX)

Les mélanges obtenus sont analysés par la diffraction des rayons X utilisant une quantité suffisante. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre « Mini Flex 600W » ($I= 15\text{mA}$, $V= 40\text{KV}$, $= 1,54 \text{ \AA}$). L'analyse est effectuée au laboratoire de synthèse et catalyse à l'université Ibn Khaldoun Tiaret..Le balayage est fait avec un pas de $0,05$ entre 0° et 80° .

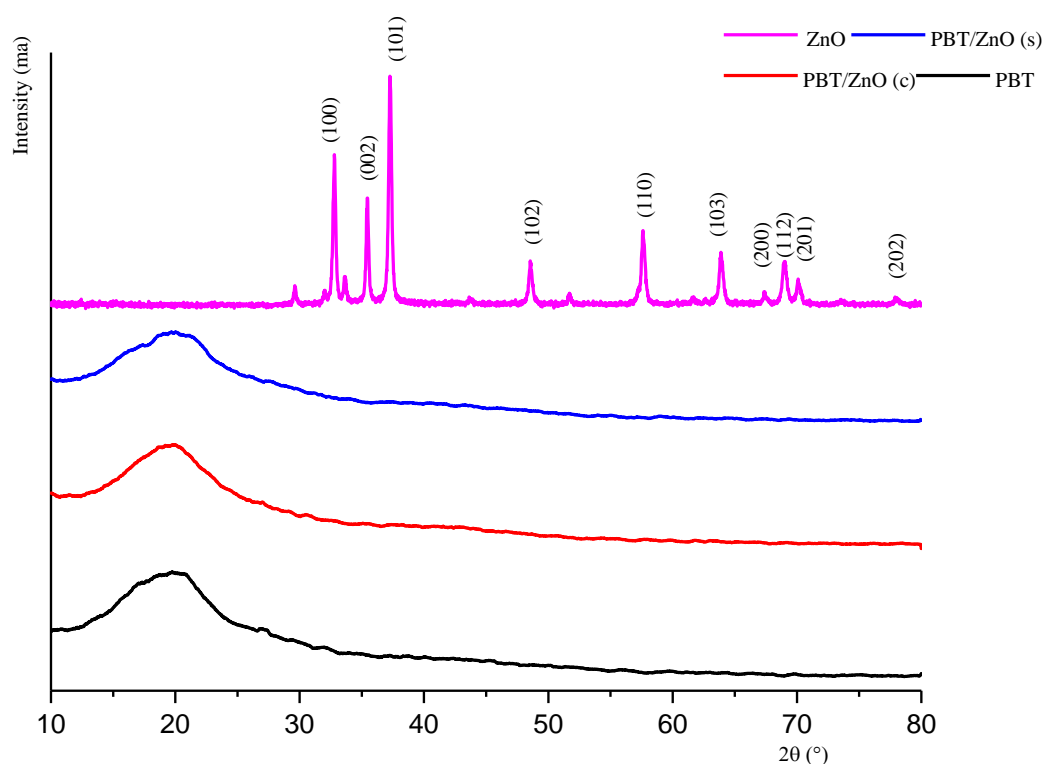


Figure.II.12: Diagrammes DRX des matériaux PBT synthétisé avec et sans l'oxyde de Zinc.

La figure II.11 représente les diagrammes DRX de nos matériaux PBT synthétisés avec et sans l'oxyde de zinc, on observe clairement pour le PBT une raie élargie entre 15° et 20° et aucun pic n'est apparait ce qui confirme le caractère amorphe du copolymère. En ce qui concerne les structures hybrides composées de PBT et un taux de 5% de l'oxyde de zinc (ZnO) commerciale ou synthétisé, nous constatons aucun changement des diagramme DRX correspondant à ces matériaux (PBT/ZnOc et PBT/ZnOs) en les comparant à celui du ZnO. Cela dit le composite n'a pas été identifié.

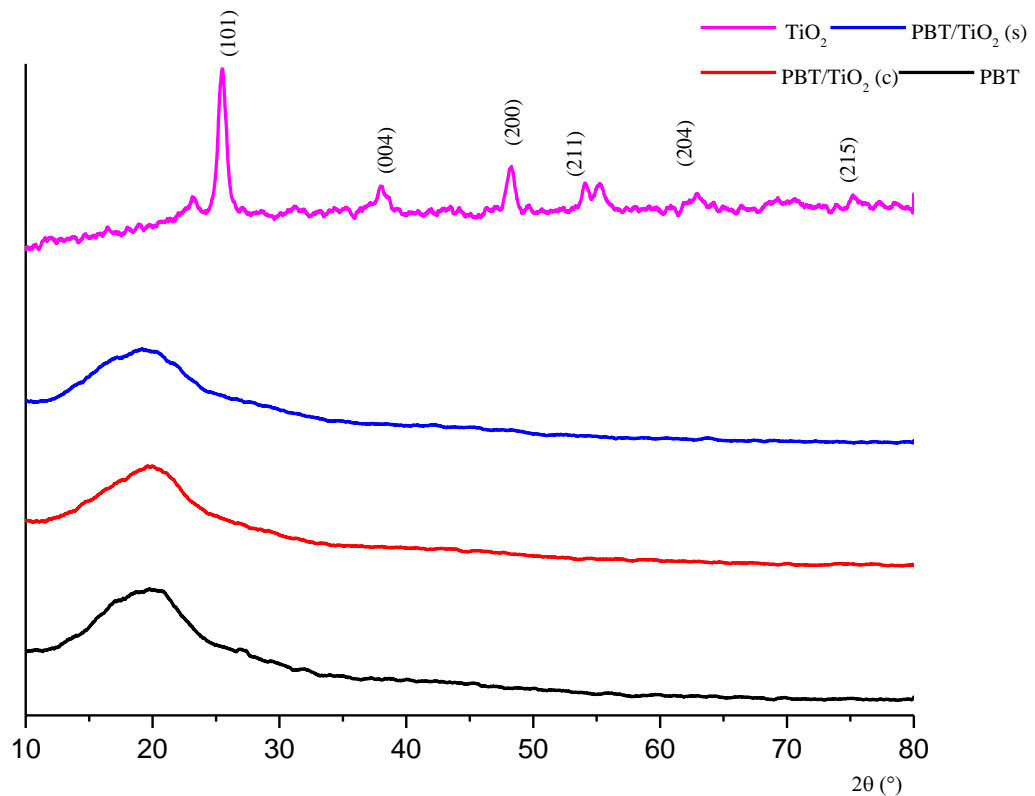


Figure.II.13: Diagrammes DRX des matériaux PBT synthétisé avec et sans le dioxyde de titane ..

Nous constatons sur les diagrammes DRX présentés sur la figure II.12 des matériaux PBT élaborés avec et sans le dioxyde de titane une raie élargie entre 15° et 20° et aucun pic n'est observé ni pour le copolymère PBT, ni pour les structures constituant notre composite notamment le PBT/TiO₂c et PBT/TiO₂s. Aucun pic caractéristique du dioxyde de titane n'est constaté. Par conséquent la structure obtenue est quasiment amorphe.

II.6.2. Etude par Spectroscopie Infrarouge IR

Les caractérisations Infra rouges de notre composé PBT pur est présentés dans les figures II.14

II.6.2.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR de PBT pure.

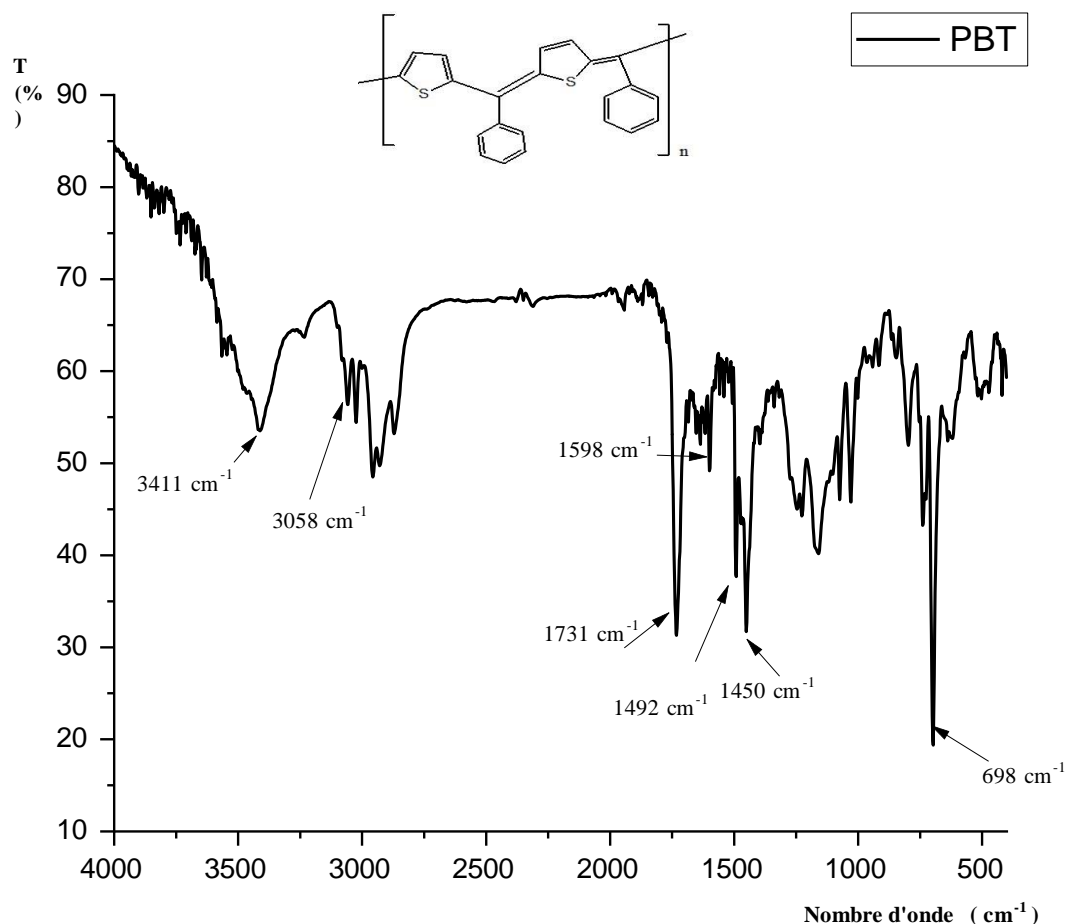


Figure .II.14 : Spectre infrarouge du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)

La figure II.13 présente un spectre infra rouge obtenu pour notre matériau *Poly (benzaldéhyde-co-thiophène)* PBT .On observe l'apparition d'une bande à 3452 cm⁻¹ qui est caractéristique aux ions hydroxydes (OH)due au présence de l'eau. On constate également une bande située entre 3061 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du groupement aromatique. La bande située à 1731cm⁻¹représente la bande

d'élongation C=O. Celle-ci est apparue lors de la réaction de l'oxygène de l'air avec le thiophène à température ambiante.⁷

Les bandes situées à 1598 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} correspondent à l'élongation de la liaison C=C du cycle aromatique benzénique et thiophène. La déformation de la liaison C-S-C se situe à 698 cm^{-1}

II.6.2.2. Caractérisation par FTIR du PBT pur, ZnO pur et les composites PBT- ZnO.

La figure II.14 représente les spectres infra rouges du copolymère PBT sans et avec l'oxyde du zinc et le spectre infrarouge caractéristique du ZnO .

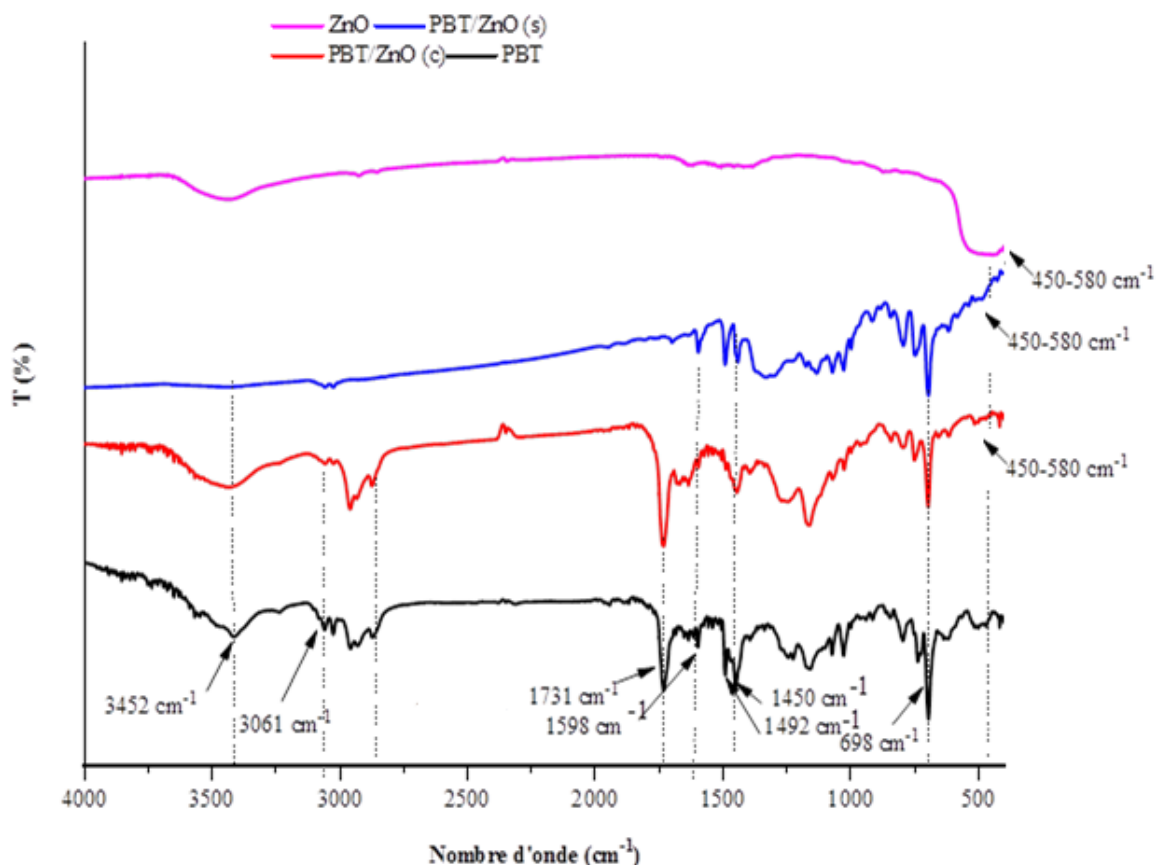


Figure II.15: Spectre infrarouge du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec l'oxyde du zinc.

⁷H-J. Jang C-S. Park, E-Y. Jung, H—Si.Tae, Polymers 2020, 12, 2225;

Nous constatons une bande située à 3452 cm^{-1} apparaît sur les spectres infrarouge des matériaux PBT pur , PBT/ZnOc et le spectre correspondant au ZnO .Cete bande est due à la présence de la liaison OH présente dans l'eau comme expliquée précédemment.Deux bandes relatives aux vibrations d'élongation C-H du PBT apparaissent sur les 4 spectres représentés sur la figure II.14 à 3061 cm^{-1} .

L'apparition d'une bande d'absorption à $450\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ est attribuée la bande de ZnO.

Par conséquent, la présence de la bande associée au ZnO confirme l'obtention de nos composites.

II.6.2.3. Caractérisation par FTIR du PBT pur, TiO_2 pur et les composites PBT - TiO_2

La figure II.15 représente les spectres infra rouges du copolymère PBT sans et avec le dioxyde de titane et le spectre infrarouge caractéristique du TiO_2 .

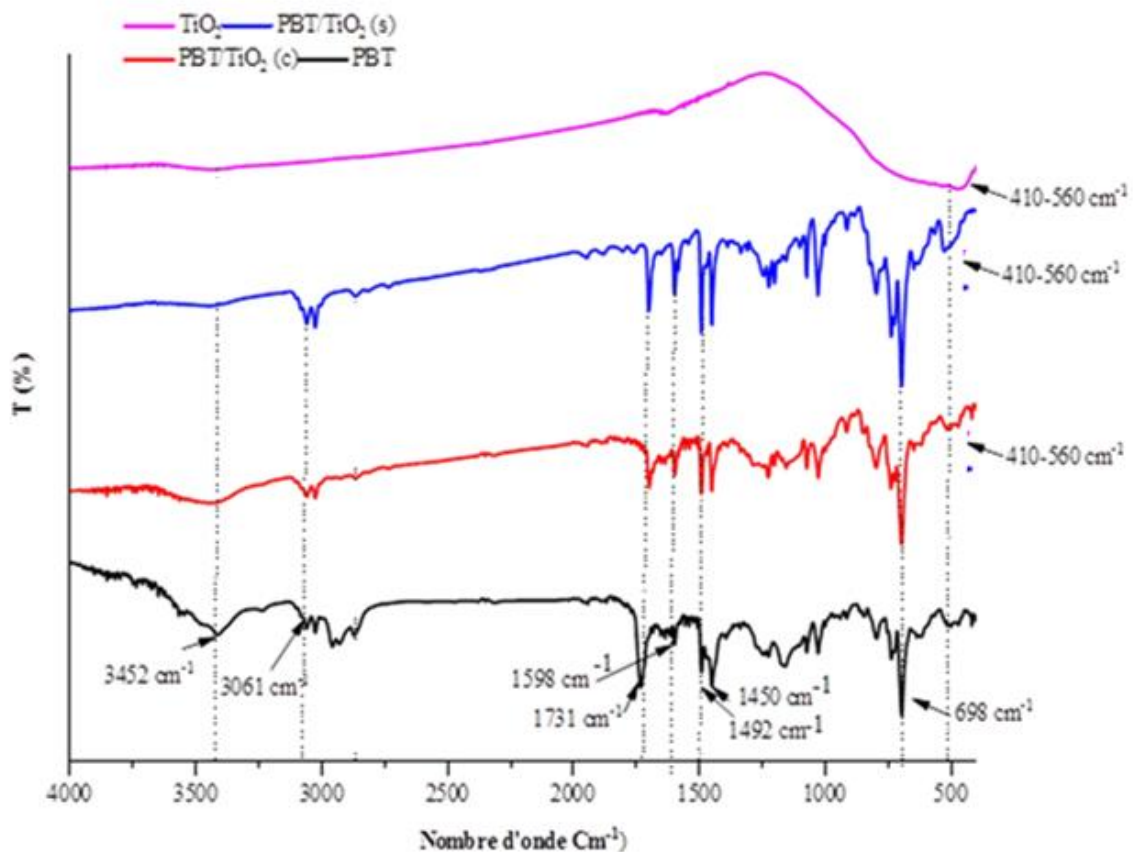


Figure.II.16 Spectre infrarouge du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec le dioxyde de titane.

D'après l'analyse de la figure II.15, nous constatons ceci :

Une bande à 3452 cm^{-1} apparaît sur les 4 spectres, qui sont due à la présence de la liaison OH caractéristique à la présence de l'eau.

Deux bandes relatives aux vibrations d'élongation de C-H du PBT apparaissent sur les 4 spectres à 3061 cm^{-1} .

L'apparition d'une bande d'absorption à $410\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ est attribuée la bande de TiO_2 .

II.6.3. Caractérisation par UV-visible

L'étude des spectres UV obtenus des échantillons préparés **PBT** ainsi que les mélanges **PBT-ZnO** (c-s) sont présentés sur les figures II.15 et II.16 ci-dessous.

II.6.3.1. Etude par UV-visible du PBT pur et PBT /ZnO

La figure **II.16** représente les spectres UV obtenus à partir des solutions préparées dans le dichlorométhane DCM, d'après cette figure on observe que l'absorption de nos poudres augmente jusqu'à atteindre un maximum correspond aux longueurs d'onde 246 nm (PBT pur), 250 nm PBT+ $\text{ZnO}_{\text{synthétique}}$ et 246 nm PBT+ $\text{ZnO}_{\text{commercial}}$. Ces bandes correspondent à l'excitation des électrons π (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) dans les cycles aromatiques.

Nous observons une autre augmentation moyenne jusqu'à apparition des bandes à 468 nm du PBT+ $\text{ZnO}_{\text{synthétique}}$ et $454\text{-}482\text{ nm}$ PBT ainsi que $448\text{-}492\text{ nm}$ PBT+ $\text{ZnO}_{\text{commercial}}$.

Ces bandes correspondent à la transition ($n \rightarrow \pi^*$) due à l'existence du doublet libre du soufre.

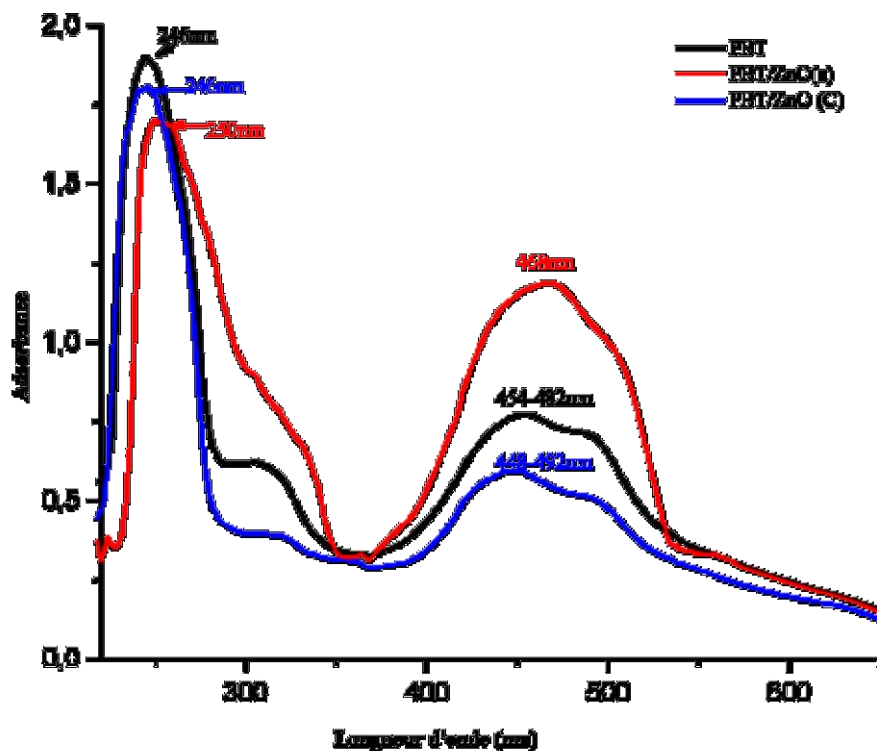


Figure .II.17 : Spectre UV-Visible représentant l'absorbance du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec l'oxyde de zinc.

II.6.3.2. Etude par UV-visible du PBT pur et PBT /TiO₂

La figure II.18 représente les spectres UV obtenus à partir des solutions préparées dans le dichlorométhane DCM. On constate un maximum d'absorbance situé aux longueurs d'onde 246 nm (PBT pur), 240 nm PBT+ TiO₂synthétique et 252 nm PBT+ TiO₂commercial. Ces bandes correspondent à la transition des électrons excités ($\pi \rightarrow \pi^*$). Comme nous observons une autre augmentation moyenne par rapport à la précédente, apparaissant à 454-480 nm pour le PBT avec le TiO₂synthétique, 454-490 nm pour le PBT seul et à 448-496 nm pour le PBT avec le TiO₂commercial., il s'agit des transitions ($n \rightarrow \pi^*$) due à l'existence du doublet libre soufre.

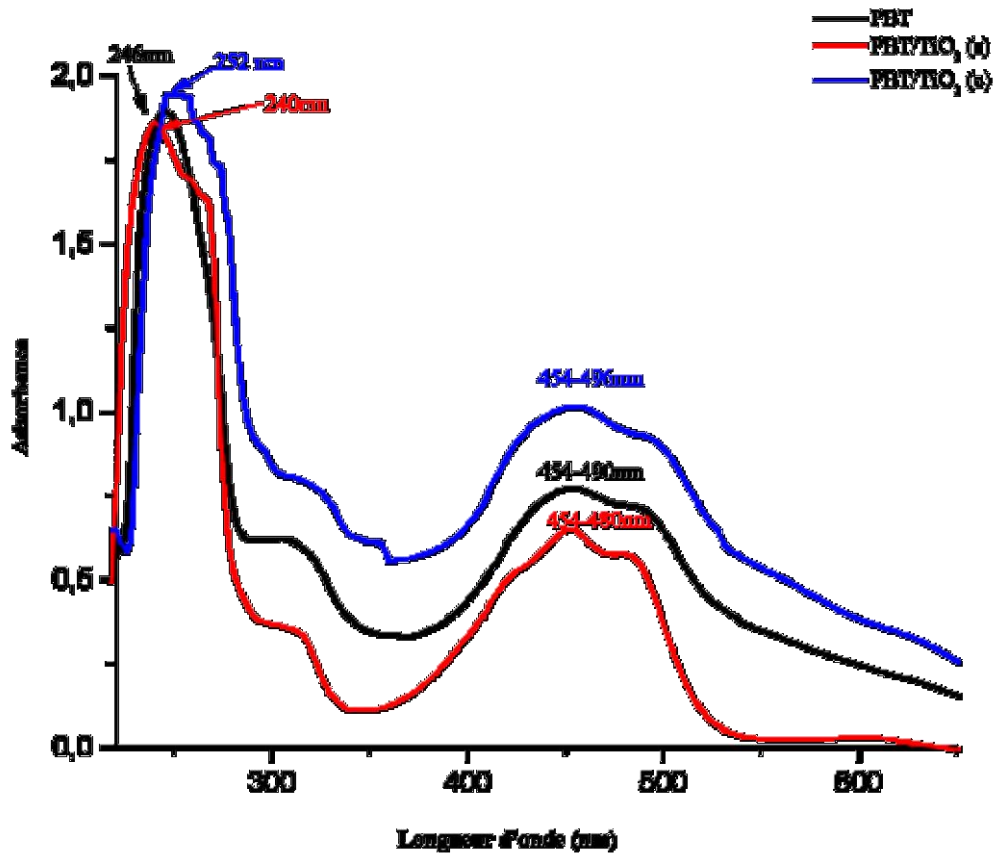


Figure .II.18 : Spectre UV-Visible représentant l'absorbance du Poly (benzaldehyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec le dioxyde de titane .

II.6.4. Détermination de l'énergie du gap

En traçant la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, l'extrapolation de la partie linéaire du tracé donne la largeur de la bande interdite E_g ou le gap.

A partir des courbes d'absorbance discutées précédemment les valeurs du gap optique des échantillons sont déduites.

Les résultats sont présentés dans les figures suivantes :

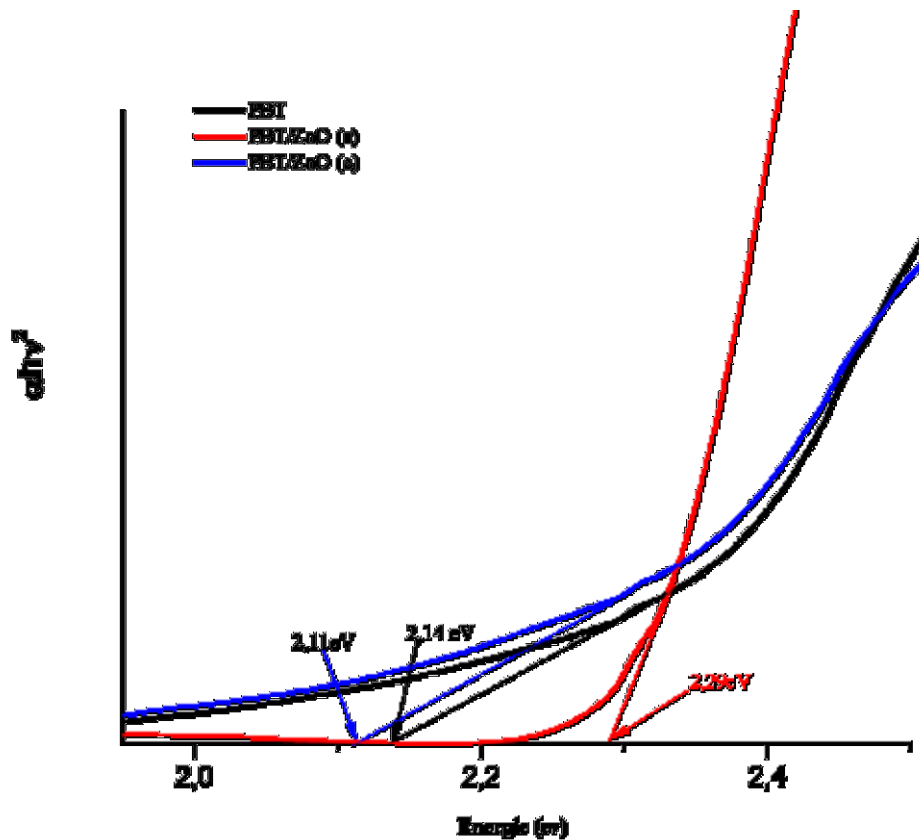


Figure.II.19: Evolution du gap optique du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec l'oxyde du zinc.

La Figure II.18 a montré que l'énergie de gap du PBT est estimée à **2.14 eV**. Nous constatons que ces valeurs obtenus du gap concordent avec ceux de la littérature.⁸

Sur cette même figure, l'énergie de gap estimée pour le mélange PBT-ZnO est à **2.11 eV** comme nous observons une valeur de **2.29 eV** pour PBT-ZnOs.

⁸H.Baleh, A. Bouazza, C.Benhaoua, S. Bassaid, A.Dehti, & A. Belfedal. *Polymer Science, Series A*, 63, 872-878. (2021).

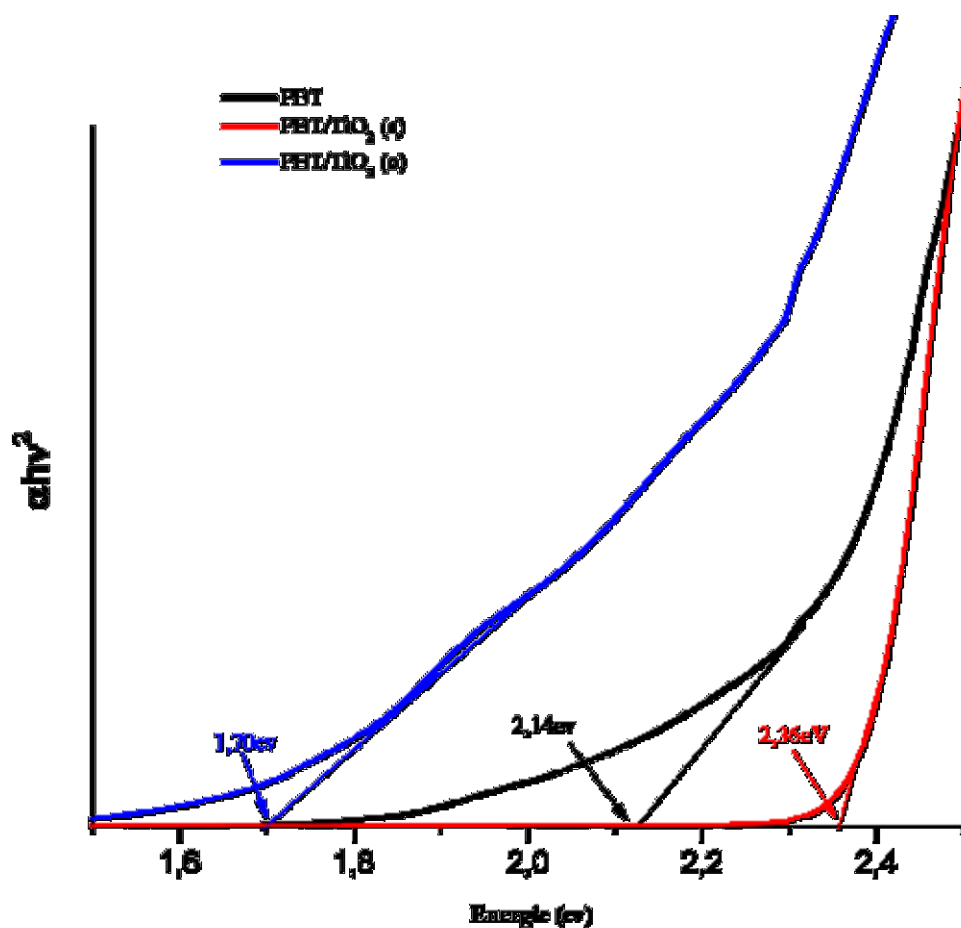


Figure.II.20: Evolution du gap optique du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) sans et avec le dioxyde de titane.

D'après la Figure II.19, l'énergie de gap du PBT-TiO₂ est estimée à 1.70 eV⁹ et à 2.36 eV pour PBT- TiO₂ s.

Les valeurs des énergies de gap déterminées sont données dans le tableau II.7

⁹H.Baleh, A. Bouazza, C.Benhaoua, S. Bassaid, A.Dehbi, & A. Belfedal. *Polymer Science, Series A*, 63, 872-878. (2021).

Tableau. II.7 : Les valeurs estimées des énergies de gap.

Les échantillons	Energie de gap E_g
PBT pure	2,14 eV
PBT /ZnOCom	<u>2,11 eV</u>
PBT /ZnOSyn	2,29 eV
PBT / TiO ₂ Com	<u>1,70 eV</u>
PBT /TiO ₂ Syn	2,36 eV

La diminution du gap dans le cas du PBT-TiO₂ c (**1,70 eV**) et PBT-ZnO c (**2,11 eV**) peut être expliquée par l'occupation des ions d'oxygène des états délocalisés dans la bande interdite qui peut réduire sa taille. Concernant l'augmentation moyenne du gap, nous supposons qu'elle est due à un problème de purification du produit synthétisé.

II.7. Conclusion

Ce chapitre s'est porté sur la présentation et l'interprétation des résultats.

A partir des analyses UV-Visibles, nous avons estimées des valeurs des énergies de gap qui sont aux alentours de 1.07 à 2.36 eV.

Nous avons tenté de faire d'autres applications afin de confirmer l'intérêt des composites, Alors des tests de l'activité photocatalytique sont faites et feront l'objet du chapitre 3.

Références

1. DC, H.: Quantitative Chemical Analysis. . 7th ed, 3rd printing. W. H. Freeman(2007).
2. A-Sophie Bernard et al.,Dunod, (2012). Techniques expérimentales en Chimie.
3. M. A. a. M. W.Davidson: Photomultiplier Tubes. Molecular Expressions. . Accessed April 25,(2021).
4. M, A. M .Picollo, T.Vitorino: UV-Vis spectroscopy. Phys Sci Rev. (2019).
5. P-F, A. L.Liu, C. Park: Revisiting absorbance at 230nm as a protein unfolding probe. Anal; Biochem.;,389(2):165-170.(2009).
6. alb V., B. R.: A New Spectrophotometric Assay for Protein in Cell Extracts. Anal Biochem, 82:362-371.
7. H.Baleh, et al , Applications,Polymer Science, Series B, 2024.
8. T .John, A. K., Palaty, S., & Sharma, S. S. (2020). Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31, 20868-20882.
9. H-J. Jang C-S. Park, E-Y. Jung, H—Si.Tae, Polymers 2020, 12, 2225.
10. H. Baleh, et al. Polymer Science, Series A, 63, 872-878. (2021).

APPLICATION A LA PHOTOCATALYSE

III.1.Introduction

Le terme "photo catalyse" est introduit en 1930 après la décoloration des bâtiments contenant un oxyde lors de son exposition au soleil après une longue période, ce n'est qu'en 1938 que ce phénomène est interprété et publié.¹

La photo catalyse est définie comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous la lumière et en présence d'un photo catalyseur.²

Dans le cas de la photo catalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

Le principe de la photo catalyse est basé sur la génération de photoélectrons(e^-) dans la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence d'un semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière d'une longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Les charges e^-/h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés.

La figure III.1 montre comment des espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie $h\nu > E_g$ et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.

¹R. Das, M. Equb Ali and S. Hamid, "Current applications of X-ray powder diffraction –A review". Rev. adv. Mater. Sci. 38 (2014) 95-109.

²A. Mills and S. Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis". J.Photochem. &Photobio. A, vol. 108, N°1 (1997) 1-35

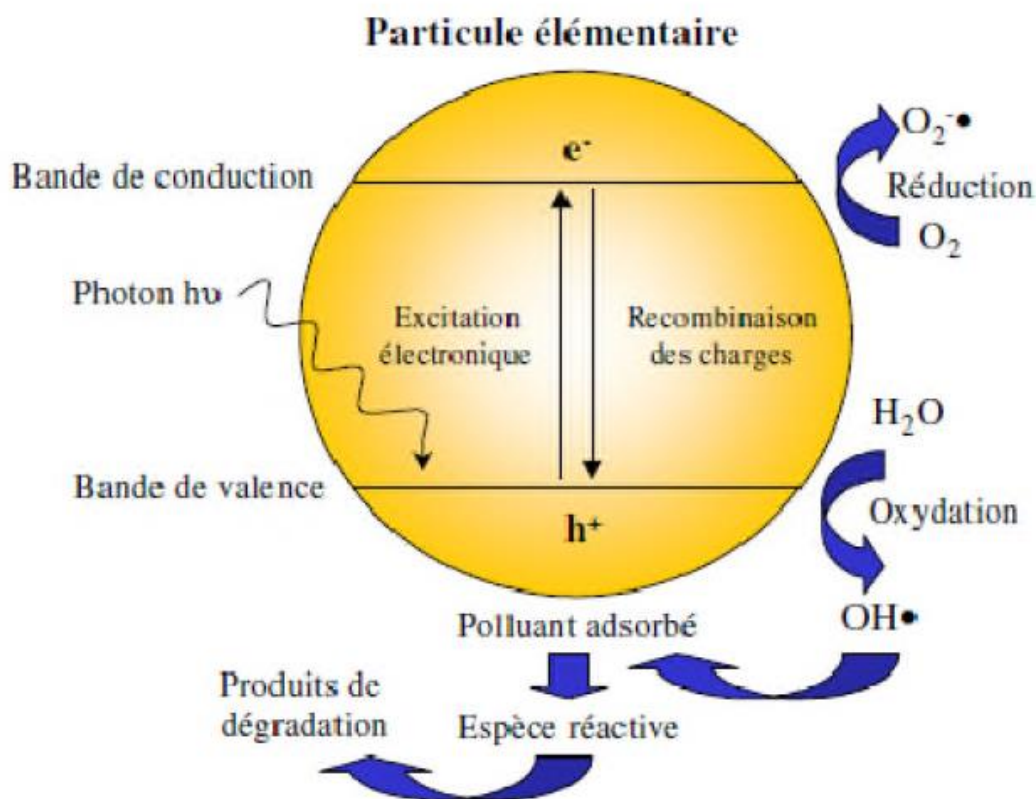


Figure III.1 : Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organiques.

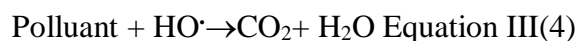
Les principales réactions qui ont lieu sont données ci-dessous³



Les trous réagissent avec l'eau et le polluant organique adsorbé à la surface du semiconducteur, suivant les réactions :



Les radicaux hydroxydes formés participent également la dégradation des polluants :



III.2. Cinétique de la dégradation photo -catalytique

Le modèle de la Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué au photocatalyseur hétérogène et peut s'expliquer sur la base de la production d'électrons et de trous sur la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs.

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface θ et la concentration initiale C_0 du polluant sont reliés à sa constante d'adsorption selon l'équation suivante :

³M. A .Rauf; S.S. Ashraf; Chem;Eng.J.151.10-18(2009).

$$\theta = \frac{K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0} \dots\dots\dots \text{Equation III (5)}$$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du phot-catalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante :

$$v = - \frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{k \cdot (K \cdot C_0)}{1 + K \cdot C_0} \dots\dots\dots \text{Equation III (6)}$$

Où, k représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

K : la constante d'équilibre d'adsorption.

Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est négligeable devant 1. Par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre.

Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t) \dots\dots\dots \text{Equation III (7)}$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k \cdot (K \cdot C_0) \cdot t = k_{app} \cdot t \dots\dots\dots \text{Equation III (8)}$$

La variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .⁴

III.3. Etude de l'activité photocatalytique

III.3.1. Problématique

La dépollution des eaux pose un sérieux problème à la communauté scientifique en raison d'une pollution incontrôlée. Le rejet dans l'environnement d'eaux contenant divers colorants organiques issus des industries textiles, cosmétiques et alimentaires, entraîne une détérioration des masses d'eau naturelle à cause de leur grande toxicité.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique très utilisé en industrie. Cependant, sa toxicité à des doses élevées peut provoquer plusieurs effets indésirables dans l'organisme (céphalées, vomissement...etc).

⁴H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima; J.Electrochem.Soc, 142,428(1995).

Notre étude porte sur l'effet de la dégradation du bleu de méthylène (BM) par nos quatre échantillons. Les échantillons choisis sont : TiO_2 synthétisé, composite PBT- $\text{TiO}_2(\text{syn})$, ZnO , composite PBT- $\text{ZnO}(\text{syn})$

Ces matériaux sont dispersés dans le colorant pendant 1h dans le noir, par la suite le mélange est mis sous irradiation visible pendant 2h afin d'étudier la dégradation du BM en présence du catalyseur et de la lumière.

III.3.2. Propriétés du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant très utilisé dans le textile. Il possède les propriétés suivantes (tableau III.1)

La structure est la suivante :

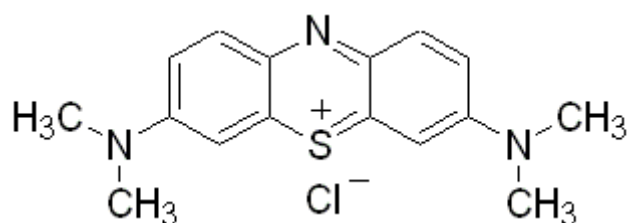


Schéma III.1 : Structure du BM

Tableau III. 1 : Propriétés chimiques du bleu de méthylène

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9
Appellation en IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3$ (CIS)
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180°C
pH	5,9
λ_{max}	662-665nm

Il se caractérise par la longueur d'onde maximale d'absorption dans le visible à **664 nm**, Une courbe d'étalonnage est tracée à partir de six solutions de différentes concentrations. Les résultats expérimentaux de l'étalonnage sont présentés dans la figure III.2.

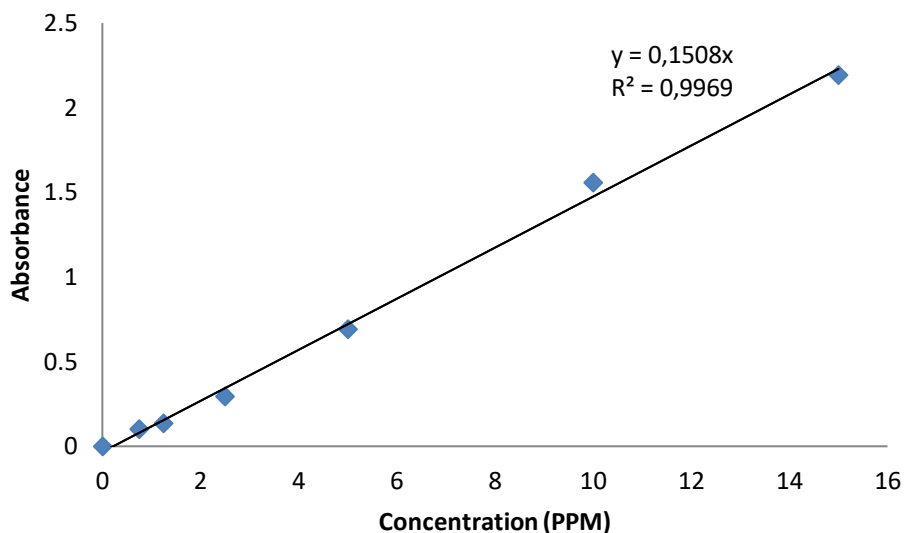


Figure III.2. Droite d'étalonnage du bleu de méthylène

Cette droite d'étalonnage est exploitée pour déterminer les concentrations de la solution du bleu de méthylène pendant la photocatalyse.

III.3.3. Le mode opératoire de la photocatalyse :

L'étude de la dégradation photocatalytique de BM est réalisée dans un réacteur à température ambiante durant toute l'expérience (régime stationnaire). Le montage expérimental de la photo-dégradation est représenté dans la figure III.3. Les catalyseurs (50 mg) sont dispersés dans une solution aqueuse de 100ml de bleu, l'agitation est maintenue constante à une concentration de 12ppm(12mg/L).

Lors de cette étude, quatre échantillons sont choisis :

TiO₂,ZnO, PBT/TiO₂ (s) et PBT/ZnO (s).

Le réacteur est irradié par 2 lampes à tungstène (domaine du visible, de puissance 75W) chacune situées à côté de ce dernier dans une position fixe. L'irradiation dure 120 min, chaque 15 minutes, 2 ml de la solution est prélevés ensuite mélangés dans une centrifugeuse afin de décanter le catalyseur, puis analysé par spectroscopie UV-Vis ($\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$).



Figure III.3 : Montage expérimental de la photocatalyse

III.3.4. Résultats et discussion

La figure III.4 présente la variation de l'absorbance du BM en présence du TiO_2 synthétisé en fonction du temps. Cette figure en dessous ne montre aucune variation de l'absorbance du mélange du BM avec le TiO_2 pendant 120 mn d'irradiation.

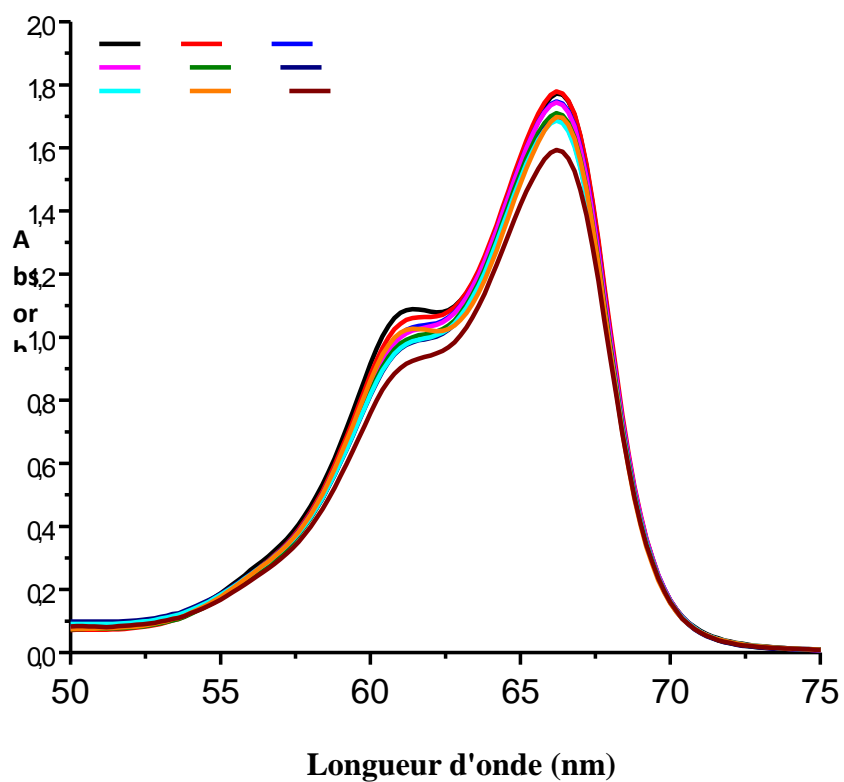


Figure.III.4 : La variation de l'absorbance du BM en présence du TiO_2 synthétisé en fonction du temps.

La figure.III.5.représentelavariation de l'absorbance du BM en présence du PBT/ TiO_2 synthétisé en fonction du temps. Cette figure en dessous montre une variation moyenne de l'absorbance du mélange du BM avec le TiO_2 pendant 120 mn d'irradiation.

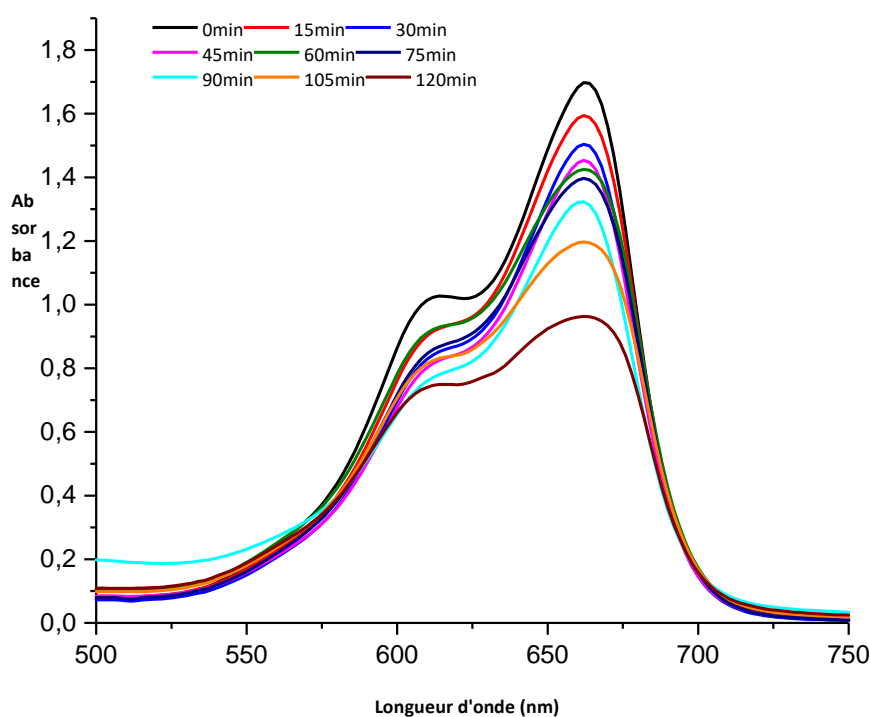


Figure.III.5 : La variation de l'absorbance du BM en présence du PBT/ TiO_2 synthétisé en fonction du temps.

Interprétation

D'après les deux figures III.4 et III.5, nous constatons que le dioxyde de titane n'a aucune activité photocatalytique sur le polluant(aucune variation de k'absorbance) par contre le PBT/ TiO_2 possède un effet photocatalytique moyen sur le BM (variation moyenne de l'absorbance)..

La figure III.6 présente la variation de l'absorbance du BM en présence du ZnO synthétisé en fonction du temps.

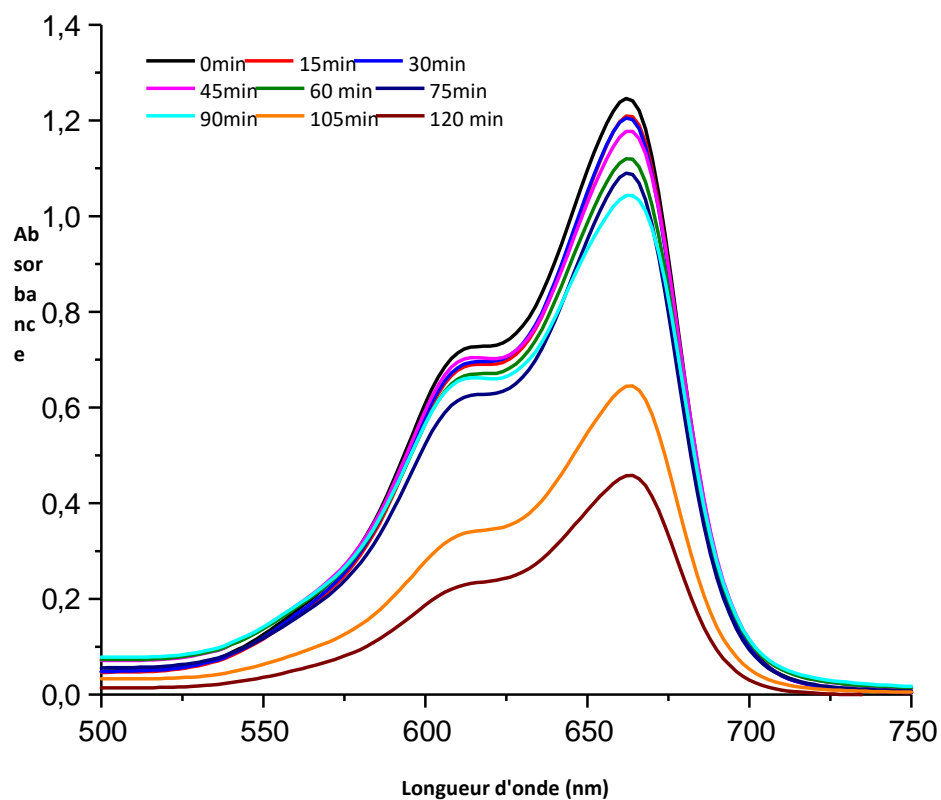


Figure.III.6 : La variation de l'absorbance du BM en présence du ZnO synthétisé en fonction du temps.

La figure III.6 montre une variation importante de l'absorbance des mélanges prélevés pendant le temps d'irradiation (120 mn).

La figure. III.7. représente la variation de l'absorbance du BM en présence du PBT/ZnO synthétisé en fonction du temps.

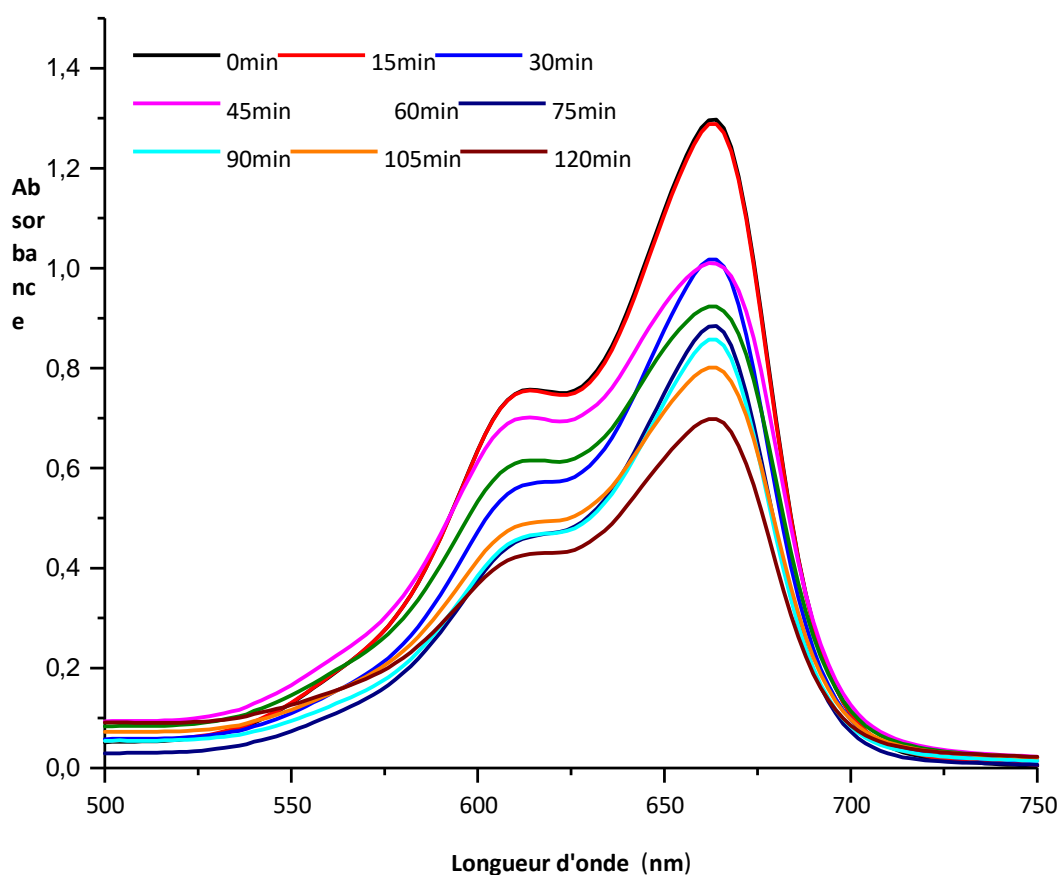


Figure. III.7 : La variation de l'absorbance du BM en présence du PBT/ZnO synthétisé en fonction du temps.

La figure III.7, montre encore une variation importante de l'absorbance des mélanges BM avec le composite synthétisé PBT-ZnO pendant 120 mn d'irradiation.

Interprétation

D'après les deux figures III.6 , 7, nous remarquons que l'oxyde de zinc et le PBT/ZnO (s) possède une activité photocatalytique remarquable sur le polluant organique (variation importante de l'absorbance).

En utilisant la droite d'étalonnage, d'équation $y=0,1508x$ où :

Y : représente l'absorbance

X : représente la concentration de la solution du bleu de méthylène à 664nm,

Nous avons tracé la variation de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps (**figure.III.8**) pour les quatre échantillons.

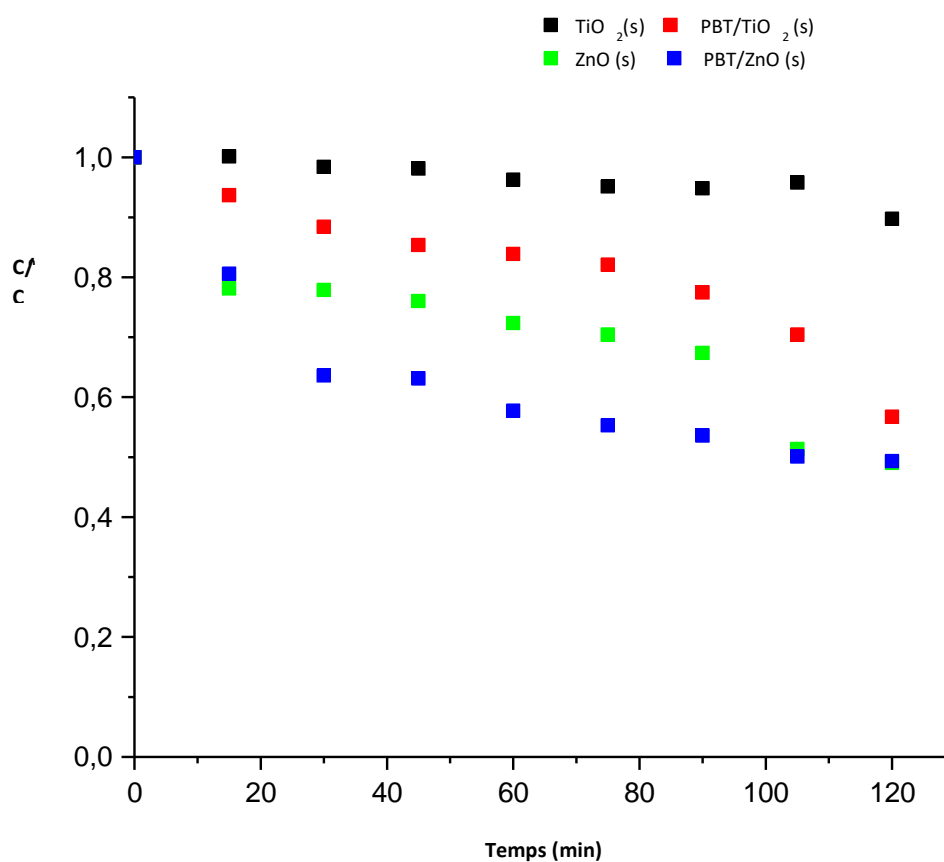


Figure.III.8 : La variation de la concentration du BM en fonction du temps en utilisant les quatre catalyseurs TiO_2 , $PBT/TiO_2(s)$, $ZnO(s)$ et $PBT/ZnO(s)$

D'après ces résultats, nous constatons, qu'aucune activité photocatalytique est attribuée au dioxyde de titane sur le BM dans le visible. Ceci est expliqué par le fait que l'oxyde métallique n'absorbe pas dans ce domaine du visible. Ce résultats sont confirmé par la

littérature.⁵Quant au composite PBT-TiO₂, un effet photocatalytique avec un taux de dégradation de 48,60 % au bout de 120 min est observé. Cette dégradation du BM peut être expliquée par le fait que le copolymère absorbe dans le visible (voir spectre UV).

Le meilleur effet photocatalytique est observé par l'oxyde de zinc avec un taux de dégradation de 50,30 %, et un taux de 53,7% est observé pour le PBT/ZnO(s). L'activité photocatalytique des matériaux peut être expliquée par le mécanisme suivant :

III.3.4.1 Mécanisme de la photocatalyse

La photodécomposition du MB consiste en une adsorption du polluant sur les sites actifs des matériaux catalyseurs, suivie d'une dégradation photochimique.

La dégradation du MB est expliquée par la sensibilisation du colorant par les photons de la lumière visible.

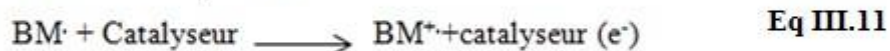
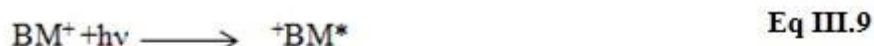
Une fois que le colorant est excité par la lumière, il y a une formation de l'état excité du Bleu de méthylène (+**MB***)..... Equation III.9.

Cet état agit comme un transfert d'électron unique (SET) et donner un radical bleu de méthylène (**MB·**)^{6,7} Equation III.10

Par la suite un électron est injecté à partir de l'état excité du colorant adsorbé sur la bande de conduction du catalyseur. Equation III.11

Ensuite l'électron éjecté est récupéré par l'oxygène moléculaire pour générer les espèces radicalaires superoxydes (Equation III 11),

D'autres espèces intermédiaires oxydantes sont formées par la suite.(OH⁻, HOO⁻)



⁵Liu, S., Sun, H., Liu, S., & Wang, S...*Chemical Engineering Journal*, 214, 298-303 (2013)

⁶Ishwarbhai RP, Sharma A, Sharma S *Org. Chem. Front.* 8 : 1694–1718. (2021).

⁷Baleh, H., Bassaid, S., Dehbi, A., Benaouda, A., Bouazza, A., Alsalmé, A. Messori, M. (*Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 1-19.(2024).

III.4. Conclusion

L'étude de l'activité photocatalytique de nos quatre échantillons a montré que le dioxyde de titane ne possède aucune activité photocatalytique sur le colorant organique. En revanche le copolymère dopé par les oxydes possède une photo-dégradation allant de 48,60 % à 53,7% .Ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation de nos matériaux dans la dépollution des eaux par les colorants organiques. Comme perspective, l'étude de dégradation maximale, sera réalisée par l'utilisation de 4 sources de lumières.

Références

1. R. Das, M. Equb Ali and S. Hamid, "Current applications of X-ray powder diffraction –A review". Rev. adv. Mater. Sci. 38 (2014) 95-109.
2. A. Mills and S. Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis". J.Photochem. &Photobio. A, vol. 108, N°1 (1997) 1-35.
3. M. A .Rauf; S.S. Ashraf; Chem; Eng.J.151.10-18(2009).
4. H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima; J.Electrochem.Soc, 142,428(1995).
5. Liu, S., Sun, H., Liu, S., & Wang, S. (2013)..Chemical Engineering Journal, 214, 298-303.
6. Ishwarbhai RP, Sharma A, Sharma S (2021). Org. Chem. Front. 8 : 1694–1718.
7. Baleh, H., Bassaid, S., Dehbi, A., Benaouda, A., Bouazza, A., Alsalme, A. Messori, M. (2024). Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 1-19.

Conclusion

Le travail réalisé au cours de ce mémoire consiste à synthétiser des composites par réaction chimique in situ. Le protocole expérimental est effectué par mélange du benzaldéhyde, du thiophène et des oxydes à des pourcentages de 5%ZnO commercial et synthétique ainsi que 5 % de TiO₂ commercial et synthétique.

Les composites préparés sont caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge afin d'identifier les fonctions principales des poudres. Les composites obtenues sont analysés par la diffraction des rayons X.

Le diffractogramme du mélange PBT-oxyde a montré que les composites possèdent une structure amorphe, par rapport aux oxydes ZnO et TiO₂ ayant une structure cristalline.

L'analyse par spectroscopie UV/Visible est utilisée afin de déterminer les propriétés optiques de nos poudres.

Ces derniers sont résumés dans le tableau suivant :

	λ_1 (nm)	Transition	λ_2 (nm)	Transition
PBT seul	246 nm	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	454-482 nm 454/490 nm	$(n \rightarrow \pi^*)$
PBT-ZnO (S)	450 nm		468 nm	
PBT-ZnO (C)	246 nm		448-492 nm	
PBT-TiO ₂ (S)	240nm		454-480 nm	
PBT-TiO ₂ (C)	252 nm		448-496 nm	

Les valeurs estimées du gap optique sont résumées dans le tableau suivant :

Les échantillons	Energie de gap E_g
PBT pure	2,14 eV
PBT / ZnOCom	2,11 eV
PBT / ZnOSyn	2,29 eV
PBT / TiO ₂ Com	1,70 eV
PBT / TiO ₂ Syn	2,36 eV

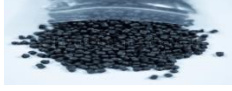
La diminution du gap dans le cas du PBT-TiO₂ c (**1,70 eV**) et PBT-ZnO c (**2,11 eV**) peut être expliquée par l'occupation des ions d'oxygène des états délocalisés dans la bande interdite qui peut réduire sa taille. Concernant l'augmentation moyenne du gap, nous supposons qu'elle est due à un problème de purification du produit synthétisé.

L'étude de l'activité photocatalytique de nos quatre échantillons a montré que le dioxyde de titane ne possède aucune activité photocatalytique sur le colorant organique BM. En revanche le copolymère dopé par les oxydes possède une photodégradation de 48,60 % et 53,7% . Ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation de nos matériaux dans la dépollution des eaux.

Comme perspective, l'étude de dégradation maximale, sera réalisée par l'utilisation de 4 sources de lumières.



البطاقة التقنية للمشروع

<p>GHARABI Mohamed amine BOUKHADDIA Ahmed</p>	<p>اللقب والاسم Votreprenom et nom YourfirstandlastName</p>
<p>EauClair </p>	<p>الاسم التجاري للمشروع projetvotredeIntituléP rojectyourofTitle</p>
<p>Commercial</p>	<p>الصفة القانونية للمشروع juridiquestatutVotres tatuslegalYour</p>
<p>0549867254</p>	<p>الهاتف رقم Votrenumérodetéléphone Your phone number</p>
<p>gharabimohamedamine@gmail.com</p>	<p>البريد الإلكتروني Votreadresse e-mail Your email address</p>
<p>Tiaret centre</p>	<p>مقر مزاولة النشاط (الولاية- البلدية) d'activitécommuneouvilleVotreacti vityofmunicipalityorcitYour</p>

طبيعة المشروع



<p>Projet économique Notre société a pour but de fabriquer un matériau qui dépollue les eaux usées des colorants organiques</p>	
---	--

Value Proposition القيمة المقترحة أو العرض المقدم

تحديد المشكل الذي يواجهه الزبون

<p>Élimination d'un polluant organique utilisé dans le domaine médical et dans le textile.</p>	<p>ما هي المشكلة التي يريد حلها؟</p>
<p>Pollution des eaux usées qui viennent des industries textiles, des laboratoires...etc</p>	<p>ما هي البيانات المتوفرة لديك التي تدل على وجود المشكلة المحددة؟</p>
<p>Fabriquer des films de polymères, des couches minces d'oxydes métalliques, des argiles, pour l'élimination des polluants des eaux usées.</p>	<p>ما هي المشاريع الأخرى التي استهدفت نفس المشكلة والتي جرت تنفيذها؟</p>
<p>Développement de matériaux pour la dégradation des colorants organiques qui polluent les eaux.</p>	<p>ما هي أهداف مشروعك أو نتائجها المتوقعة؟</p>



القيمة المقترحة وفقاً للمعايير التالية

Poudre d'un polymère semi conducteur et composites pour la dégradation d'un polluant organique en présence de la lumière du soleil (visible)	القيمة المبتكرة أو الجديدة
Dégradation du polluant par la lumière visible	القيمة بالتخصيص
4000 Da/Kg	القيمة بالسعر
Matériaux très faciles à synthétiser	القيمة بالتصميم
Haute qualité et efficacité	القيمة بأداء العالي
Fournir des matériaux pas très chers pour la dégradation des polluants.	القيمة بالخدمة الشاملة
/	القيمة المبتكرة أو الجديدة
/	قيم أخرى

شرائح العمالء أو الزبائن Customer Segments

Géographique الجغرافية	Démographique (B2C)	Démographique (B2B)	Psychographique العوامل النفسية و الشخصية	Comportementale السلوكيات

Continent القارة Afrique-	Age -العمر ما بين 23 الى 55	Secteur القطاع Ind ustriel et environn emental	sociale Classe طبقة الاجتماعية-كل الطبقات	Usage استخدام Dépollution des eaux
Pays الدولة Algeria	Sexe جنس	Nombred 'employés ددالعمالفي	المسد Niveau توى المعيشي	Loyauté الوفاء



		القطاع 7Eumaal		
Région الجهة est-	Revenus annuel 3000 الدخل متوسط 00DA-	Maturité de l'entreprise المؤسسة توضح	Valeurs القيم	Intérêt اهتمام
Département الولاية tous les wilaya-	Etat matrimonial الحالة الاجتماعية	Situation financière المالية للمؤسسة	Personnalité الشخصية	Passion وايته وشغف
Ville الدائرة أو بلدية	Niveau d'étude المستوى الدراسي -2eme master	Détention/ac tionnariat المساهمة الملكية	Convictions المعتقدات	Sensibilité حساسيات
Quartier الحي Tiaret	Profession المهنة -Entreprise de dépollution (environnement)	Valorisation/c apitalisation التقييم/القيمة السوقية	Présence sur di gital réseaux sociaux استعمال التكنولوجيا جيا في التواصل sites réseaux- email -sociaux	Habitude de consommation Tous الاستهلاك عادة - les jours

Climat	Culture	Business Model	Centres d'intérêts	de Mode
المناخ Méditerranéen	الثقافة	نموذج الأعمال	مراكز الاهتمام -	طرق الدفع - Auditail en gros
	Religion الدين الإسلامي	القطاع الذي يخدمه Production-fabrication		المعرفة
	Langue اللغة	Technologies utilisée المستعملة Traductionnel		طبيعة الطلب
		Format du produit شكل المنتج Poudres		Fréquence d'achat عدد مرات الطلب على السلعة Chaque jour

قنوات التوزيع Channels

Station d'épuration des eaux usées	المبيعات المباشرة
Station d'épuration des eaux usées et industrie textile, laboratoire médicaux..	تجار الجملة
Station d'épuration des eaux usées et industrie textile, laboratoire médicaux	الموزعون
Station d'épuration des eaux usées et industrie textile, laboratoire médicaux	توزيع التجزئة

RelationshipCustomer العالقة مع العمالء



المتواصل بعد المبيعات	كيف تدير علاقاتكم مع عمالء؟
<p>- Paremail</p> <p>- Channel</p> <p>- Publicity</p>	<p>ماهىة أهم البرامج التي ستعتمد عليها في ادارة العالقة مع الزبون</p> <p>Microsoft Dynamics</p> <p>Monday CRM</p> <p>Zoho CRM</p> <p>الخ.</p>

الشركاء الأساسيون PartnersKey

طبيعة الشراكة	معلومات حول الشركاء	الشركاء
Aider à la commercialisation des produits fabriqués	<p>Consultant en marketing</p> <p>Bohda Mohammed</p> <p>0796214818</p>	الشريك الأول
Attention à l'aspect client la plateforme en ligne	<p>Plate-forme en ligne du conseiller Borbaie</p> <p>Ismail 0662999611</p>	الشريك الثاني

		الشريك الثالث
--	--	---------------



قم بكتابة قائمة الشركاء الرئيسيين لمشروعك بالتفصيل مع ذكر الاسم، الهاتف، العنوان... إلخ

Costs structure هيكل التكاليف

500000DA	تكاليف التعرف على المنتج والمؤسسة d'établissement Frais
GAZ 30000DA Électricité 12000DA EAUX 50000DA	تكاليف الحصول على العدادات (الماء-الكهرباء)..... Frais d'ouverture de compteurs (eaux-gaz-....)
10000DA	تكاليف (التكوين- برامج العالم اللى المختصة، Logiciels formations)
30000DA	Dépôt marque, brevet, modèle تكاليف براءة الاختراع والحماية الصناعية والتجارية
100000DA	Droits d'entrée تكاليف الحصول على التكنولوجيا وترخيص استعمالها
10000DA	Achat fonds de commerce ou parts شراء الأصول التجارية أو السهم
40000DA	bail au Droit الحق في الإيجار
100000DA	Caution ou dépôt de garantie وديعة أو وديعة تأمين
15000DA	Frais de dossier رسوم إعداد الملفات
80000DA AVOCAT 20000DA NOTAIRE	Frais de notaire ou d'avocat تكاليف الموثق-المحامي..-
35000DA	Enseigne et éléments de communication تكاليف التعرف على العالم وتكاليف فتح اتصالات
/	Achat immobilier شراء العقارات
/	Travaux et aménagements الأعمال والتحصينات الماكن
15650000DA	Matériel



	الآلات- المركبات-الجهزة
200000DA	Matérieldebureau تجهيزاتالمكتب
200000DA	Stockdematièresetproduits تكاليفالتخزين
1000000 DA	Trésorieriededépart التدفق النقدي(الصندوق)الذيتحتاجهفيبدأية المشروع.

المجموع=17432000 DA
نفقاتك أو التكاليف الثابتة الخاصة بمشروعك

10000DA	Assurances لتأمينات
15000DA	internetTéléphone, الهاتفوال لنترنت
/	labonnementsAutres شتر اكاأخرى
20000DA	transportsCarburant, الوقود وتكاليف النقل
/	hébergementetdéplacementd تكاليفالتنق لواالمبيت
200000 DA/an	gazélectricité,Eau, فواتيرال ماء- الكهرباء- الغاز
/	Mutuelle التعاضديةال جتماعية
20000DA	diversesFournitures وازممتوعة
30000DA	vêtementsmatérielEntretie صيانةال معداتوالمالبس
100000DA/an	Nettoyage تنظيف المباني
50000DA	communicationetpublicitéE مميزانيةالعا لنواالتصالت

المجموع=445000



StreamRevenue مصادر الإيرادات

2000000 DA	المساهمات familial ou personnel Apport هبة الشخصية أو العائلية
	Appréciation (valeur) du bien familial
8000000DA	Prêt n°1 (nominal) de la banque قرض رقم 1 سما البنك
8000000DA	Prêt n°2 (nominal) de la banque قرض رقم 2 سما البنك
/	Prêt n°3 (nominal) de la banque قرض رقم 3 سما البنك
/	Subvention n°1 (libellé) 1 منحة
/	Subvention n°2 (libellé) 2 منحة
/	Autrefinancement (libellé) آخر تمويل

المجموع = 1 8 0 0 0 0 0 0 D A

رقم العمال 7:

بيع المنتج في السنة الأولى *annéepremière* *reladed'affaires* *chiffre* *Votre*

متوسط أيام العمل في الشهر	بيع المنتج في السنة الأولى
22	1 Mois الشهر
22	2 Mois الشهر
22	3 Mois الشهر
22	4 Mois الشهر
22	5 Mois الشهر
22	6 Mois الشهر
22	7 Mois الشهر
22	8 Mois الشهر
22	9 Mois الشهر
22	10 Mois الشهر
22	11 Mois الشهر



22

12 Mois الشهر

المجموع = 2 6 4

النسبة المئوية للزيادة في حجم الأعمال بين كل شهر لسنة الأولى؟

بيع المنتج في السنة الثانية *annéedeuxièmeladed'affaireschiffreVotre*

متوسط أيام العمل في الشهر	بيع المنتج في السنة الثانية
22	1 Mois الشهر
22	2 Mois الشهر
22	3 Mois الشهر
22	4 Mois الشهر
22	5 Mois الشهر
22	6 Mois الشهر
22	7 Mois الشهر
22	8 Mois الشهر
22	9 Mois الشهر
22	10 Mois الشهر
22	11 Mois الشهر
22	12 Mois الشهر

المجموع = 2 6 4

النسبة المئوية للزيادة في حجم الأعمال بين كل شهر لسنة الثانية؟

بيع المنتج في السنة الثالثة *annéetroisièmeladed'affaireschiffreVotre*

متوسط أيام العمل في الشهر	بيع المنتج في السنة الثالثة
22	1 Mois الشهر
22	2 Mois الشهر
22	3 Mois الشهر
22	4 Mois الشهر
22	5 Mois الشهر
22	6 Mois الشهر
22	7 Mois الشهر
22	8 Mois الشهر
22	9 Mois الشهر
22	10 Mois الشهر



22	11 Mois الشهر
22	12 Mois الشهر

المجموع = 264

النسبة المئوية للزيادة في حجم الأعمال بين كل شهر لسنة الثالثة؟

تطور حجم الأعمال في السنة

النسبة المئوية للزيادة في حجم الأعمال بين السنة 1 والسنة 2؟

النسبة المئوية للزيادة في حجم الأعمال بين السنة 2 والسنة 3؟

حاجتك لرأس المال العامل

30 يوم	متوسطة الاعتمادات الممنوحة للعمالء بالأيام aux accordés crédits des moyenne Durée jours en clients
30 يوم	متوسطة ديون الموردين بالأيام Durée moyenne des dettes fournisseurs en jours

رواتب الموظفين ومسؤولينا لشركة

35000DA	رواتب الموظفين employés Salaires
65000DA	صافيا أجور المسؤولين dirigeant nette Rémunération

Business Model Canvas

Designed for:

Designed by:

Date:

Version:

Partenaires clés

-Station d'épuration des eaux usées
Laboratoires d'analyses médicales

Activités Clés

Assistance technique pour intégrer la technologie dans les lignes de production des clients.
-Formation et Éducation.
-Suivi et support après l'achat pour garantir la satisfaction des clients.

Propositions de valeur

Élimination d'un polluant organique utilisé dans le domaine médical et dans le textile
Synthèse d'un polymère semi conducteur et composites pour la dégradation d'un polluant organique en présence de la lumière du soleil (visible)

Relation Client

Développement et amélioration continue des matériaux.
-Fabrication et contrôle qualité des produits finis.
--Assurer la conformité avec les réglementations internationales
Clients
Fournisseurs de produits chimiques.
-Partenaires pour tester et certifier les produits.

Ressources clés

Relations commerciales directes avec les stations d'épuration
- Partenariats avec des laboratoires d'analyse médicales.
-Participation à des Conférences et Salons sur l'environnement

Canaux:

Équipe de Recherche et Développement.
-Usines et équipements de fabrication de la matière première.
-Relations solides avec les fournisseurs de matières premières et les partenaires de distribution.

Coûts :

Revenus :

Coûts de fabrication, incluant les matières premières, la main-d'œuvre et les équipements.

- Dépenses pour la promotion des produits et l'acquisition de clients.
- Coûts associés à l'obtention et au maintien des certifications nécessaires.
- Entretien et mise à jour des installations de production.

Revenus provenant de l'a vente des matériaux

- Revenus générés par des services additionnels de consultation et de support.
 - Financements obtenus par des collaborations en recherche et développement.