



HAL
open science

Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible

Rabah Azouani

► **To cite this version:**

Rabah Azouani. Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. Génie des procédés. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009. Français. NNT: . tel-00464422

HAL Id: tel-00464422

<https://theses.hal.science/tel-00464422>

Submitted on 17 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Mention Sciences de l'Ingénieur

Option Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

Rabah AZOUANI

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris 13

**Elaboration de nouveaux nanomatériaux
photocatalytiques actifs sous rayonnement visible**

Directeur de thèse : Andrei KANAEV (LIMHP – CNRS)

Soutenue le **04/12/2009**

Devant le jury composé de :

M. Patrice NORTIER	Rapporteur
Mme. Yamin LEPRINCE-WANG	Rapporteur
M. Khaled HASSOUNI	Examineur
M. Khay CHHOR.....	Examineur
M. Matthieu RIVALLIN.....	Examineur
M. Andrei KANAEV	Examineur

A ma femme Samia et à notre rayon de soleil Nélia

A mes chers parents

A mes grands parents

A mes frères et sœurs

Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, je remercie sincèrement ses directeurs successifs Monsieur le Professeur Jean-François BOCQUET et Monsieur le Professeur Khalid HASSOUNI de m'avoir accueilli dans cette unité.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Andrei KANAIEV, Directeur de recherche CNRS, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration. Je le remercie de m'avoir laissé la liberté d'aborder mon sujet de recherche et de développer ainsi mon sens de l'autonomie.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Khay CHHOR, Professeur à l'université Paris XIII pour sa disponibilité, son amabilité et son analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions.

Mes plus sincères remerciements vont également à Madame Yamin LEPRINCE-WANG, Professeur à l'université Marne la Vallée, et Monsieur Patrice NORTIER, Professeur à l'Institut polytechnique de Grenoble, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, ainsi qu'à tous les membres du jury pour l'intérêt et le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à l'examen de ce travail.

Que Madame Armelle MICHAU, Ingénieur de calcul, trouve ici l'expression de ma gratitude pour son aide précieuse dans la partie modélisation.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai pu passer des années qui n'auraient pas été ce qu'elles ont été : Moustafa, Dong, Siteng, Rachid, Charles, Delphine, Michael, Christelle, Ovidiu, Rémy, Amélie, Mohamed et tous les autres.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire LIMHP pour l'amitié qu'ils ont su me témoigner en rendant ces trois années de thèse très agréables.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents Mohand et Zahra, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Je ne saurais clore cette page sans remercier ma femme Samia qui par sa présence, sa patience, son soutien moral et sa compréhension m'a permis d'aller au bout de ce manuscrit et de remettre toutes choses à leur juste valeur.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	4
I.1 L'oxyde de titane et l'état de l'art de la méthode sol-gel	4
I.1.1 L'oxyde de titane (TiO ₂).....	4
I.1.2 Propriétés structurales et thermodynamiques.....	4
I.1.3 Propriétés optiques.....	5
I.1.4 Propriétés électroniques.....	6
I.2 Applications du dioxyde de titane.....	6
I.2.1 Photocatalyse hétérogène	6
I.2.2 Autres applications.....	9
I.3 Importance de la maîtrise de la taille des nanoparticules de TiO ₂	9
I.4 Voies de synthèse de l'oxyde de titane.....	9
I.5 Etat de l'art de la méthode sol-gel	10
I.5.1 Définition.....	10
I.5.2 Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel.....	11
I.5.3 Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel	14
I.6 Modèles proposés pour la cinétique des réactions de précipitation sol-gel	16
I.6.1 Modèle classique de nucléation-croissance.....	16
I.6.2 Limites du modèle de nucléation-croissance	17
I.6.3 Modèle de croissance hiérarchique	19
I.6.4 Modèle d'agrégation.....	20
I.7 Synthèse du TiO ₂ par méthode sol-gel à partir du tétraisopropoxyde de titane (TTIP).....	20
I.7.1 Méthode classique	20
I.7.2 Synthèse avec réacteur sol-gel à micromélange rapide.....	24
I.7.3 Mesures in-situ de DLS et SLS avec une sonde à fibres optiques.....	26
I.7.4 Mesures cinétiques et fractalité.....	27
I.7.5 Modélisation de la cinétique de croissance	27
I.8 Le dopage du dioxyde de titane	29
I.9 Dopage cationique avec métaux de transition.....	30
I.10 Dopage anionique avec les non métaux	30
I.11 Dopage du dioxyde de titane avec l'azote N.....	31
I.11.1 Différentes méthodes de dopage à l'azote	32

I.11.2	Modification du TiO ₂ existant par bombardement ionique	32
I.11.3	Modification par imprégnation avec des produits chimiques en phase gazeuse	32
I.11.4	Croissance du nanomatériau TiO _{2-x} N _x en partant de précurseurs liquides ou gazeux..	32
I.12	Propriétés des N-TiO ₂	33
I.12.1	Nature chimique.....	33
I.12.2	Structure électronique	33
I.12.3	Interaction entre impuretés N et vacances d'oxygène	34
I.13	Origines de l'absorbance du N-TiO ₂ dans le visible	35
I.13.1	Rétrécissement du band-gap	35
I.13.2	Formation de centres colorés	36
I.13.3	Nature des centres colorés.....	37
I.13.4	Modèle théorique du N-TiO ₂	38
I.14	Effets du dopage N sur l'activité photocatalytique dans le visible	40
I.15	Conclusion	41
	Nomenclature.....	42
	Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation	44
II.1	Réacteur sol-gel à micromélange rapide.....	44
II.2	Suivi de la cinétique de nucléation-croissance par diffusion de la lumière	46
II.2.1	Principe des mesures par diffusion de la lumière	46
II.2.2	Intensité de la lumière diffusée par une particule (SLS)	47
II.2.3	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	48
II.2.4	Dispositif expérimental de mesure.....	50
II.2.5	Exploitation des données obtenues par la technique de diffusion de la lumière.....	53
II.3	Tests photocatalytiques	55
II.3.1	Polluant modèle	55
II.3.2	Réacteur photocatalytique.....	56
II.4	Traitement thermique.....	58
II.5	Méthodes de caractérisation	58
II.5.1	Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	58
II.5.2	Spectroscopie Raman	59
II.5.3	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	59
II.5.4	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	59
II.5.5	Spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS).....	59
II.5.6	Diffraction des rayons X (DRX)	60

II.5.7	Analyse thermique (ATD/ATG)	60
	Nomenclature.....	61
	Chapitre III : Optimisation et modélisation du micromélange.....	62
III.1	Mélange turbulent ; notion et signification des échelles.....	62
III.1.1	Rôle de l'énergie dissipée dans le liquide	62
III.1.2	Echelles gouvernant le mélange.....	63
III.2	Optimisation du fonctionnement du réacteur à micromélange rapide.....	63
III.2.1	Démarche expérimentale	64
III.2.2	Résultats et discussions.....	65
III.3	Conclusion	69
III.4	Modélisation de l'écoulement turbulent des réactifs dans le T de mélange.....	69
III.4.1	Modèle k-ε.....	69
III.4.2	Démarche de calcul	71
III.4.3	Résultats et discussions.....	73
III.5	Conclusion	77
	Nomenclature.....	78
	Chapitre IV : Stabilité et croissance des oxo-alcoxy clusters de titane	80
IV.1	Stabilité et croissance des clusters d'oxo-alcoxyde de titane.....	80
IV.2	Conditions opératoires.....	81
IV.3	Résultats et discussion	81
IV.3.1	Domaines cinétiques	81
IV.3.2	Nature des clusters d'oxo-alcoxyde de titane.....	91
IV.3.3	Vue d'ensemble de la cinétique de nucléation-croissance	93
IV.4	Conclusion	95
	Nomenclature.....	96
	Chapitre V : Dopage du TiO ₂ au stade de nucléation par l'hydroxyurée ; vers de nouveaux photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible	98
V.1	Dopage du TiO ₂ au stade de nucléation par l'hydroxyurée	98
V.1.1	Introduction.....	98
V.1.2	Démarche expérimentale	99
V.2	Résultats et discussions.....	102
V.2.1	Cinétique des réactions de nucléation-croissance en présence d'HyU	102
V.2.2	Spectre d'absorption UV/V.....	107
V.2.3	Spectroscopie Raman et FTIR	110
V.2.4	Analyse XPS	114

V.2.5	Spectroscopie EXAFS	118
V.2.6	Analyses DRX et ATD/ATG	120
V.2.7	Mécanisme des réactions de nucléation-croissance incluant HyU	123
V.3	Conclusion	127
Nomenclature.....		129
Chapitre VI : Elaboration de nanodépôts de TiO ₂ dopés et tests photocatalytiques dans le Visible..		131
VI.1	Elaboration de nanodépôts de TiO ₂ dopés.....	131
VI.1.1	Principe de la méthode de préparation des nanodépôts.....	131
VI.1.2	Choix et traitement de surface du support	131
VI.1.3	Etapas de préparation des nanodépôts	133
VI.2	Caractérisation des nanodépôts.....	135
VI.2.1	Microscopie électronique à transmission (MET).....	135
VI.2.2	Surface spécifique (BET)	136
VI.2.3	Dosage chimique	137
VI.3	Tests photocatalytiques dans le Visible	138
VI.3.1	Résultats et discussion	139
VI.4	Conclusion	147
Conclusion générale		149
Références bibliographiques.....		157
Annexes		165

Introduction générale

Introduction générale

La méthode sol-gel est connue comme une méthode très diversifiée, qui permet d'élaborer de différents matériaux d'une grande pureté et homogénéité sous diverses formes (films, gels, poudres, monolithes,...). En particulier, elle est utilisée pour la préparation des oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO ,...etc.) sous formes de couches minces pour des applications en photocatalyse. Les processus chimiques font intervenir des précurseurs moléculaires sous forme d'alcoxydes métalliques. Leur utilisation se fait le plus souvent à température ambiante ou tout au moins bien inférieure à celle des procédés classiques. La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Cependant, le contrôle cinétique des processus de nucléation-croissance est primordial afin d'assurer une production de quantités macroscopiques des matériaux structurés à l'échelle nanométrique ; il permettra le contrôle du procédé de fabrication et d'optimiser les propriétés d'usage du matériau final. L'approche du domaine nanométrique s'est faite naturellement dans le processus de miniaturisation, du haut vers le bas, « top-down », du macroscopique vers le micro- et le nanoscopique. Notre approche dans ce travail de thèse s'inscrit dans la démarche inverse, « bottom-up », allant du bas (atomique, subnanométrique) vers le haut (nanométrique et micrométrique).

Le dioxyde de titane (TiO_2) sous sa forme cristalline « anatase » est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet. L'optimisation du catalyseur nécessite sa réalisation en forme de particules nanométriques monodisperses d'une taille inférieure à 10 nm (pour optimiser l'effet), et fixées sur des supports macroscopiques. Ces exigences expliquent notre approche sol-gel. Nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanodépôts de TiO_2 à partir des colloïdes instables de clusters et nanoparticules d'oxo-alcoxyde de titane $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-(y+z)/2}(\text{O}^i\text{Pr})_y(\text{OH})_z$. En particulier, on ne cherche pas à stabiliser les particules par adjonction d'agents chimiques. On travaille plutôt à capter les particules pendant les phases de métastabilité rencontrées en cours d'élaboration (période d'induction). La forte réactivité chimique du tétraisopropoxyde de titane utilisé comme précurseur, nous mène à considérer avec attention le processus de micromélange des réactifs chimiques à une échelle de temps ~ 10 ms. Nous avons proposé et étudié un mélangeur statique en T, opérant à forts nombres de Reynolds $>10^3$ (régime turbulent).

Une autre question concerne la sensibilisation du catalyseur à la lumière visible. En effet, la partie UV (290-380 nm) qui active le catalyseur représente de 3 à 5 % de la lumière solaire

atteignant la terre. D'un point de vue énergétique, ces rayonnements ne sont pas rentables. Pour pallier à ce problème, les chercheurs focalisent leurs travaux sur le développement d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible (≥ 380 nm). Récemment, Asahi et *al.*[1] a proposé le dopage anionique du TiO_2 pour atteindre cet objectif. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été axés sur cette thématique.

Mon sujet de thèse consiste à l'étude du système tétraisopropoxyde de titane (TTIP) /eau/isopropanol pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 avec un réacteur sol-gel à micromélange rapide. L'effet de la qualité du mélange sur la distribution de taille de ces nanoparticules a été étudié, une modélisation du micromélange a été réalisée à cet effet. Une méthode de dopage à l'azote au stade du processus de nucléation a été développée en utilisant comme dopant l'hydroxyurée. L'étude de l'effet de dopage sur la cinétique de nucléation-croissance nous sert de base pour la préparation de couches minces et nanomatériaux pour les applications en photocatalyse sous rayonnement visible.

A la suite de l'introduction, nous présenterons dans le premier chapitre une synthèse bibliographique concernant l'état de l'art de la méthode sol-gel, ainsi que les propriétés remarquables et les applications du TiO_2 , avec un accent sur les mécanismes de nucléation-croissance. Une grande partie de ce chapitre est consacré au dopage du TiO_2 avec les non-métaux, un intérêt tout particulier est porté au dopage à l'azote, l'origine de l'absorbance dans le visible, et la nature des matériaux dopés obtenus.

Le deuxième chapitre est consacré aux dispositifs expérimentaux utilisés, le réacteur sol-gel à micromélange rapide a été détaillé. Les mesures cinétiques In-situ dans ce réacteur ont été assurées par une sonde à fibre optique, ces mesures permettent le suivi simultané en fonction du temps, de la taille des nanoparticules et de l'intensité de la lumière diffusée. Un descriptif détaillé est également réalisé concernant le réacteur photocatalytique à lit fixe.

Le troisième chapitre concerne l'étude de l'effet de mélange sur la distribution de taille des nanoparticules de TiO_2 à différents nombre de Reynolds, contrôlés avec la pression d'injection des réactifs avec l'azote. Une modélisation hydrodynamique du mélange des fluides réactifs a été réalisée avec le logiciel *Fuidyne* avec un intérêt particulier pour le profil des concentrations le long du T de mélange.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats de l'étude du processus de nucléation croissance des clusters/nanoparticules de TiO_2 purs. Cette étude est réalisée dans une gamme de taux d'hydrolyse (H) de $H = 1$ à $2,6$. Une analyse portant sur la nature et les domaines cinétiques de stabilité des différents clusters d'oxo-alcoxyde de titane a été effectuée.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude du processus de dopage à l'azote au stade de nucléation croissance avec l'hydroxyurée dans le réacteur sol-gel. Une étude cinétique montrant l'influence du dopage à l'azote sur les cinétiques réactionnelles du processus de nucléation croissance a été réalisée, un mécanisme réactionnel a été proposé. Des poudres dopées ont été ensuite élaborées à des fins de caractérisations avec différentes méthodes (XRD, BET, XPS, EXAFS, ATD/ATG, UV/V, FTIR et Raman).

Le sixième et dernier chapitre porte sur la préparation de nanodépôts (couches minces) sur des billes de verre de 1 mm de diamètre pour les tests photocatalytiques dans un réacteur continu à lit fixe, sous rayonnement visible, le polluant modèle utilisé est le trichloréthylène (TCE, C_2HCl_3) en phase gaz. Les effets de la température de traitement thermique, du taux d'hydrolyse, ainsi que du taux de dopage sur l'activité photocatalytiques dans le visible ont été étudiés.

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit apporte un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, et dégage les principales perspectives ouvertes par nos résultats.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 L'oxyde de titane et l'état de l'art de la méthode sol-gel

I.1.1 L'oxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Il n'est pas toxique et a, dès lors, remplacé le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique et papier. Cet engouement est expliqué par ses propriétés exceptionnelles.

I.1.2 Propriétés structurales et thermodynamiques

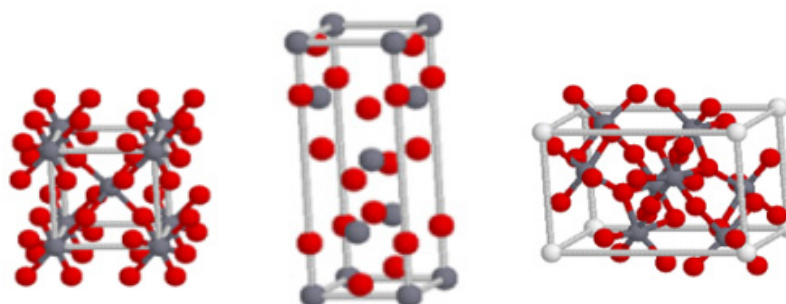
L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (tableau I-1). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase → rutile a lieu à une température > 623 K [2], la transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ 377 kJ·mol⁻¹, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [3]. Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O²⁻. Chaque octaèdre est une structure TiO₆ centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO₂ diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO₆, qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets.

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti⁴⁺, tétravalents, et les anions O²⁻, bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau I-1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [6].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système	quadratique P	quadratique I	orthorhombique P _{bca}
Symétrie	D _{4h} ¹⁴	D _{4h} ¹⁹	D _{2h} ¹⁵
Nombre de TiO ₂ par maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å)	a = 4,594 b = 2,958	a = 3,785 b = 9,514	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Rayons atomique (Å)	r(Ti ⁴⁺) = 0,605	r(Ti ⁴⁺) = 0,605	r(Ti ⁴⁺) = 0,605
d (Ti ⁴⁺ - O ₂ ⁻) (Å)	r(O ₂ ⁻) = 1,36 1,95 – 1,99	r(O ₂ ⁻) = 1,36 1,93 – 1,98	r(O ₂ ⁻) = 1,36 1,86 – 2,04
Coordinance	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3
Compacité	0,705	0,645	0,655
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4,24	3,89	4,12
Dureté (Mohs)	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70
Enthalpie de formation Δ _f H°(298,15K) (kJ.mol ⁻¹)	-944,50±0,96	-939,27±1,26	-941,00
Entropies de formation Δ _f S°(298,15K) (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	50,37±0,21	49,95±0,42	-

Structure des différentes phases cristallines



I.1.3 Propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I-2), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Tableau I-2: Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂, diamant et ZnO.[7]

	Rutile	Anatase	Brookite	Diamant	ZnO
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,2

Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure I-1) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

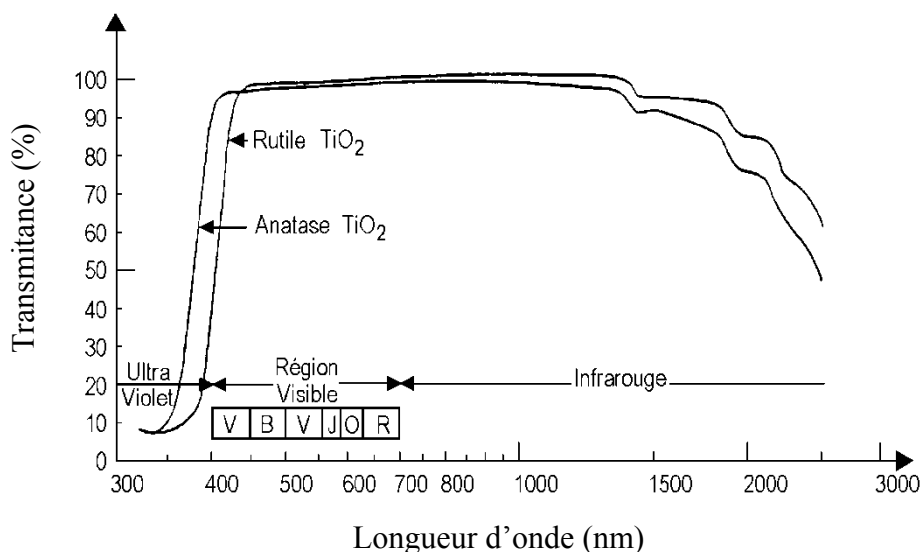


Figure I-1: Réflectance du dioxyde de titane

I.1.4 Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite (band-gap) de 3,23 eV (384 nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm) [4]. Le TiO_2 est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [5, 6], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [7, 8].

I.2 Applications du dioxyde de titane

Le TiO_2 est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, en plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photocatalyse, avec des approches innovantes et originales.

I.2.1 Photocatalyse hétérogène

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [9]. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

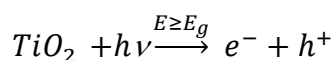
Le tableau I-3, résume les domaines d'applications du TiO₂ dans la photocatalyse [10]. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits autonettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 billions de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits (tableau I-3)

Tableau I-3 : Récapitulatif des applications du TiO₂ en photocatalyse

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau papier peint, abat-jour de fenêtre	Autonettoyant, antibactérien purification de l'air purification de l'eau
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purifications d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO ₂ -Cu) Autonettoyant

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure I-2.

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH*.

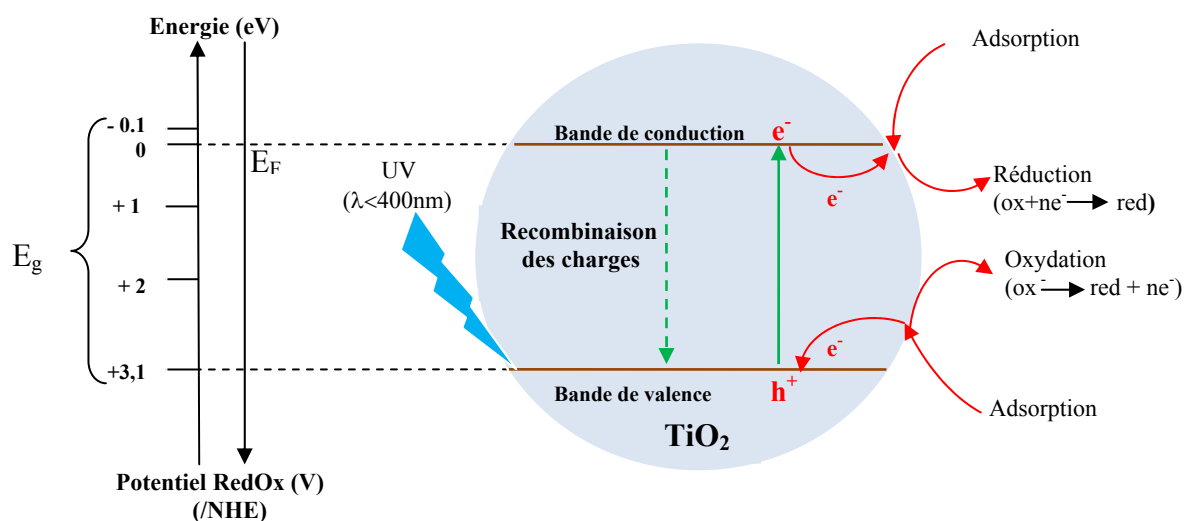


Figure I-2 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [11]

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde) [12]. Serpone et al. [13] ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction.

Herrmann et al. [11] a résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales :

- i) Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
- ii) L'adsorption d'au moins un des polluants.
- iii) Réaction de la phase adsorbée.
- iv) Désorption des produits de la réaction.
- v) Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique [11, 12]. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) [14] et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [15]. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

I.2.2 Autres applications

Le TiO_2 est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [16, 17], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel [18] et en matériaux photochromiques [19, 20].

I.3 Importance de la maîtrise de la taille des nanoparticules de TiO_2

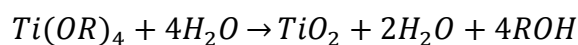
La structure cristalline et la taille des particules de TiO_2 conditionnent les applications industrielles. Cependant, le rutile est utilisé comme pigment blanc grâce à son indice de réfraction élevé, la taille requise pour cette application est de l'ordre de 200 nm, pour une meilleure diffusion de la lumière et donc un meilleur pouvoir couvrant. Les tailles utilisées dans les domaines de papiers, de revêtements, et de produits cosmétiques (crème solaire) sont respectivement : 180 nm, 230 nm, et 15 à 60 nm [21].

Concernant les applications photocatalytiques c'est la phase anatase qui est privilégiée, l'activité photocatalytique augmente avec la diminution de la taille des particules [22, 23], cela est expliqué par le fait que la diminution de la taille, augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs à la surface du semi-conducteur et vice-versa. Néanmoins, cette tendance n'est pas toujours admise, certains auteurs rapportent l'existence d'une taille optimale pour la dégradation de polluants organiques. Par exemple, Wang et al. [24] ont montré que la photo-dégradation de chloroforme est optimale à une taille de 10 nm, et 7 nm pour le TCE en phase gaz [25]. Il s'agit en fait d'un compromis entre les réactions de surface et la recombinaison des paires électrons-trous.

I.4 Voies de synthèse de l'oxyde de titane

A l'échelle industrielle le dioxyde de titane peut être obtenu soit par un procédé au sulfate (FeTiO_3 dissous par H_2SO_4 (85 - 92 %) à 150°C) soit par un procédé au chlorure (chloration directe du FeTiO_3 à 800-1000°C). Le procédé sulfate est le plus ancien et est graduellement supplanté, entre autres pour des raisons environnementales (problèmes avec les résidus), par le procédé chlorure.

La technique « sol-gel » est un procédé permettant la synthèse des couches minces sur des verres, des céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs d'alcoxydes métalliques en solution :



Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse citées ci-dessus. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales [26], pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. En plus, cette méthode dans des conditions bien spécifiques de contrôle d'humidité et de température, permet de contrôler la taille des clusters et nanoparticules formées [27].

I.5 Etat de l'art de la méthode sol-gel

I.5.1 Définition

La réaction sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse condensation des précurseurs, principalement des alcoxydes $M(OR)_4$ dans lesquels l'atome métallique est entouré de groupements alkyles simples (méthyle, éthyle). Dans le cas de la silice, ces réactions de polymérisation minérale entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à des particules de silice colloïdales qui forment des sols puis des gels d'où le nom du procédé « sol-gel » [28]. Le séchage et la densification de ces gels conduisent à des verres ou des céramiques. Cette méthode de synthèse représente une nouvelle approche pour la préparation des verres et céramiques [29]. D'autres auteurs définissent le procédé sol-gel comme une méthode de production de matériaux dispersés par croissance d'oxopolymères dans une solution [30]. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse [31] : organique et inorganique.

- i) **Voie inorganique :** Le précurseur utilisé est un sel métallique dissous dans une solution aqueuse, cela conduit à des hydrolyses successives, suivies de précipitation par condensation grâce à la formation d'édifices polymériques par liaison oxo.
- ii) **Voie organique :** La précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec de l'eau ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. Cette voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction [31].

La synthèse par les deux voies suit les mêmes étapes : le processus est initié par l'hydrolyse du précurseur qui permet l'obtention d'espèces très réactives. Cette réaction est suivie de condensations qui conduisent à la formation d'entités oxydées. La croissance de ces groupements, toujours par condensation, conduit à des oxo-polymères. Seule la voie organique sera considérée dans notre travail et le mot procédé sol-gel lui sera entièrement dédiée.

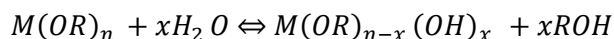
I.5.2 Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro-attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

I.5.2.1 L'hydrolyse

Elle est définie par la réaction suivante :



Cette réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à un alcoxyde métallique, soit par changement de pH de la solution [30]. Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile du type SN_2 [29], la figure I-3 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3) .

La vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus (N-z) est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

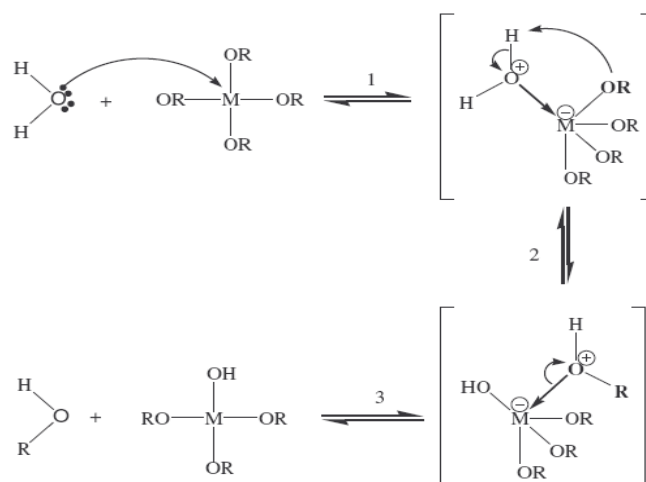


Figure I-3: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques

La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique de nature organique ou inorganique. Dans le cas de la catalyse acide [29], un groupe alcoxy, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire. Dans la catalyse basique [31, 32], l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée.

I.5.2.2 La polymérisation inorganique

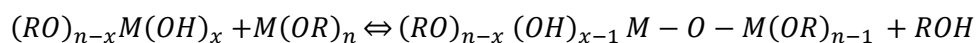
La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence [33].

a) La polycondensation

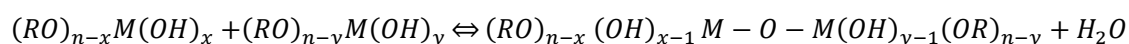
Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [29].

i) Alcoxolation

La réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse

**ii) Oxolation**

La réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés :



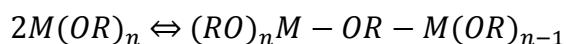
Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau. Tout comme l'hydrolyse les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

b) La polymérisation par coordination

Ces mécanismes ont lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde (N-z différent de 0). Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont M-OX-M peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation et l'olation. Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

i) L'alcoolation

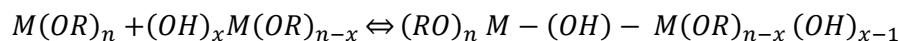
Cette réaction ne dépend pas de l'hydrolyse. Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métallique comme le montre la réaction suivante :



C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

ii) L'olation

Contrairement à l'alcoolation, elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique. Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle comme le montre la réaction suivante :



La structure et la morphologie de l'oxyde résultant de ces réactions dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome métallique et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires, réactivités des alcoxydes) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde métallique, solvant, température).

I.5.3 Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel**I.5.3.1 Nature du centre métallique et des alcoxydes**

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ^+ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination N [31]. En général la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. En conséquence, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs ce qui est dû à leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [31]. Cependant, ces alcoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

I.5.3.2 Le taux d'hydrolyse (H)

C'est le paramètre essentiel du procédé sol gel [34], il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique : $H = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}}$

A ces deux paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu, la température et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexants moléculaires (acétylacétone, acide, ...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

I.5.3.3 La transition sol-gel et ses produits finis

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux monodisperses de grande pureté et homogénéité à compositions variées ; les conditions expérimentales (concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro)) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés, en influant respectivement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, la prédominance d'une réaction sur l'autre mène à des produits très variés (tableau I-4) [29].

Le mode de séchage du sol entraîne aussi une diversification surprenante de produits, des formes très différentes sont ainsi obtenues : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films et couches minces [29] (figure I-4).

Tableau I-4: Produits obtenus en fonction de la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Résultats
Lente	Lente	Colloïdes/sols
Rapide	Lente	Gels, polymères
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

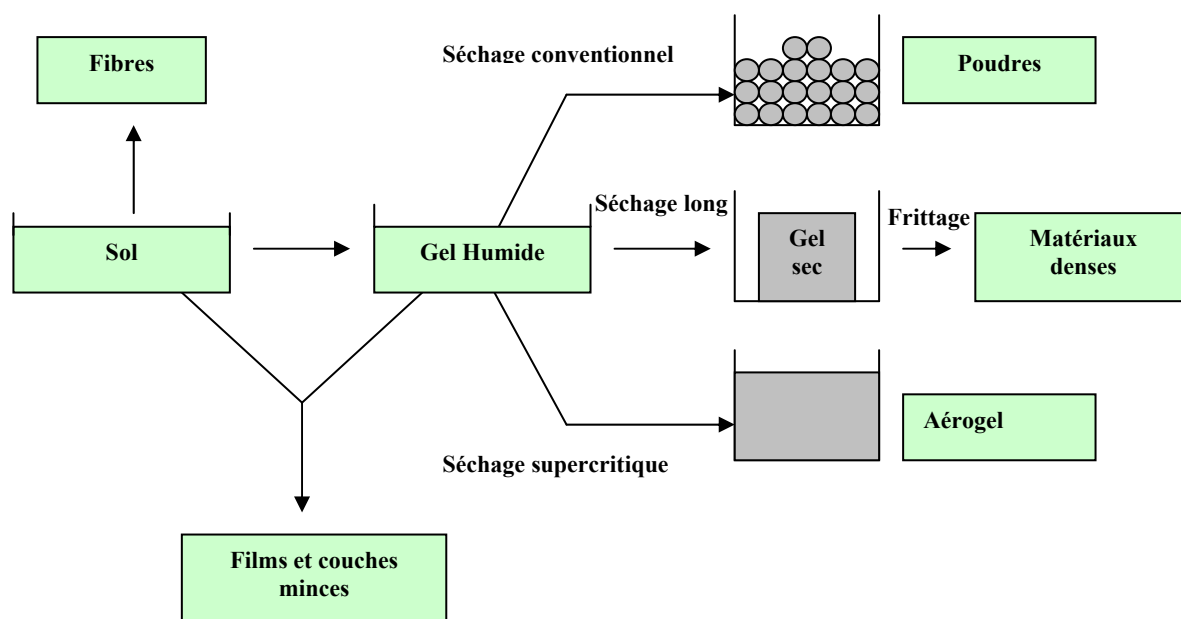


Figure I-4 : Produits des principales évolutions du sol-gel[29].

I.6 Modèles proposés pour la cinétique des réactions de précipitation sol-gel

La précipitation peut être définie comme l'apparition d'un solide, au sein d'une phase liquide dans des conditions de fort écart à l'équilibre thermodynamique liquide-solide. Elle met en jeu un ensemble de processus : la nucléation, la croissance et l'agglomération [35]. Cette dernière joue un rôle important dans la distribution granulométrique du précipité. Pour décrire les processus de croissance des dérivés d'alcoxydes des métaux, qui formeront les espèces oligomériques et polymériques à l'origine de la formation et la précipitation d'oxydes métalliques, différents modèles cinétiques ont été développés pour une meilleure compréhension du processus sol-gel.

I.6.1 Modèle classique de nucléation-croissance

C'est le premier modèle adopté pour décrire les différentes étapes de la précipitation sol-gel [36, 37] ; il a été proposé afin d'expliquer le processus d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium [29, 38], ainsi que ceux du titane [39, 40] ; il consiste en trois phases principales étapes :

- i) Hydrolyse des molécules de l'alcoxyde et accumulation des espèces complètement ou partiellement hydrolysées.
- ii) La nucléation homogène est enclenchée par réactions de condensation des monomères, au moment où leur concentration dépasse un niveau de sursaturation critique, formant ainsi des nucléis.
- iii) La croissance est assurée par les monomères en solution, qui approvisionnent les nucléis déjà formés, il donne ainsi naissance au sol (solution colloïdale)

Deux cas de figures sont considérés par ce modèle:

- Vitesse d'hydrolyse faible devant la consommation des monomères par les nucléis, la sursaturation diminue rapidement, la formation des nouveaux nucléis cesse. Cependant, il reste que l'effet de la croissance qui nous permet d'obtenir peu de particules mais avec des tailles relativement grandes.
- Vitesse d'hydrolyse importante, les espèces hydrolysées génèrent de plus en plus de monomères devant leur consommation. Dans ce cas, la sursaturation reste constante et la formation des nucléis continue, ce qui implique beaucoup de particules de petite taille.

Ce modèle prend en compte la période d'induction, qui est le temps qui sépare le moment du mélange des réactifs (solution limpide) et celui où la solution devient trouble. Il se base

uniquement sur la présence d'espèces moléculaires pendant le temps d'induction, nous allons voir en détail les limites de ce modèle cinétique et les contradictions avec les nouvelles théories du procédé sol-gel et plus précisément sur les alcoxydes de métaux de transition.

I.6.2 Limites du modèle de nucléation-croissance

Ces limitations sont dues aux contradictions entre les résultats empiriques établis par plusieurs auteurs, sur l'hydrolyse-condensation des alcoxydes des métaux de transition, et les prédictions du modèle. Plusieurs paramètres affichent cette divergence :

I.6.2.1 Vitesse d'hydrolyse des alcoxydes des métaux de transition

Plusieurs études se sont portées sur cette étape cruciale du procédé sol gel qui est directement liée à la quantité d'eau utilisée par rapport à l'alcoxyde métallique (taux d'hydrolyse), la nature du milieu, et des additifs.

L'étude de l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane sous condition de pH neutre par spectroscopie Raman [41] révèle la diminution de la bande (C-O)Ti (1025 cm^{-1}) dès les premières secondes de la réaction, aucune autre évolution n'est signalée. Cela s'explique par une substitution spontanée des groupements alkyles OR par les groupements hydroxydes OH. L'étude de la vitesse de consommation de l'eau par la méthode de Karl Fischer lors de l'hydrolyse du butoxyde de titane [42] a mis en évidence que la réaction d'hydrolyse se produisait instantanément.

Cependant, la réaction principale de l'hydrolyse s'achève bien avant le temps d'induction, qui peut atteindre une centaine de minutes, voire plus. Une très forte sursaturation sera alors produite. Là est la question, que représente le délai entre l'hydrolyse et la période d'induction, sachant que la nucléation doit avoir lieu de suite ?

Plusieurs explications ont été avancées : la période d'induction est due au délai entre la fin de l'hydrolyse initiale et la réaction de précipitation [40], les mêmes auteurs en se basant sur des mesures par diffusion dynamique de la lumière (DLS), concluent qu'il n'existe pas de masse cohérente de particules pendant la période d'induction et que le système n'est composé que par des monomères. En utilisant les mêmes mesures DLS, d'autres auteurs [43] arrivent aux mêmes conclusions pour d'isopropoxyde de titane. Sans pour autant arriver à décrire la genèse ni l'évolution du système pendant la période d'induction. Une incompatibilité apparaît entre la grande vitesse d'hydrolyse des alcoxydes des métaux de transition, et l'absence de particules pendant les longues périodes d'induction.

I.6.2.2 Présence de clusters pendant la période d'induction

Contrairement au constat réalisé sur l'absence de masse cohérente de particules pendant la période d'induction [40, 43], l'existence de clusters et polyalcoxydes pendant la période d'induction après les premières étapes d'hydrolyse-condensation a été mise en évidence par analyse RMN. Pendant l'hydrolyse des alcoxydes complexés par l'acétylacétone avec une eau enrichie en O^{17} , plusieurs polyalcoxydes ont été identifiés :

$Ti_3O(OPr^i)_{10}$ [44], $Ti_{11}O_{13}(OPr^i)_{18}$ [45], $Ti_{18}O_{28}H(O^tBu)_{17}$ [46], $Ti_{17}O_{24}(OPr^i)_{20}$ [47], $Ti_{12}O_{16}(OPr^i)_{16}$ [48] (figures I-5 et I-6). L'étude des systèmes de butoxyde de titane (IV) non complexés par spectroscopie RMN O^{17} [42], aboutit au fait que les clusters moléculaires apparaissent dès les premières étapes de l'hydrolyse. La présence de ces structures contredirait la théorie d'accumulation de monomères pendant la période d'induction.

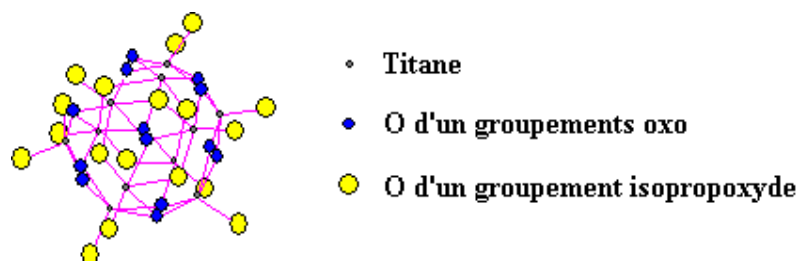


Figure I-5 : Structure du cluster $Ti_{11}O_{13}(OPr^i)_{18}$ après l'hydrolyse initiale du tétra-isopropoxyde de titane [49]

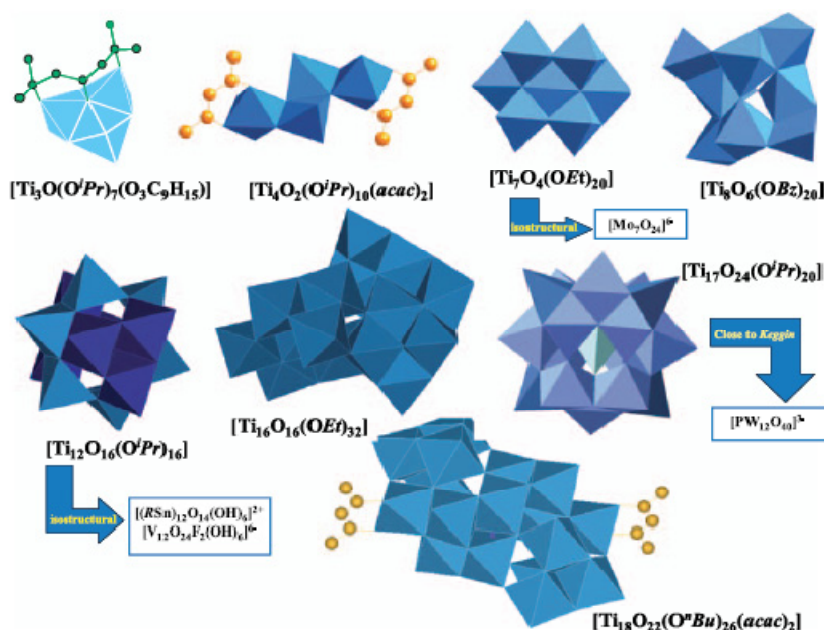


Figure I-6 : Représentation de quelques polyèdres de clusters d'oxo-alcoxyde de titane [50].

Nous venons de voir la divergence entre le modèle de nucléation-croissance et la nucléation dans le processus sol-gel, pour tenter de répondre et expliquer cette différence, plusieurs modèles sont proposés, nous détaillerons les deux principaux [27, 51-53].

I.6.3 Modèle de croissance hiérarchique

Ce modèle se base sur l'étude de la réaction entre l'eau et l'éthoxyde de titane [51], en ajoutant du triol-silane comme inhibiteur partiel de la réaction de condensation. Cette approche se base sur la relation entre la morphologie du produit final et la concentration du triol-silane, ce qui mettra en évidence les différentes phases de croissance des particules. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I-5: Evolution de l'état du système en fonction de la concentration de triol-silane

Concentration du triol-silane (mol/l)	Taille des particules (nm)	Etat du système
0	400	Précipité
0,05	70	Précipité
0,2-0,3	10	gel
>0,3	-	Etat moléculaire

A travers ces résultats les auteurs supposent que cette évolution de l'état du système avec la concentration du triol silane révèle les différentes échelles de structuration des particules formées, dans différentes étapes avec des mécanismes de croissance différents. Ce modèle comme le montre l'organigramme ci-dessous (figure I-7), met en évidence l'évolution globale du système sol-gel, en expliquant l'évolution de la taille des particules. Mais, il ne répond pas à la problématique soulevée sur le temps d'induction.

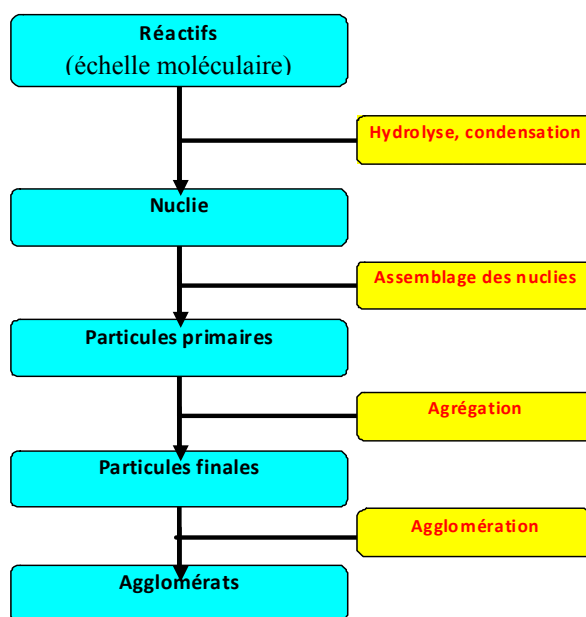


Figure I-7 : Schéma synoptique de la formation des particules par approche de croissance hiérarchique.

résultat très important, qui est en désaccord avec les observations antérieures de Hartel et Berlung [43] et Haris et Byers [40], utilisant la même méthode de mesure. Effectivement, ces derniers ont conclu à l'absence de particules pendant la période d'induction, qui est due, selon Soloviev et al. [27], à la non adaptation de leur système de mesure à la période de pré-induction. Il constate également que les concentrations utilisées sont trop faibles pour pouvoir enregistrer un signal conséquent dès le début de la croissance, l'intensité de la lumière étant proportionnelle au nombre de particules en suspension. Soloviev et al. [52, 53] ont défini empiriquement le temps d'induction, qui correspond à l'intensité de la lumière diffusée équivalente à cinq fois celle d'origine $I_{ind} = 5 \times I_0$, cela correspond au moment du changement du mécanisme réactionnel de la croissance, d'une cinétique lente à une autre rapide, comme le montre la figure suivante :

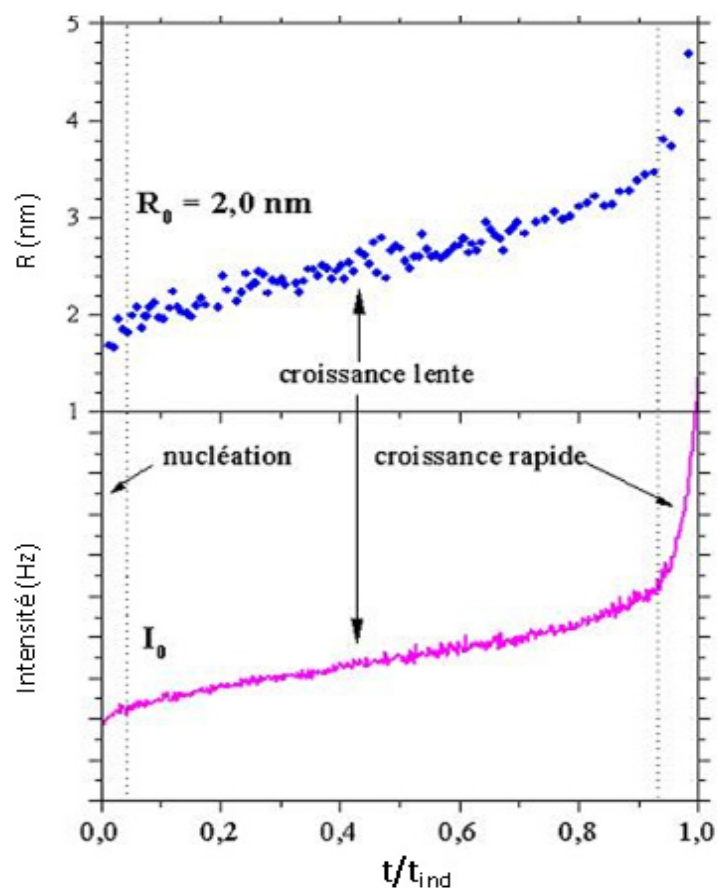


Figure I-9 : Courbes cinétiques de la croissance du rayon des nanoparticules et de leurs intensités diffusées pendant l'hydrolyse condensation du TTIP[27].

Le temps d'induction ainsi défini a une signification en terme de constante cinétique du processus d'induction de la précipitation par voie sol-gel. D'après la figure I-9, la croissance des nanoparticules passe par une longue période de croissance lente à vitesse constante, cela

correspond au passage du rayon moyen des oxo-polymères de 2 à 4 nm. Une fois cette dernière est atteinte, le changement de cinétique s'opère vers une cinétique plus rapide.

Les mesures UV-Vis réalisées par Soloviev, montrent que dès le mélange des réactifs, la masse totale de titane se retrouve sous forme de suspension, cela signifie l'hydrolyse totale du TTIP.

En se basant sur les résultats obtenus en faisant varier respectivement le taux d'hydrolyse et la concentration du TTIP, Soloviev a proposé la relation empirique suivante :

$$t_{ind} \propto C_{Ti}^{-1,5} \times (C_{H_2O} - C_{Ti}h_0)^{-4,73} \quad (I-1)$$

Avec t_{ind} , temps d'induction

C_{Ti} et C_{H_2O} , concentration initiale en titane et en eau.

h_0 , taux de condensation

Le taux de condensation est le rapport entre la concentration molaire de l'eau consommée lors de l'hydrolyse initiale et la concentration de TTIP, cette grandeur permet de définir l'apparition ou pas d'un précipité, qui est conditionnée par la formation initiale de clusters. Il définit donc un taux critique $h_{critique} = h_0$; deux cas sont observés :

- i) $H > h_0$: précipitation après la durée d'induction finie
- ii) $H < h_0$: aucun précipité n'est observé.

Soloviev et al. [27] propose un processus de croissance en deux étapes : une hydrolyse initiale générant les clusters avec un taux de condensation $h_0 = 1,45$, suivie d'une hydrolyse supplémentaire avec condensation, formant ainsi les nucleis. La deuxième étape, correspond à l'hydrolyse des groupements de surface (-OR) des nucleis et leur condensation, assurant ainsi la croissance.

La première hydrolyse requiert un taux de condensation égal à h_0 , où le taux de condensation maximal possible est de 2, correspondant à deux molécules d'eau et une de TTIP nécessaires pour former le TiO_2 .

Il propose comme structure des clusters stables, qui sont les composants élémentaires des nucleis « building-blocks » ; celle annoncée par Blanchard et al. [44] résultant de l'hydrolyse et de la condensation initiale de TTIP, de formule brute $Ti_{11}O_{13}(OiPr)_{18}$ (figure I-5), avec un taux de condensation limite de $h_0 = 1,1 \pm 0,1$. La différence de valeur est due au fait que Blanchard et al. [44] a commencé ses mesures dans les tout premiers stades de l'hydrolyse du précurseur. A partir de tous ces résultats, Soloviev conclut en faveur d'une cinétique de croissance par un mécanisme d'agréations des sols (paragraphe I.6.4). La structure des sols a été également abordée, il a effectué une analyse approfondie des résultats de DLS et SLS, et a

démonstré que les particules possèdent une structure polymérique fractale en chaîne linéaire, avec une dimension fractale $D_f \approx 1,4$ (figure I-10-a.).

La dimension fractale est définie à partir d'une équation reliant la taille d'une particule à sa masse, $m \propto R^{D_f}$ [56], c'est un paramètre qui permet de caractériser la structure d'un objet. Il existe trois cas limites (figure I-10-b) :

- i) $D_f = 3$: Particules sphériques denses
- ii) $D_f = 2$: Particules de structure brownienne
- iii) $D_f = 1$: Structures en chaîne.

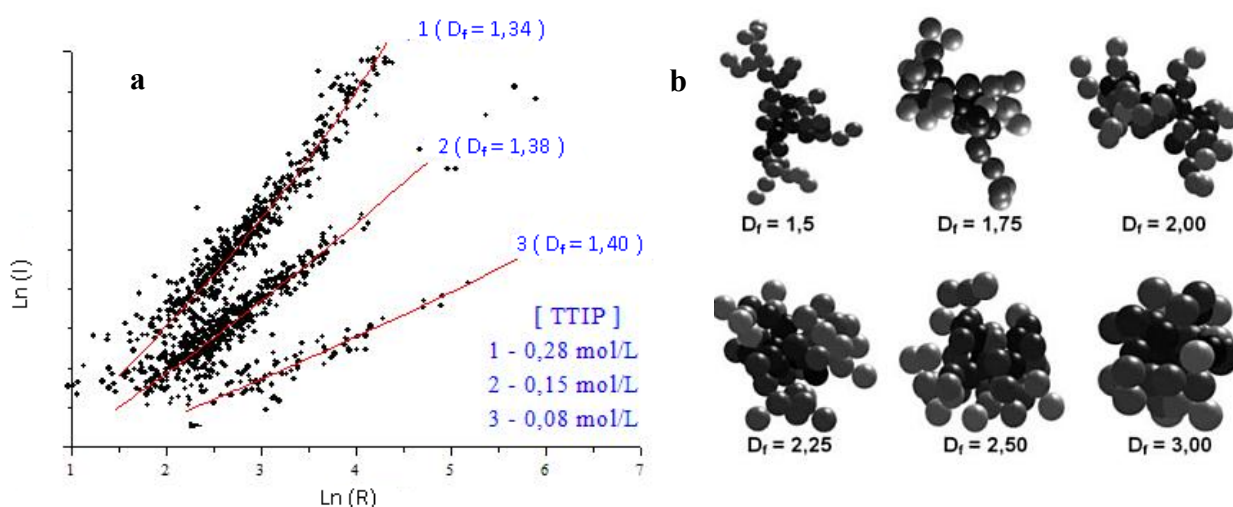


Figure I-10 : Dépendance de l'intensité diffusée I en fonction du rayon moyen des particules R pour différentes concentration de TTIP[27](a) et agrégat de particules à différentes dimensions fractales (b).

La détermination de la valeur de la dimension fractale a été effectuée à partir de la représentation simultanée de I et R en fonction du temps : $I \propto R^{D_f}$.

Il constate aussi que la polydispersité de la population des sols augmente quand on se rapproche du temps d'induction, alors qu'en début de croissance la population de nanoparticules est monodisperse.

Ces résultats ont permis une grande avancée dans la compréhension de la cinétique d'induction, et la structure des nanoparticules synthétisées par voie sol-gel à partir du système TTIP/eau. Toutefois, plusieurs problèmes ont été soulevés notamment, le contrôle des paramètres de synthèse et de mesure à savoir :

- i) Les expériences sont conduites à température ambiante, le système de mesure est soumis alors au changement de température, ce qui influe sur les mesures de la

diffusion de la lumière (méthode basée sur la diffusion liée au mouvement brownien des particules, sensible à la variation de la température).

- ii) L'humidité de l'air n'est pas contrôlée, cela influe sur le taux d'hydrolyse, qui va dépendre en plus de la concentration de l'eau préparée, du taux d'humidité de l'air ambiant, ce qui affecte sensiblement la précision et la reproductibilité des expériences.
- iii) La qualité de mélange des réactifs est un paramètre crucial pour le contrôle de la cinétique de croissance des nanoparticules, et leur distribution. Le système utilisé dans ces expériences ne peut assurer que le macro-mélange.

Cependant, le contrôle et l'optimisation de ces paramètres, conditionnent la qualité et la reproductibilité des expériences. L'approche « génie des procédés », répond parfaitement à ces attentes, d'où les travaux de Rivallin et al. [54, 57], qui ont développé un réacteur sol-gel à micromélange rapide pour la synthèse du TiO_2 .

I.7.2 Synthèse avec réacteur sol-gel à micromélange rapide

Le réacteur de précipitation sol-gel développé par Rivallin et al. [54, 57] permet le contrôle des paramètres de synthèse suivants: température, atmosphère de synthèse (humidité) et le processus du micromélange rapide des réactifs. Une sonde à fibres optiques a été également développée pour réaliser des mesures DLS et SLS in situ, sans pour autant polluer ni perturber le système. Le réacteur est également équipé d'un mobile d'agitation (hélice) qui permet l'étude de l'effet de l'agitation sur la cinétique de croissance des nanoparticules. Le réacteur se compose de trois sections principales :

a) Section de stockage

Cette section se compose de deux réservoirs en inox à double parois, leur température est régulée par un cryostat. Ils ont pour rôle le stockage hermétique des solutions et leur mise à température avant le mélange.

b) Section de mélange et réaction

Le micromélange est une qualification importante pour les classes de réactions chimiques rapides, lorsque les échelles de temps liées au mélange et à la réaction sont du même ordre. Pour l'hydrolyse, première étape de la synthèse par voie sol-gel du TiO_2 à partir du TTIP, la vitesse de réaction attendue est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes [34], pour le contrôle du processus de nucléation-croissance, le mélangeur doit développer un temps de mélange inférieur ou égal au temps caractéristique des réactions chimiques

du système considéré. Deux types de mélangeur répondent à cette exigence selon Baldeyga et al. [58] :

- Mélangeur statique en T, temps de micromélange (t_M) allant de 0,5 et 1,7 millisecondes.
- Mélangeur rotor-stator avec un temps de micromélange (t_M) compris entre 0,1 et 0,5 millisecondes.

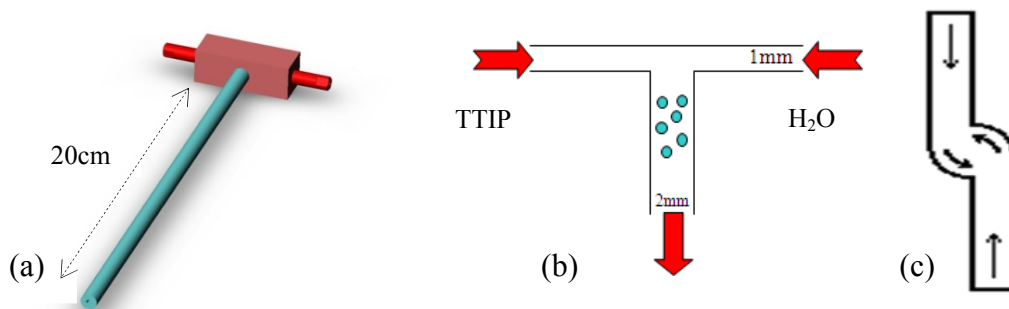


Figure I-11 : Schéma du T de mélange utilisé dans le réacteur Sol-Gel : (a) vue d'ensemble, (b) vue de profil et (c) vue de dessus.

Pour des raisons d'encombrement, Rivallin et al. [54, 57] ont choisi le T de mélange statique développé par Hartridge et Roughton [59], comme le montre la figure I-11, qui est l'organe le plus important de ce réacteur ; il présente deux avantages :

- i) Reproductibilité du mélange est assurée indépendamment de l'opérateur
- ii) Temps de mélange inférieurs au temps des réactions d'hydrolyse-condensation mises en jeu.

Le rapport entre le temps caractéristique de mélange sur celui de la réaction chimique définit le nombre de Damköhler (Da) qui est dans ce cas inférieur ou égal à 1.

Le T de mélange est constitué de deux bras d'injection, chacun d'un diamètre interne de 1 mm et d'une longueur de 2 cm, et d'une jambe de sortie avec un diamètre interne de 2 mm et une longueur de 20 cm. Les diamètres ont été choisis de manière à conserver le même nombre de Reynolds.

Les deux bras d'injections se rencontrent dans une chambre circulaire avec des jets d'entrée tangentiels qui induisent la formation d'un vortex favorisant d'autant plus le micromélange (figure I-11-c).

Le temps de mélange a été évalué, en utilisant la méthode de neutralisation d'un acide fort (H_2SO_4 à 0,021M) par une base forte (NaOH à 0,040M) en présence d'un indicateur coloré

(phénolphtaléine) [60-62]. Cette méthode permet de visualiser les processus de mélange à travers un T de mélange transparent conçu à cet égard, ce qui présente l'avantage de ne pas utiliser une sonde qui pourrait perturber l'écoulement. L'observation de la décoloration dans la jambe de sortie à une longueur (l) permet d'évaluer le temps du micromélange t_M par la relation suivante :

$$t_M = \frac{\pi d^2 l}{4 Q} \quad (\text{I-2})$$

avec t_M : temps de mélange (s) ;

d : diamètre de la canalisation (m) ;

l : distance de disparition de la coloration rose (m) ;

Q : débit dans le mélangeur ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Rivallin *et al.* [54, 57] ont réalisé des expériences pour une gamme de Reynolds $Re < 10000$, une relation empirique reliant directement le temps de micromélange au nombre de Reynolds a été proposée pour ce système :

$$t_M (s) = 10,9 - 6,92 \times 10^{-4} Re \quad (\text{I-3})$$

La valeur du temps de micromélange dans ce domaine de Reynolds (4500 à 10000) est de l'ordre de 4 à 8 millisecondes, ce qui est inférieur au temps caractéristique de la première hydrolyse de l'isopropoxyde de titane [34].

La reproductibilité des réactions est contrôlée grâce à une injection sous pression dont le déclenchement se fait à l'aide de 4 électrovannes, avec une vitesse de réponse inférieure à 5 millisecondes.

c) Section de croissance et de mesures cinétiques

Cette section est constituée d'une cuve en verre, où est recueillie la solution des fluides réactifs. Le suivi de la cinétique de nucléation-croissance des nanoparticules de TiO_2 est effectué par une sonde à fibres optiques, qui permet d'effectuer des mesures cinétiques in-situ (SLS et DLS) dans l'enceinte du réacteur, en évitant à la fois la contamination avec l'humidité de l'air et les fluctuations de température dans le cas de mesures classiques.

I.7.3 Mesures in-situ de DLS et SLS avec une sonde à fibres optiques

Rivallin *et al.* [54, 57] ont développé la sonde optique de mesure in-situ en s'appuyant sur les résultats de Brown *et al.* [63, 64], Rička *et al.* [65], Dhadwal *et al.* [66] et Gisler *et al.* [67]. La principale difficulté, est le positionnement des deux fibres, émettrice et réceptrice. Elles doivent être placées sur une même sonde et dans le même plan afin de permettre le croisement de leurs axes optiques.

Deux types de fibres optiques ont été utilisées : des fibres multimodes et des fibres monomodes. Les mesures par diffusion de la lumière ont été menées sur trois types de particules et deux solvants : des particules de latex de $2R = 100$ et 330 nm dans l'eau et des particules colloïdales de TiO_2 de $2R = 35$ nm dans l'isopropanol. Les résultats obtenus sont comparés aux mesures effectuées par la méthode classique.

A partir de ces essais, les fibres monomodes ont été retenues pour les mesures de cinétique car elles présentent un meilleur rapport signal/ bruit comparativement aux fibres multimodes.

I.7.4 Mesures cinétiques et fractalité

Rivallin et al. [54] ont démontré que le contrôle du micromélange des réactifs, de la température et de l'atmosphère (humidité) sont la clé d'une bonne reproductibilité. Cette approche a permis l'obtention d'une variation relative du temps d'induction de moins de 10 % ($\frac{\Delta t_{ind}}{t_{ind}} < 10\%$) alors qu'avec le mode opératoire classique de Soloviev, les écarts sont de 2 à 3 fois plus importants.

Cette démarche concerne l'étude de l'effet de la concentration des réactifs sur la croissance des nanoparticules, Rivallin et al. [54] a étudié les domaines de variations respectifs du taux d'hydrolyse et de la concentration du titane : 2,05 à 2,85 et 0,126 à 0,153 mol·l⁻¹. Il observe le même comportement des courbes d'induction, qui se caractérisent par une augmentation lente de l'intensité de la lumière diffusée puis d'une augmentation exponentielle au moment de l'induction. La même observation est réalisée pour le rayon des particules qui augmente lentement de 2 à 6 nm avant de croître rapidement à la fin de la même période. L'influence de la concentration en titane est également mise en évidence. En effet une augmentation de 20 % en concentration fait diminuer le temps d'induction d'un facteur 4. Rivallin et al. [54] confirme les résultats de Soloviev sur la nature fractale des particules qui possèdent donc une structure quasi en chaîne tout le long de l'induction ($D_f = 1,3$ à 20°C).

I.7.5 Modélisation de la cinétique de croissance

Rivallin et al. [54, 57] ont développé un modèle cinétique pour la croissance de sols nanométriques de TiO_2 à partir du système TTIP/eau, en utilisant la méthode des moments de l'équation du bilan de population, il propose une dépendance de l'intensité de la lumière diffusée avec le temps caractéristique de la réaction t_{LIM} . selon l'équation suivante :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\mu_2}{\mu_2(0)} = \frac{1}{1 - \frac{t}{t_{LIM}}} \quad (\text{I-4})$$

Ce modèle apporte une nouvelle définition du temps d'induction. En effet, celle donnée par Soloviev et al. [27] reste une définition basée sur l'apparition de la turbidité même si elle

correspond à une valeur mesurée ($I_{ind} = 5 \times I_0$). La nouvelle définition du temps d'induction $t_{ind} = t_{LIM}$ donnée par Rivallin présente un temps caractéristique lié aux taux d'agrégation observé pendant la croissance des particules. L'analyse des expériences montre que le t_{LIM} de Rivallin est proche mais non égal au t_{ind} de Soloviev. Ce temps est exprimé par la formule :

$$t_{LIM} = \frac{1}{21,6 C_{Ti}^6 (H-1.43)^5} \quad (I-5)$$

Avec t_{LIM} : temps d'induction

C_{Ti} : concentration de titane ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

H : taux d'hydrolyse

Le modèle développé par Rivallin et al. [54, 57] permet de représenter explicitement un paramètre important du processus, le temps d'induction t_{LIM} en fonction des concentrations des produits chimiques réactifs en solution. Toutefois, comme le montrent les expériences à température variable, il existe une relation entre la structure des agrégats et la température réactionnelle, ce que ne décrit pas le modèle. En effet, les hypothèses de départ prévoient un régime strictement limité par la réaction, en écartant l'effet du transfert par diffusion. Benmami et al. [55] ont étudié la cinétique d'hydrolyse-condensation du TTIP en considérant en plus de la limitation par la réaction, l'effet de la diffusion sur l'agglomération des sols. Cette approche a nécessité une résolution numérique de l'équation du bilan de population, en utilisant des expressions plus complexes du noyau d'agglomération.

I.8 Le dopage du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides [68]. Parmi les polymorphes du TiO_2 , l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement [69-71]. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultra-violets, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [72]. Actuellement, la lumière ultraviolette dans les procédés photocatalytiques est générée à partir de l'énergie électrique avec une efficacité de conversion généralement inférieure à 20% [73]. En outre, nous utilisons l'électricité générée par l'énergie de cette lumière pour la dégradation des polluants. L'utilisation efficace des photons dans l'ultra-violet n'excède pas les 5% [74-77].

Par conséquent, moins de 1% de l'énergie électrique est utilisée dans un système photocatalytique avec les UV. D'un point de vue énergétique ces rayonnements ne sont pas rentables et par souci d'économie ils doivent être remplacés par une énergie écologique, abondante, et gratuite, qui est l'énergie solaire (visible), qui reste la seule alternative pour rentabiliser le procédé photocatalytique; pour atteindre cet objectif une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs dans le visible s'impose.

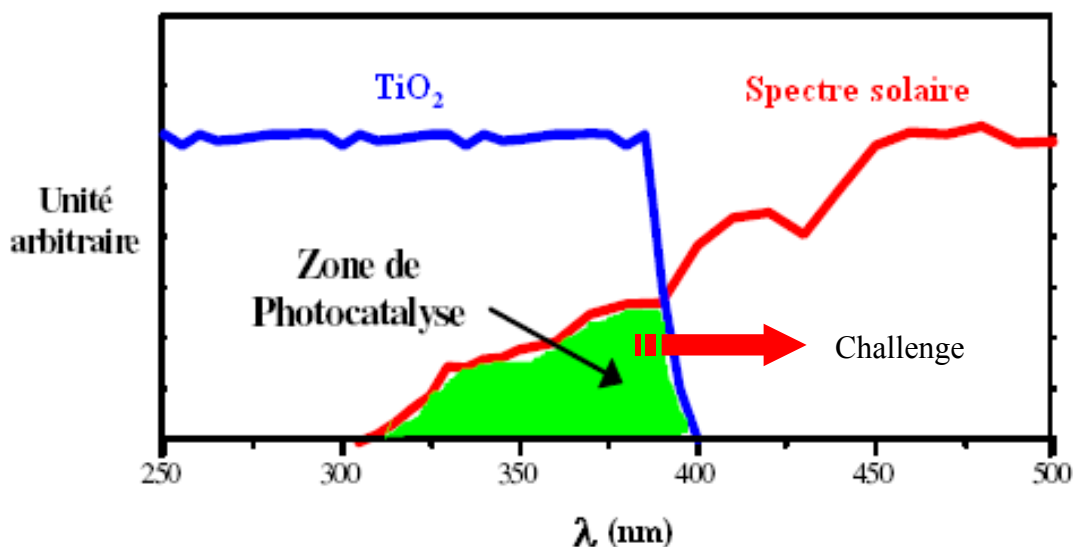


Figure I-12 : Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO_2 .

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela est possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO₂ vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » (figure I-12), en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi et al. [1] en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO₂.

A cet effet, deux approches principales ont été utilisées :

I.9 Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [78, 79] ; plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III) [80, 81], Zirconium [82], Cérium [83], Manganèse, Chrome et Cobalt [84], Tungstène [85], Argent [86]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite [87], mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaisons des charges (électrons et trous) [88].

I.10 Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [89] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [1], qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote ; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible; l'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage, comme le montre la figure I-13.

Les chercheurs en photocatalyse hétérogène considèrent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été notée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique du TiO₂ : Azote N-TiO₂ [90-95], carbone C-TiO₂ [1, 96-99], soufre S-TiO₂ [100-102], fluor [103], et du chlore [104].

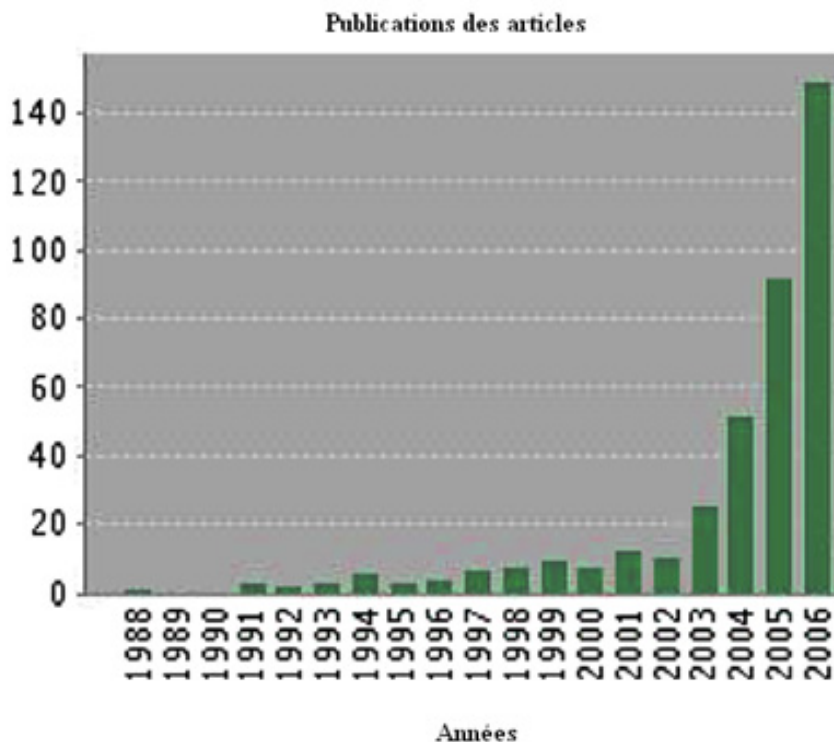


Figure I-13 : Nombre d'articles publiés sur $X\text{-TiO}_2$ dopé ($X = N, C, S, F$ [105])

I.11 Dopage du dioxyde de titane avec l'azote N

Asahi et al. [1] ont initialement défini trois conditions essentielles pour produire des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane actifs sous rayonnement visible :

- i) Le dopant doit produire un niveau énergétique dans la bande interdite, qui va absorber la lumière visible ;
- ii) Le minimum de la bande de conduction (BC) et l'état énergétique du TiO_2 dopé devraient être supérieur ou égal au potentiel d'oxydoréduction de l'eau H_2/H_2O , pour assurer la photo-réduction ;
- iii) L'état énergétique se formant dans la bande interdite, doit interagir suffisamment avec la bande énergétique du TiO_2 , afin qu'il puisse transférer les porteurs de charge photo-excités pendant leur durée de vie, en sites réactifs sur la surface du TiO_2 .

Selon le même auteur, le dopage cationique avec les métaux de transition est indésirable parce qu'il ne remplit pas les conditions (ii) et (iii), ils produisent des états énergétiques profonds localisés dans la sous-couche électronique d de la bande interdite du TiO_2 , ce qui conduit à une formation de centre de recombinaisons des électrons-trous (e^-/h^+). Les calculs réalisés par la méthode de densité des états (DOS) par Asahi et al. [1, 90] sur le dopage substitutionnel des sites de l'oxygène dans la phase anatase du TiO_2 avec différents anions non métalliques (C, N, F, P, et S), aboutissent au fait que l'azote est le dopant le plus efficace parmi les

éléments étudiés, la substitution de l'oxygène par l'azote contribue au rétrécissement de la bande interdite due au mélange de la sous couche électronique de l'azote N_{2p} avec celle de l'oxygène O_{2p} .

Différentes méthodes de dopage ont été utilisées pour produire ces nanomatériaux.

I.11.1 Différentes méthodes de dopage à l'azote

Yates et al. [106] ont groupé les méthodes de dopage du TiO_2 avec l'azote en trois classes principales :

I.11.2 Modification du TiO_2 existant par bombardement ionique

Asahi et al. [1] a préparé un film de $TiO_{2-x}N_x$ en réalisant un bombardement ionique du TiO_2 avec un mélange gazeux d'azote et d'argon (N_2/Ar), suivi d'un traitement thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$ dans un environnement d'azote (N_2). Il a ainsi obtenu un film jaunâtre qui absorbe la lumière à une longueur d'onde supérieure à 500 nm . Plusieurs auteurs rapportent l'utilisation de la même méthode [93, 107-110].

En plus de la formation de défauts dans la structure cristalline du TiO_2 , le bombardement ionique produit également une occlusion des atomes de N dans les emplacements interstitiels, réduisant par conséquent l'activité photocatalytique [111]. Le bombardement avec les ions d'argon Ar^+ conduit à une pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène avec la réduction suivante de Ti^{4+} à Ti^{3+} et Ti^{2+} [112], ce qui change radicalement la nature de l'échantillon.

I.11.3 Modification par imprégnation avec des produits chimiques en phase gazeuse

Sato et al. [89] avait noté que la calcination (400°C) de l'hydroxyde de titane ($Ti(OH)_4$) en présence de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou de l'ammoniac aqueux (NH_3) photo-sensibilise le TiO_2 une fois exposé à la lumière visible (434 nm) ; il a attribué cette photosensibilisation à la formation d'oxydes d'azote (NO_x) dans le matériau. Plusieurs travaux se basant sur la même approche ont été réalisés pour la modification du TiO_2 sous forme de poudres [92, 113-119], de films [120] et de mono-cristal [93].

I.11.4 Croissance du nanomatériau $TiO_{2-x}N_x$ en partant de précurseurs liquides ou gazeux

Plusieurs méthodes assurent la préparation de nanomatériaux de TiO_2 dopés à l'azote, en partant de précurseurs liquides : méthode glyco-thermal [121], méthode hydrothermal [122], méthode sol-gel [104, 105, 123-127]. D'autres précurseurs gazeux sont également utilisés notamment dans la méthode de pyrolyse à jet [128] et dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [106, 129].

Parmi toutes ces méthodes préalablement citées, la méthode sol-gel reste la plus simple et la moins onéreuse de toutes.

Indépendamment des procédures de préparation, il existe de nombreuses questions clés auxquelles il faut apporter des réponses pour mieux caractériser les propriétés et le comportement des nanomatériaux de TiO_2 dopés à l'azote (N- TiO_2)

I.12 Propriétés des N- TiO_2

I.12.1 Nature chimique

C'est une question de base qui concerne la nature chimique de l'espèce azotée incorporée dans les matériaux N- TiO_2 , sa localisation dans le solide et sa participation à l'activité photocatalytique. Différentes espèces chimiques ont été proposées comme les oxydes d'azote NO_x [89, 130-134], azote substitutionnel N [120, 135-137], et les NH_x [137]. Il est très important de savoir si les espèces sont essentiellement interstitielles ou substitutionnelles, parce que leurs comportements sont très différents, ce qui affectera en conséquence les propriétés du matériau. Il est aussi primordial de localiser dans l'espace l'espèce chimique : en surface, en couche interne ou bien répartie dans tout le volume, car cela influence considérablement sur sa réactivité et la chimie de surface, ce qui aura une incidence sur l'activité photocatalytique.

I.12.2 Structure électronique

Cela concerne la modification des structures des bandes interdites (band-gap) [1, 72, 138]. Plusieurs études ont été réalisées sur le caractère localisé ou délocalisé des états électroniques associés aux impuretés d'azote, mais il n'existe pas de consensus général établi. Cependant, certains auteurs soutiennent que la bande interdite intrinsèque du solide est réduite à cause du dopage-N [90, 139], et d'autres affirment l'existence d'états énergétiques localisés dans la bande interdite [92, 120, 130, 131].

Il existe une légère différence de l'effet du dopage N sur les polymorphes de TiO_2 ; dans l'anatase, le dopage N diminue le band gap, mais dans le rutile on assiste dans certains cas à une augmentation [137]. Ce qui est illustré dans la figure suivante :

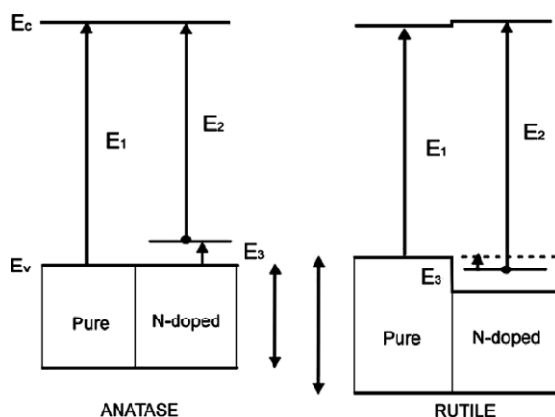
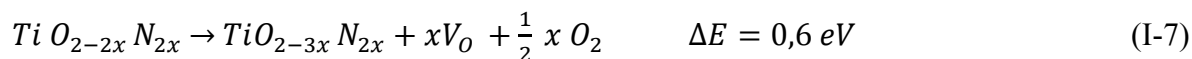


Figure I-14 : Schéma de la structure électronique du TiO_2 (anatase et rutile) pur et dopé à l'azote calculée par la méthode Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)[95]

I.12.3 Interaction entre impuretés N et vacances d'oxygène

Hashimoto et al. [140] ont montré que les vacances en oxygène dans le TiO_2 non dopé introduisent des défauts dans la bande interdite, situé à environ 0,8 eV au-dessous de la bande de conduction, ce qui est assigné à l'état énergétique 3d du Ti^{3+} , sur la base d'étude de résonance paramagnétique électronique (RPE) [141]. L'interaction entre ces vacances avec le dopant azoté est un aspect inattendu, les calculs de Di Valentin et al. [134] en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont montré une diminution sensible de l'énergie de formation des vacances en oxygène (V_O) en présence des atomes d'azote dans la maille anatase du TiO_2 , de 4,2 eV dans le TiO_2 pur à 0,6 eV dans le N- TiO_2 selon les réactions suivantes :



Cette diminution peut être attribuée à l'effet de compensation ; les électrons de la bande de conduction peuvent être transférés aux niveaux énergétiques vides des impuretés d'azote se trouvant au-dessous de la bande de valence, ce qui génère un gain considérable d'énergie. La diminution de l'énergie de formation de sites vacants en oxygène est due au dopage à l'azote, de récentes études avec la microscopie à effet tunnel (STM) [109] et la spectroscopie de photoélectrons ultra-violet (UPS) [142] supportent ces prévisions. Mais, une compréhension détaillée de la structure et des caractéristiques électroniques du complexe vacance-impureté manquent toujours.

I.13 Origines de l'absorbance du N-TiO₂ dans le visible

Depuis l'apparition du rapport d'Asahi et al. [1] sur le dopage anionique (C, N, F, P et S), les causes du redshift de l'absorbance du N-TiO₂ vers la lumière visible est au cœur du débat [92, 95, 113, 130], deux hypothèses principales sont avancées :

I.13.1 Rétrécissement du band-gap

La figure I-15 montre différents scénarios qui peuvent avoir lieu dans la bande interdite du TiO₂ suite au dopage anionique.

Les considérations théoriques de Di Valentin et al. [95, 134] suggèrent que pour l'azote substitutionnel dans l'anatase (N-TiO₂), l'activité sous rayonnement visible est issue des niveaux N_{2p} occupés, localisés au dessus de la bande de valence (~0,7eV) [134, 143-145], pour ce qui est de l'azote interstitiel, les états N_{2p} sont situés plus haut au dessus de la bande de valence[[146]]. Le dopage N du TiO₂ crée aussi des états localisés au dessous de la bande de conduction [143-147]. Une large bande spectrale est aperçue aux alentours de $410 < \lambda < 535$ nm (3,02-2,32 eV), elle est attribuée à un ensemble d'états énergétiques centrés à environ ~2,9 eV au-dessous du niveau énergétique inférieur de la bande de conduction [91, 147]. Ce qui implique probablement des centres colorés associés aux vacances en oxygène créées pendant le dopage.

La présence des états énergétiques localisés à coté de la bande de valence paraît être à l'origine de l'activité sous la lumière visible du TiO₂ dopé avec les anions [1, 92, 148, 149].

Di Valentin et al. [134] confortent ces résultats avec la mise en évidence d'espèces azotées paramagnétiques, en utilisant la méthode RPE, et les calculs DFT, qui montrent la présence de vacances d'oxygène qui s'accroît dans les matériaux dopés à l'azote N-TiO₂ [143], l'excitation de ces états énergétiques localisés jusqu'à la bande de conduction (figure I-15 b) mène à l'absorption de rayonnement visible de faible énergie.

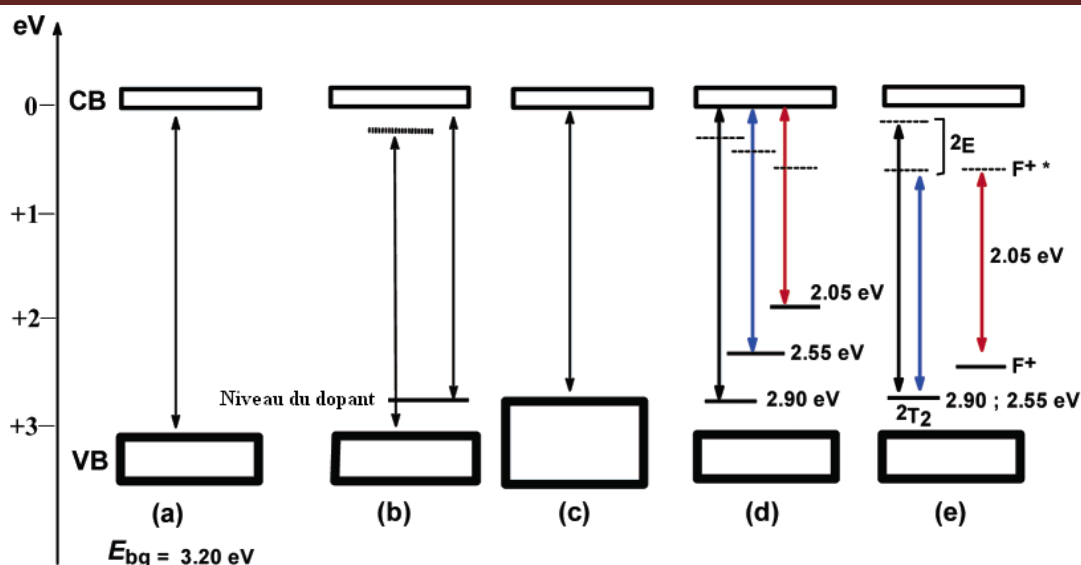


Figure I-15 : Différents scénarios de structure de la bande interdite du TiO_2 anatase, suite au dopage avec les non-métaux: (a) band gap de TiO_2 pur; (b) TiO_2 dopé avec un état énergétique localisé du dopant à côté de la BV et la BC; (c) rétrécissement de la bande interdite résultant de l'élargissement de la BV; (d) niveaux localisés de dopant et transitions électroniques vers la BC et (e) transitions électroniques des niveaux localisés à côté de la BV vers les états excités correspondant aux centres colorés Ti^{3+} et F^+ [72].

I.13.2 Formation de centres colorés

Contrairement à ceux qui affirment le rétrécissement de la bande interdite suite au dopage à l'azote [1, 130, 143, 150], Serpone et al. [72] argumentent qu'il ne s'agit pas d'un rétrécissement du band gap, mais ce sont les vacances en oxygène qui induisent l'absorbance du rayonnement visible, suite à la formation de centres colorés (e.g., F, F^+ et Ti^{3+}); d'autres travaux consolident cette hypothèse [91, 147]. Cependant, la présence de vacances en oxygène corrobore la photo-activité du TiO_2 dans le visible [151, 152] avec un effet plus évident dans le N- TiO_2 [152, 153], pour un certain nombre de vacances en oxygène, une bande étroite des états inoccupés s'est formée, ce qui se manifeste expérimentalement par une énergie de $\sim 2,5\text{eV}$ au dessus de la bande de valence [154, 155] ce qui peut être attribué à l'état inoccupé Ti^{3+} [146].

Les calculs (ab initio et DFT) de Umebayashi et al. [101, 102] sur le dopage au soufre montrent que le mélange des états énergétiques S 3p avec ceux de O 2p, dans la bande de valence, mène au rétrécissement de la bande interdite du fait de l'élargissement de la bande de valence (figure I-15c); cette approche est aussi proposée par Asahi et al. [1] pour le N- TiO_2 .

Il est important de reconnaître que dans tous les cas de dopage anionique, l'absorption développée par le TiO₂ dopé dans le visible est probablement le résultat de la formation de centres colorés, qui sont issus de la réduction du TiO₂ après différentes formes de traitements thermiques et de processus de photo-activation, comme il a été suggéré par Kuznetsov et Serpone [156].

Toutefois, si cette absorption dans le visible est due aux centres colorés (de type F et Ti³⁺), le phénomène de photoblanchiment (perte de la fluorescence d'une molécule) sera observé dans le système TiO₂/polymère [156], Emeline et al. [157] ont réalisé la même étude sur la photo-coloration du système N-TiO₂/polymère, et le photoblanchiment des centres colorés, l'irradiation à différentes longueurs d'ondes (de l'UV au proche Infrarouge) a été réalisée pour explorer la photo-activation des centres colorés suite à l'irradiation dans les bandes d'absorption à 2,90 eV (427nm), 2,55eV (486nm) et 2,05eV (604nm). Cette expérience devrait aboutir à deux types de changement de la photo-absorbance :

- i) Augmentation de l'absorbance
- ii) Diminution de l'absorbance

La diminution de l'absorbance est une manifestation expérimentale directe du phénomène du photoblanchiment du système TiO₂/polymère coloré, et peut montrer clairement la présence ou la disparition photo-induite des centres colorés dans ce système. Les résultats de cette étude confirme l'hypothèse de Kuznetsov et Serpone [156], l'absorption dans le visible des différents systèmes de TiO₂ est uniquement due à la présence de centres colorés, et non au rétrécissement de la bande interdite. Les résultats indiquent aussi, que le photoblanchiment du système coloré TiO₂/polymère est due à la fois, à l'absorption intrinsèque du TiO₂ (3,2 eV, anatase) et à l'absorption extrinsèque des centres colorés à des longueurs d'ondes correspondant à leurs bandes d'absorption dans la région du visible.

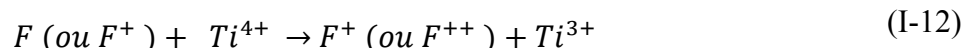
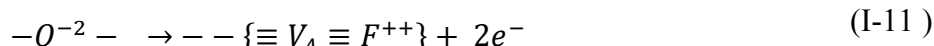
Le rétrécissement de la bande interdite des semi-conducteurs d'oxydes métalliques nécessite un lourd dopage cationique ou anionique, ce qui implique une grande concentration de dopant [144, 145]; il est incertain dans ce cas que le semi-conducteur garde son intégrité.

I.13.3 Nature des centres colorés

Après la perte d'atome d'oxygène par l'oxyde métallique, la paire d'électrons reste emprisonnée dans la vacance en oxygène V_o (réaction I-8) [72], cette dernière donnant naissance à un centre coloré F (réaction I-9). Le centre coloré positivement F⁺ est formé par l'association de la vacance en oxygène et d'un électron singulet (réaction I-10). Le déficit d'une paire d'électrons de la vacance en oxygène, connu aussi sous le nom de valence anionique V_A, est représenté par un centre coloré doublement chargé F⁺⁺ (réaction I-11).

Ainsi, les centres colorés associés avec les vacances en oxygène dans le TiO_2 sont F, F^+ et F^{++} [158, 159].

Les électrons laissés par les vacances en oxygène peuvent aussi interagir avec les cations Ti^{4+} voisins pour donner naissance au centre Ti^{3+} (réaction I-12)



Ce tableau énumère quelques attributions de bandes spectrales d'absorption, observées dans différents systèmes de TiO_2 analysés avec la méthode RPE.

Tableau I-6 : Bandes spectrales d'absorption des différents systèmes de TiO_2

Système	Bande optiques (eV)	Attributions	Références
TiO_2	2,81 ; 2,55	Vacance en oxygène	[158]
TiO_2 co-dopé avec N et F	> 2,25	(i) centres F et F^+ (ii) état énergétique d'origine inconnue (iii) état énergétique de l'atome d'azote	[68]
TiO_2 rutile	1,63	Centre F^+	[160]
	0,73	Centre F	
	2,88 ; 1,70	bande $3d^1$ de Ti^{3+}	[161]
TiO_2 anatase	2,30 ; 1,88	bande $3d^1$ de Ti^{3+}	[162]

I.13.4 Modèle théorique du N- TiO_2

Di Valentin et al. [134] en se basant sur la méthode de calcul DFT combinée avec des méthodes d'analyses expérimentales RPE et la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) ont étudié deux modèles capables d'expliquer les propriétés du N- TiO_2 observées expérimentalement, l'incorporation de l'azote dans la structure du TiO_2 (anatase) est la base de ces modèles (figure I-16):

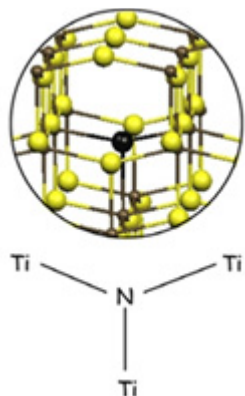
a) Modèle d'azote en substitution à l'oxygène (N_s)

L'azote est lié à trois atomes de titane et remplace l'atome de l'oxygène dans la maille du TiO_2 . Les longueurs de la liaison Ti-N sont 1,964 et 2,081 Å ; elles sont légèrement plus longues que la liaison Ti-O, 1,942 et 2,002 Å. L'azote est dans un état d'oxydation négatif.

b) Modèle azote en site interstitiel (N_i)

L'azote dans cette configuration est lié à un atome d'oxygène, il en résulte un état d'oxydation positif. L'espèce qui se forme NO ($d(N-O) = 1,36 \text{ \AA}$) interagit avec l'atome de titane par le biais de sa liaison π .

Azote en substitution à l'oxygène



Azote en site interstitiel

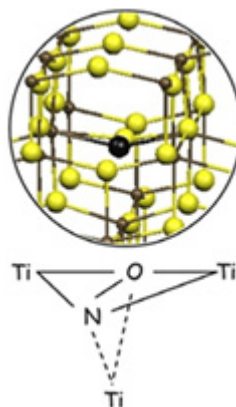
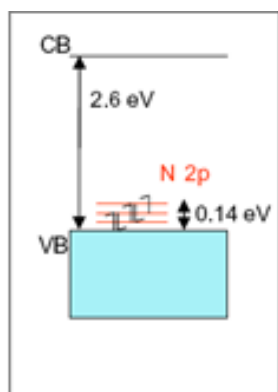
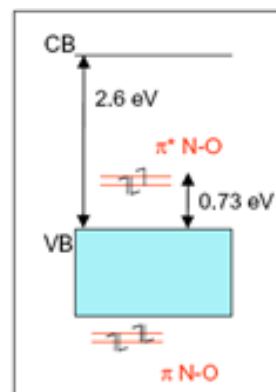


Figure I-16 : Modèle structural de l'azote en substitution à l'oxygène et interstitiel dans la phase anatase du TiO_2 [134].

Les deux sortes d'azote N_i et N_s induisent la formation d'états énergétiques localisés dans le band gap comme le montre la figure I-17 :



Azote en substitution de l'oxygène



Azote en site interstitiel

Figure I-17 : Structure électronique calculée par la méthode de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) pour les modèles N_s et N_i de l'azote dans le TiO_2 [134].

En considérant la grande variété des procédés de dopage à l'azote, Asahi et al. [163] ont utilisé la méthode « first-principles calculations » pour étudier en détail la formation de

plusieurs complexes azotés (N-complexes) introduits dans la maille cristalline du TiO_2 ; incluant N, NO et NO_2 , respectivement dans des emplacements interstitiels et en substitution. Les résultats de ces calculs comprennent, la géométrie, la densité des états et les niveaux énergétiques, qu'ils ont ensuite comparé avec des mesures XPS de l'énergie de liaisons de l'azote N 1s de différents échantillons N- TiO_2 préparés avec différentes méthodes. Les mesures expérimentales montrent un très bon agrément avec les résultats de calcul, l'azote en substitution à l'oxygène est très stable dans les conditions de processus réducteur. La formation des complexes NO_x nécessite un milieu riche en oxygène. La figure I-18, montre les différents modèles proposés pour la variété des complexes azotés susceptibles de se former durant le dopage à l'azote :

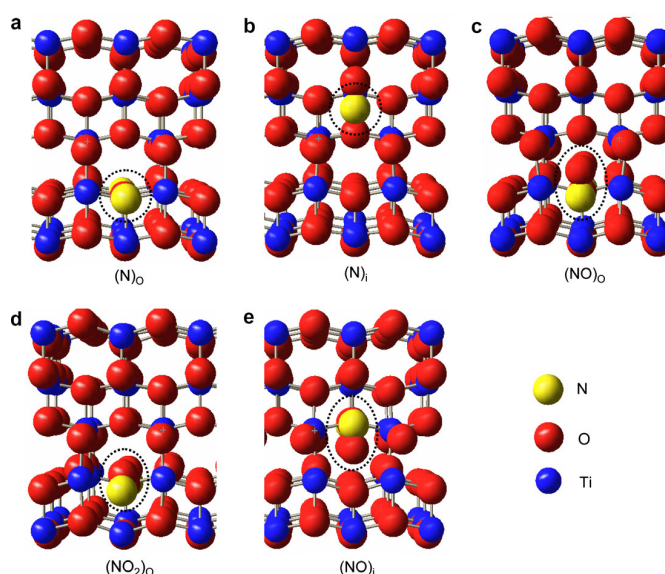


Figure I-18 : Schémas des modèles N- TiO_2 (a) N en substitution à l'oxygène, (b) N interstitiel, (c) NO en substitution, (d) NO_2 en substitution, et (e) NO interstitiel [163] .

I.14 Effets du dopage N sur l'activité photocatalytique dans le visible

La majeure partie des études effectuées, agréent le fait que l'ajout de l'azote pour le TiO_2 génère une activité photocatalytique dans le visible [68, 105, 114, 115, 121, 122, 152, 164, 165] (annexe I), mais des observations contraires ont été également rapportées [138]. Par exemple, l'élaboration par Yate et al. [106] de films de N- TiO_2 par méthode CVD, a montré que les dépôts ne présentent aucune activité photocatalytique apparente dans le visible; ils ont constaté aussi, la diminution de celle-ci dans l'UV, malgré la présence d'azote en substitution.

Il est clair que l'introduction de l'azote dans la maille cristalline du TiO_2 contribue à l'activation de ce dernier sous rayonnement visible, le contrôle de la méthode de dopage est un paramètre crucial pour optimiser les performances photocatalytiques, en terme de nombre et de type de défauts présents dans le photocatalyseur.

I.15 Conclusion

Cette synthèse bibliographique est un éventail de données sur le procédé de synthèse de matériaux par voie sol-gel pour des applications en photocatalyse hétérogène sous rayonnement visible.

L'approche « bottom-up » de la méthode sol-gel permet d'élaborer des matériaux à partir des clusters et nanoparticules « building-blocks » de tailles contrôlées. L'application de cette démarche à la synthèse des matériaux dopés à l'azote (N-TiO_2) en utilisant le réacteur à micromélange rapide permettrait de résoudre les problèmes liés à l'homogénéité de répartition de dopant dans le volume du photocatalyseur et au contrôle de la distribution de taille des nanoparticules.

Pour arriver à cette fin, l'étude et la compréhension de la cinétique de nucléation-croissance des nanoparticules dopées à l'azote est une étape incontournable. La maîtrise de la méthode de dopage, de la localisation et de la quantité du dopant incorporé est primordiale pour l'avènement d'une nouvelle génération de photocatalyseur actif sous lumière visible.

Nomenclature
Notations

C_{Ti}	Concentration initiale en titane (M)
C_{H_2O}	Concentration initiale en eau (M)
DLS	Méthode de diffusion de la lumière dynamique
DLA	Diffusion Limited Aggregation
D_f	Dimension fractale
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
d	Diamètre de la canalisation (m)
E_g	Energie de la bande interdite (eV)
E_a	Energie d'activation ($kJ \cdot mol^{-1}$)
h_0	Taux de condensation
H	Taux d'hydrolyse
I_{ind}	Intensité de la lumière au temps d'induction (Hz)
I_0	Intensité de la lumière initiale (Hz)
I	Intensité de la lumière (Hz)
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$).
m	Masse (kg)
N_i	Azote interstitiel
N_s	Azote en substitution à l'oxygène.
Q	Débit dans le mélangeur ($m^3 \cdot s^{-1}$).
R	Rayon des nanoparticules (m)
RLA	Reaction Limited Aggregation
Re	Nombre de Reynolds du mélange
R_h	Rayon hydrodynamique des particules (m)
SLS	Méthode de diffusion de la lumière statique
T	Température absolue (K)
t_{ind}	Temps d'induction (s)
t_M	Temps de mélange (s)

Symboles grecs

η	<i>Viscosité dynamique (Pa.s)</i>
μ_i	<i>Moment d'ordre i</i>
δ^+	<i>Charge partielle de l'atome métallique M</i>
λ	<i>Longueur d'onde (nm)</i>

Chapitre II

Dispositif expérimental & méthodes de caractérisation

Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation

II.1 Réacteur sol-gel à micromélange rapide

On utilise le réacteur de précipitation sol-gel développé par Rivallin et al. [54, 57]. La figure II-1 présente son schéma complet.

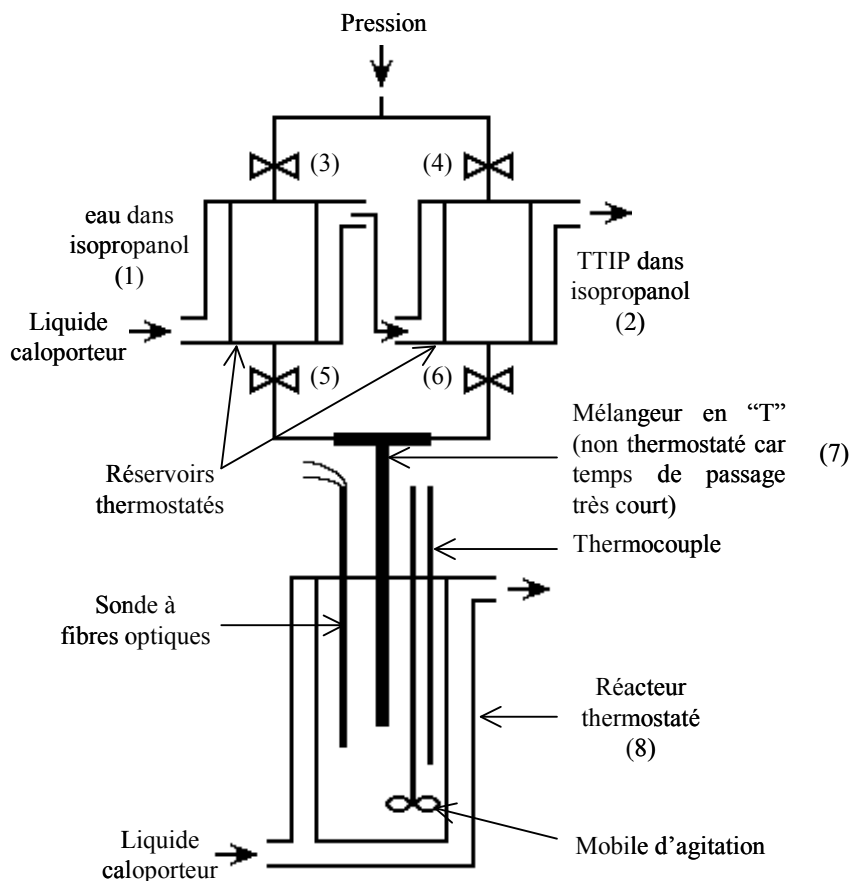


Figure II-1: Réacteur de précipitation sol-gel

Les deux solutions d'eau et de TTIP dans l'isopropanol sont préparées dans une boîte à gants dont l'atmosphère est séchée par du P_2O_5 . Les spécifications des produits chimiques utilisés sont comme suit :

Tableau II-1: Spécification des produits chimiques utilisés

Produits		Propriétés
Eau	H_2O	Distillée et filtrée ($0.1\mu m$)
TTIP	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Pureté > 98 % (Acros Organics)
Isopropanol	C_3H_8O	Pureté > 99,5% (Acros Organics)
Pentoxyde de phosphore	P_2O_5	Poudre (O 56%, P 43%) (Acros Organics)
Hydroxyurée (dopant)	$CH_4N_2O_2$	Pureté > 98 % (Cristaux blancs) (Acros Organics)

Ces solutions sont transférées à l'aide de deux seringues en verre dans les réservoirs en inox à double paroi (1) et (2), maintenues à la température de consigne à l'aide d'un cryostat (HAAKE, DC10k15) utilisant l'eau comme liquide caloporteur. Le remplissage des réservoirs à l'aide des seringues se fait à contre-courant d'un flux d'azote U, afin d'éviter toute contamination par l'humidité.

Le réacteur thermostaté (8) est alimenté avec une ouverture rapide (~ 5 ms) et simultanée des 4 électrovannes (3-6). Les solutions contenues dans les réservoirs sont poussées à travers le mélangeur en T (7) à l'aide d'une pression d'azote U variant de 0,5 à 8 bars. Celui-ci est en verre à double paroi cylindrique à fond plat d'un diamètre interne de 55 mm, d'un volume total de 250 ml, et d'un volume réactionnel de 100 ml.

Le débit d'injection des réactifs à travers le T de mélange a été choisi de telle sorte à permettre un temps de micromélange compris entre 2 et 5 millisecondes. Ce dispositif permet d'obtenir une solution dans un état de mélange avancé et reproductible dans l'enceinte du réacteur. Celle-ci est maintenue à température constante égale à la température de consigne (qui peut varier de -5 à 45°C).

Le réacteur (8) est équipé d'un agitateur de type hélice marine en inox dotée de trois pales d'un diamètre de 25 mm. La position légèrement excentrée évite la formation de vortex et permet donc d'homogénéiser la solution sans avoir recours à l'utilisation de contre-pales ce qui encombrerait la cuve et gênerait le nettoyage. L'utilisation d'une agitation permet d'étudier les cinétiques réactionnelles dans des conditions qui se rapprochent des fonctionnements en continu, généralement employés dans l'industrie. Toutefois, nous n'avons utilisé cette agitation que pour le dopage à l'azote des nanoparticules de TiO_2 . La cuve est équipée également d'une sonde à fibres optiques qui permet de réaliser in-situ les mesures cinétiques par diffusion de la lumière. Il est important de noter que la sonde permet des mesures à l'intérieur de réacteurs à parois opaques. Par ailleurs, grâce à un faible volume d'observation ($\sim 10^{-3}$ mm³), celle-ci repousse les limites de la mesure liées au problème de diffusion multiple.

La difficulté de mise en place des fibres sur la sonde dans le même plan pour assurer le croisement des axes optiques (90°) ainsi que leur fragilité nous ont conduits à améliorer l'ergonomie de son emplacement dans le réacteur, afin de prolonger sa longévité.

II.2 Suivi de la cinétique de nucléation-croissance par diffusion de la lumière

Le suivi de l'évolution des sols nanométriques est réalisé avec la technique de diffusion de la lumière « non destructrice», elle permet d'effectuer des mesures rapides sans pour autant perturber le milieu réactionnel. Le couplage de cette méthode à la sonde à fibres optiques est une solution bien adaptée au suivi des cinétiques de formation des sols pendant la période d'induction du processus d'hydrolyse-condensation du TTIP. Elle permet d'apprécier la taille de particules dans le domaine de tailles nanométriques (à partir de 1 nm de diamètre).

II.2.1 Principe des mesures par diffusion de la lumière

La figure II-2 représente la géométrie des mesures par diffusion de la lumière. La condition de validité des mesures de la taille des particules par diffusion de la lumière est que la longueur d'onde λ de la lumière incidente vérifie la condition Rayleigh ($R \ll \lambda$), ce qui amène à la relation suivante:

$$\frac{2\pi nR}{\lambda} \ll 1 \quad (\text{II-1})$$

Avec R: rayon des particules

n : indice de réfraction des particules.

Nous distinguons deux types de mesures :

- i) La diffusion statique de la lumière (*Static Light Scattering, SLS*) qui est la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par les particules.
- ii) La diffusion dynamique de la lumière (*Dynamic light Scattering, DLS*) qui est la mesure du rayon hydrodynamique moyen des particules.

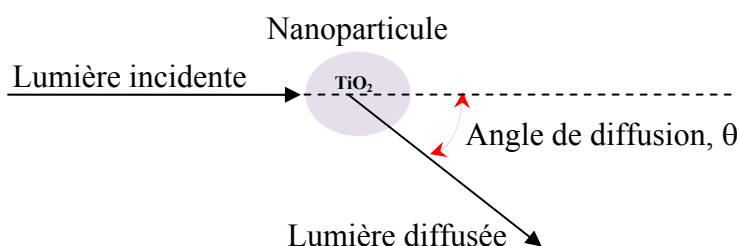


Figure II-2 : Principe des mesures par diffusion de la lumière

II.2.2 Intensité de la lumière diffusée par une particule (SLS)

Dans la situation considérée par Rayleigh, l'intensité diffusée est donnée par la relation de Van de Hulst [166]:

$$I(\theta) = I_0 \frac{9\pi^2 n_0^4}{\lambda^4} \frac{V^2}{r^2} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right) \frac{1+\cos^2(\theta)}{2} \quad (\text{II-2})$$

Où θ est l'angle de diffusion, I_0 est l'intensité de la lumière incidente, n_0 est l'indice de réfraction du milieu, V est le volume de la particule, r est la distance entre la particule et le point d'observation et $m = n/n_0$ est l'indice de réfraction relatif.

On notera les particularités de la diffusion dite de Rayleigh :

i) $I \propto \frac{1}{\lambda^4}$ (II-3)

ii) Les intensités diffusées, en avant ($\theta = 180^\circ$) et en arrière ($\theta = 0^\circ$) sont les mêmes, l'indicatrice de diffusion est symétrique, $I(\theta) = I(\pi - \theta)$ et ne dépend pas de R .

iii) $I \propto V^2$ (II-4)

La proportionnalité de l'intensité diffusée par rapport au volume de la particule s'explique comme suit : nous supposons que la particule consiste en N molécules identiques et que l'amplitude du champ électrique diffusé par une molécule est égale à E . Comme la taille des particules est supposée petite par rapport à la longueur d'onde, les ondes diffusées par toutes les molécules sont en phase. Dans ce cas le champ électrique total diffusé E_S est égal à la somme des champs électriques diffusés par chaque molécule ($E_S = N \cdot E$). L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I \propto E_S^2 = N^2 \cdot E^2 \propto N^2 \quad (\text{II-5})$$

En partant de l'hypothèse que la densité des particules est identique en tout point, le volume V de la particule est proportionnel à N , comme le montre la relation II-4.

Dans le domaine de Rayleigh la forme des particules n'a pas d'importance, elle peut être soit elliptique ou ramifiée (particules fractales), l'essentiel est de vérifier la relation II-1. Pour une particule sphérique dense et homogène de rayon R , on obtient :

$$I \propto R^6 \quad (\text{II-6})$$

Pour une seule particule de masse m et de dimension fractale D_f nous avons $m \propto R^{D_f}$ [56] (cf. chapitre I, paragraphe I-7-1), nous obtenons :

$$I \propto R^{2 D_f} \quad (\text{II-7})$$

Comme l'indicatrice de diffusion de Rayleigh ne dépend pas de R , nous ne pouvons pas mesurer la taille des particules directement à partir de l'intensité diffusée. Cependant, la détermination de la taille des particules passe par l'analyse de l'élargissement du spectre de la lumière diffusée en utilisant la technique DLS.

II.2.3 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La technique DLS est basée sur l'effet Doppler. En effet, si les particules se trouvent en mouvement brownien, le spectre de la lumière diffusée par celles-ci s'élargit par effet Doppler.

Les particules présentes dans le volume de diffusion, qui se rapprochent du point d'observation diffusent la lumière avec $\lambda' < \lambda$, et au contraire, celles qui s'en éloignent, diffusent la lumière à une longueur d'onde $\lambda'' > \lambda$.

La diffusion sur l'ensemble des particules en mouvement brownien résulte en l'élargissement continu du spectre diffusé. Cet élargissement est proportionnel au coefficient de diffusion des particules dans le volume d'observation. La figure II-3 présente l'élargissement du spectre de la lumière diffusée par effet Doppler.

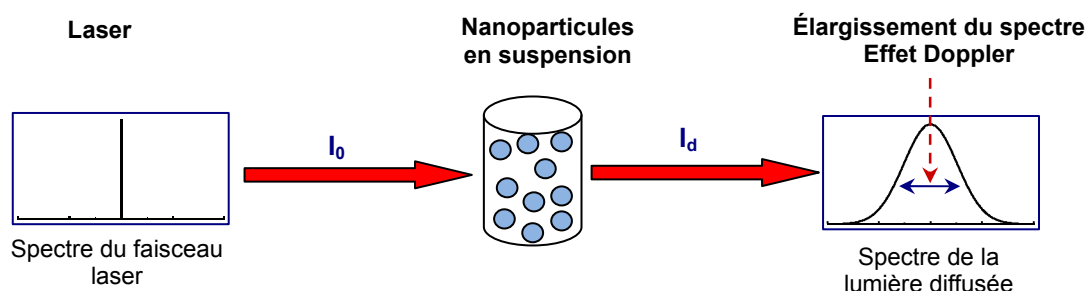


Figure II-3 : Élargissement du spectre par effet Doppler.

Le coefficient de diffusion D des particules est déterminé à partir de l'élargissement du spectre diffusé.

En milieu stagnant sans mouvement convectif, le coefficient de diffusion D pour les particules sphériques est lié au rayon par la relation de Stokes-Einstein [167, 168] :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (\text{II-8})$$

Avec : η viscosité dynamique du milieu (Pa.s), T est la température (K) et $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ (J.molécule⁻¹.K⁻¹) la constante de Boltzmann.

L'élargissement du spectre est donc directement lié à la taille des particules et peut être utilisé pour sa mesure.

Considérons donc la relation entre le coefficient de diffusion des particules et la forme du spectre diffusé. Les valeurs liées à ce dernier [169] sont définies par :

i) Fonction d'auto-corrélation (ACF) du champ électrique E :

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E_D^*(t) \cdot E_D(t + \tau) \rangle \quad (\text{II-9})$$

où $\langle \quad \rangle$ indique une valeur moyenne sur l'ensemble ; τ est le temps de corrélation.

ii) Intensité spectrale $I(\omega)$ reliée à $G^{(1)}$ par la relation :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty G^{(1)}(\tau) \cdot e^{i\omega\tau} \cdot d\tau \quad (\text{II-10})$$

iii) Fonction d'auto-corrélation de l'intensité :

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_D(t) \cdot I_D(t + \tau) \rangle \quad (\text{II-11})$$

avec $I = |E|^2$

Les fonctions normalisées $g^{(1)}$ et $g^{(2)}$ sont définies par :

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{G^{(1)}(\tau)}{G^{(1)}(0)} \text{ et } g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{G^{(2)}(0)} \quad (\text{II-12})$$

La fonction d'auto-corrélation du champ électrique diffusé par les particules en mouvement brownien, avec le coefficient de diffusion D est donnée par la relation suivante [170] :

$$g(\tau)^{(1)} \propto \exp(-Dq^2\tau - i\omega_0\tau) \quad (\text{II-13})$$

où : ω_0 est la fréquence angulaire de la lumière incidente ($\omega_0 = \frac{2\pi}{\nu}$ où ν est la fréquence) et

$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ est le transfert de vecteur d'onde de la diffusion.

A l'aide de la fonction de l'intensité spectrale $I(\omega)$ (équation II-10), il a été prouvé que l'intensité spectrale a la forme d'une lorentzienne de demi-largeur $\Gamma = Dq^2$:

$$I(\omega) \propto \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{II-14})$$

Expérimentalement, lors des mesures de la DLS, on détermine la fonction d'auto-corrélation d'intensité de la lumière diffusée $g^{(2)}$ (méthode homodyne). Lorsqu'on est dans le cas où on a beaucoup de particules dans le volume de diffusion, la lumière suit une statistique gaussienne et $g^{(1)}$ et $g^{(2)}$ sont liés par la relation de Ziggert et al. [171]

$$g^{(2)}(\tau) = |g^{(1)}(\tau)|^2 + 1 \quad (\text{II-15})$$

Ainsi, à partir de la relation II-13 on obtient pour $g^{(2)}$:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-2\Gamma\tau} \quad (\text{II-16})$$

Cependant, en mesurant la fonction $g^{(2)}$, on détermine le coefficient de diffusion D et à l'aide de la relation de Stokes-Einstein II-8 on remonte au rayon des particules,

Expérimentalement, on mesure la fonction suivante :

$$\tilde{G}^{(2)}(\tau) = A + Be^{-2\Gamma\tau} \quad (\text{II-17})$$

Les constantes dépendent de la cohérence spatiale de la lumière et du temps d'accumulation de l'ACF. On notera par la suite, pour plus de simplicité, G au lieu $\tilde{G}^{(2)}$.

Dans une mesure d'optique classique, on mesure G dans le régime de photocomptage. La lumière diffusée est enregistrée par le photomultiplicateur comme une série d'impulsions correspondant aux photons. Le nombre de photons $n(t)$ entre t et $(t + dt)$ est lié à l'intensité diffusée $I(t) dt$. En utilisant le fait que dans le processus gaussien, le moyennage temporel est égal au moyennage sur l'ensemble; on obtient alors :

$$G(\tau) \propto \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{T} \int_0^T n(t) \cdot n(t + \tau) \cdot dt \right) \quad (\text{II-18})$$

où T est le temps d'accumulation (expérimentalement il a une valeur finie). La précision des mesures de G augmente donc avec l'augmentation de T.

Pour pouvoir extraire A, B, et D de la fonction d'auto-corrélation on utilise une optimisation par moindres carrées à l'aide du solveur d'Excel.

II.2.4 Dispositif expérimental de mesure

Le schéma synoptique de l'installation de mesure de la diffusion de la lumière est représenté dans la figure II-4. Le dispositif se compose de trois parties principales :

I. Source laser :

Le laser utilisé est de type He-Ne de Spectra-Physics (20 mW, $\lambda = 632,8$ nm)

II. Dispositif optique :

Il se compose de la lentille et des deux fibres optiques (émettrice et réceptrice); dans le cas des mesures classiques, cette partie peut contenir plusieurs lentilles et diaphragmes.

III. Partie d'acquisition

Elle comprend un photomultiplicateur, un amplificateur, un discriminateur, un corrélateur digital et un ordinateur pour l'enregistrement et les traitements de données.

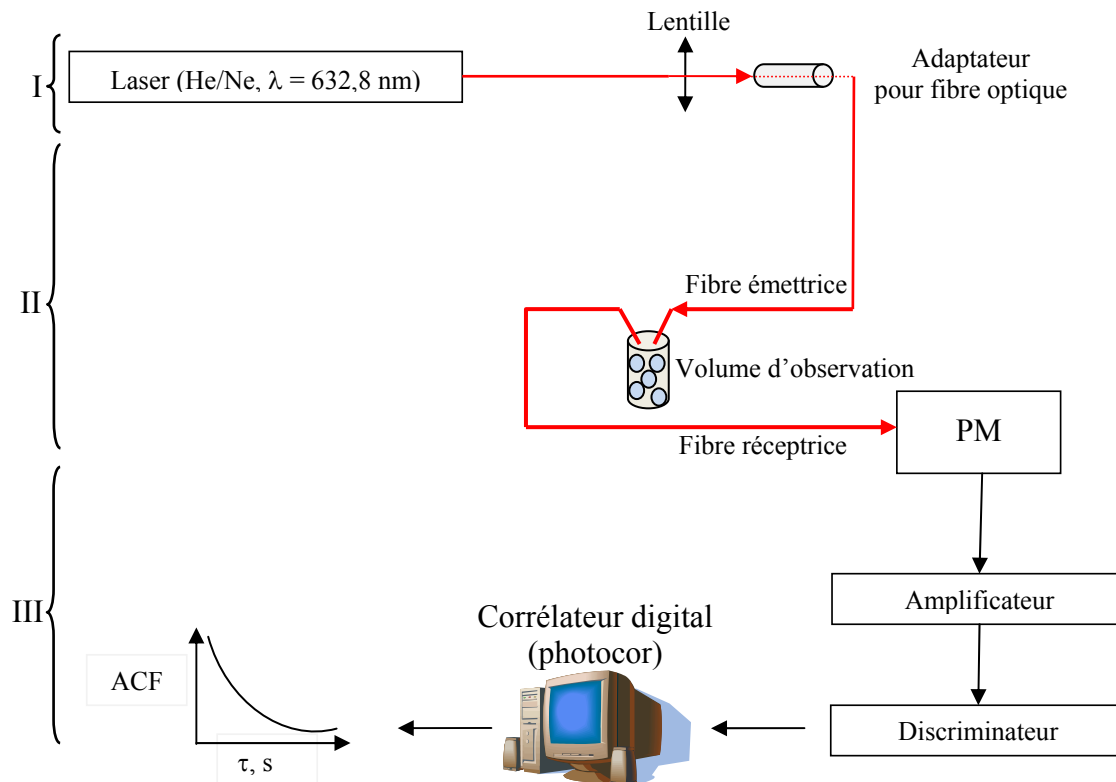


Figure II-4 : Montage expérimental de mesure de la diffusion de la lumière par fibres optiques.

Deux méthodes de mesures sont donc possibles en fonction du dispositif optique :

i) La méthode classique

Lors de l'utilisation de cette méthode de mesure, le faisceau laser est focalisé avec une lentille sur la cellule optique qui contient l'échantillon, ensuite la lumière diffusée à 90° par l'échantillon est focalisée par une autre lentille sur le diaphragme du photomultiplicateur (PM). L'ensemble PM, amplificateur, discriminateur et corrélateur digital (photocor, 16 bits, 255 canaux) permet de transformer le signal mesuré en ACF.

Cette configuration n'est pas utilisée pour le suivi de la cinétique de croissance des nanoparticules dans le réacteur sol-gel, car il ne possède pas de parois optiques adéquates. En plus, un prélèvement ne permet pas le contrôle de la température, de l'humidité et de

l'homogénéité du système. Pour ces raisons Rivallin [54, 57] a développé une sonde à fibres optiques qui permet la mesure.

ii) La méthode avec fibres optiques

La sonde optique permet de remplacer tout le système de lentilles par deux fibres optiques monomodes (SMC- A630B, SEDI), ce qui permet de réaliser des mesures in-situ au niveau du réacteur dès les premiers moments du mélange des réactifs.

Les deux fibres optiques monomodes sont fixées dans le même plan sur un support cylindrique. Les deux extrémités des fibres sont positionnées avec un angle de 90° , le croisement des axes optiques des deux fibres forme un volume d'observation (V_{obs}) (figure II-5 c), le positionnement manuel des fibres ne permettant pas l'obtention de l'angle souhaité avec précision. Afin de connaître l'angle obtenu, la sonde est étalonnée par comparaison avec la méthode classique sur la base de mesures réalisées sur des particules de latex calibrées de 50 nm.

La sonde ainsi préparée (figure II-5 a et b) permet la mesure de l'intensité et de la taille des particules à l'intérieur même du réacteur sans perturber le milieu réactionnel.

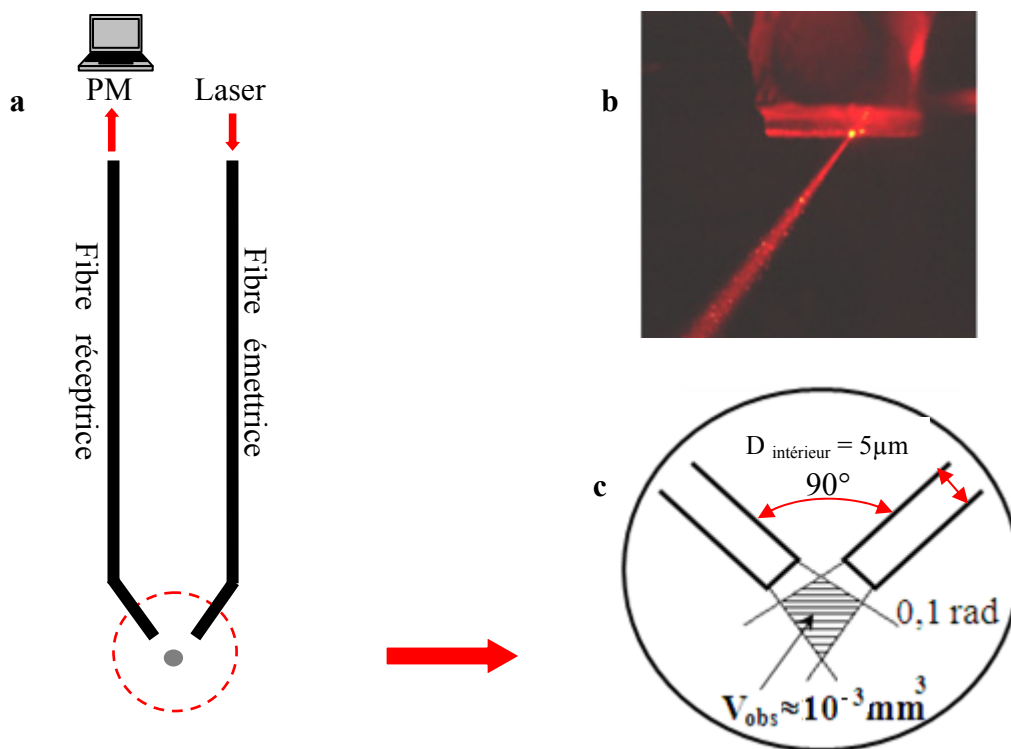


Figure II-5 : Schéma de la sonde à fibres optiques : a) positionnement des fibres optiques sur la sonde, b) photo de la sonde optique et c) alignement des fibres optiques lors de la mesure DLS.

Un autre avantage de la sonde est de pouvoir effectuer des observations dans des volumes très petits ($V_{\text{obs}} \sim 10^{-3} \text{ mm}^3$) et donc de repousser les limites de la diffusion multiple rencontrée dans des systèmes concentrés.

Pratiquement le faisceau laser est focalisé dans la fibre émettrice grâce à un adaptateur pour fibre optique (Newport, objectif : M - 5x ; 0,10) avec une efficacité de couplage de 20%.

Plusieurs travaux [63-67] ont montré l'avantage de l'utilisation de cette sonde optique à la place d'une configuration classique.

II.2.5 Exploitation des données obtenues par la technique de diffusion de la lumière

A partir d'une seule mesure effectuée nous pouvons obtenir les informations principales suivantes :

- i) l'intensité de la lumière diffusée (I) par l'ensemble des particules
- ii) le rayon hydrodynamique moyen (R).

La structure des particules (D_f) est déterminée en exploitant les données de I et R.

II.2.5.1 Intensité de la lumière diffusée par les particules (SLS)

L'intensité de la lumière mesurée dans les conditions de Rayleigh est la somme de toutes les intensités diffusées par chaque particule présente dans le volume de suspension étudiée. L'intensité diffusée est corrélée au moment d'ordre deux μ_2 de la densité de population $F(m)$. En effet, si on considère $F(m) dm$ le nombre de particule par unité de volume dont la masse est comprise entre m et $(m+dm)$, alors l'intensité de la lumière diffusée par la suspension est :

$$I \propto \int_{m_0}^{+\infty} m^2 F(m) dm = \mu_2 \quad (\text{II-19})$$

L'équation (II-19) nous permet donc de relier l'intensité mesurée au moment d'ordre 2.

II.2.5.2 Rayon hydrodynamique des particules (DLS)

La figure II-6 présente un exemple de la fonction d'auto-corrélation mesurée pendant une expérience de DLS. Le traitement de cette courbe à l'aide de l'équation II-17 ($G(\tau) = A + B e^{-2\Gamma\tau}$), en utilisant la méthode des moindres carrés, permet de déterminer les coefficients A, B et D, D étant le coefficient de diffusion. A l'aide de D et de la loi de Stokes-Einstein (équation II-8), nous obtenons le rayon moyen des particules. Nous avons utilisé pour l'exemple donné dans la figure II-6 une suspension de latex polystyrène calibrée d'un rayon $R = 50 \text{ nm}$ avec pour paramètres, un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$, un indice de réfraction de l'eau à 20°C , $n_0 = 1,33$ et une longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

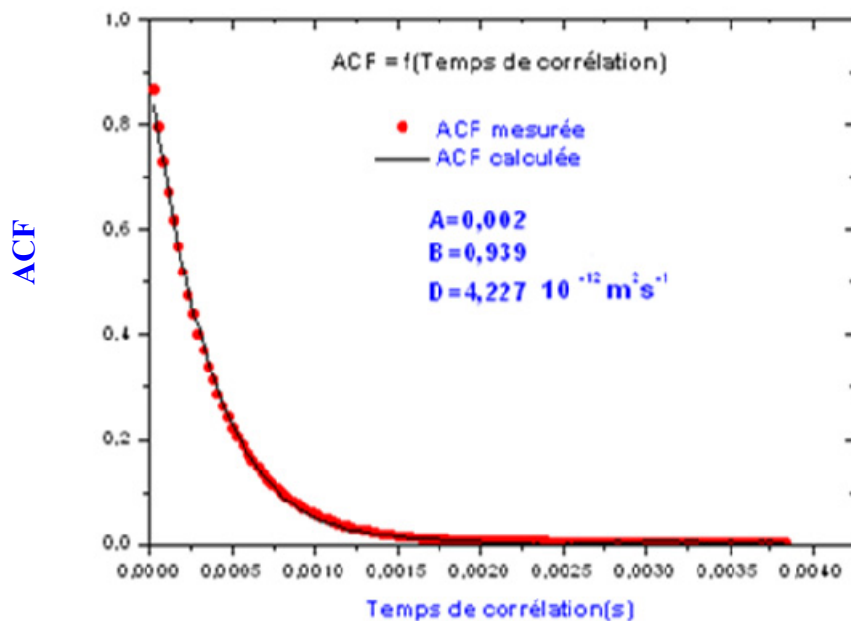


Figure II-6 : Fonction d'autocorrélation de la lumière diffusée par une suspension aqueuse de billes de latex-polystyrène ($R = 50 \text{ nm}$) à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ($\eta_{\text{eau}} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

Dans ces conditions le coefficient de diffusion donné par l'ajustement de la fonction ACF est $D = 4,22 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, la valeur du rayon des particules de latex en suspension calculée par la relation II-8 est $R = 50 \pm 1 \text{ nm}$; ce résultat est en accord avec la fiche technique du fournisseur.

II.2.5.3 Dimension fractale des particules

A partir de deux mesures SLS et DLS on pouvait obtenir une information sur la fractalité et la structure des particules pendant le temps d'induction [27, 54]. Dès les premiers instants d'hydrolyse-condensation du TTIP, la totalité de la masse du titane sous trouve sous forme de sol ($M = \text{const.}$) [27]. Dès lors, la croissance ne se fait que par agrégation.

En considérant également que l'intensité de la lumière diffusée I (SLS) par une particule est proportionnelle à la masse de la particule au carré et en supposant que le système n'est constitué que de particules identiques de masse m et de rayon R , le nombre de particules par unité de volume est $N_i = \frac{M}{m}$. L'intensité totale de la lumière diffusée (I) par l'ensemble des particules en suspension est alors :

$$I \propto N_i \propto \frac{M}{m} m^2 = Mm \propto m \quad (\text{II-20})$$

Une particule fractale de masse m et de dimension fractale D_f présente un rayon hydrodynamique R tel que $m \propto R^{D_f}$ [56]. Il vient alors :

$$I \propto R^{2D_f} \quad (\text{II-21})$$

Les mesures obtenues par SLS et DLS permettent donc de calculer la dimension fractale à partir de la régression linéaire de la fonction ($\ln(I) = f(\ln(R))$) La dimension fractale est la pente de la droite de cette représentation graphique.

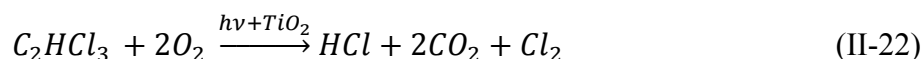
II.3 Tests photocatalytiques

II.3.1 Polluant modèle

Les tests photocatalytiques ont été réalisés sur la dégradation d'un polluant modèle qui fait partie des composés organiques volatils (COVs) : le trichloréthylène (TCE) (C_2HCl_3) (Acros Organics).

Les COVs sont parmi les produits les plus toxiques et certains comme le benzène, l'acétylaldéhyde ou le TCE ont un effet cancérigène et mutagène avéré [172]. L'exemple dramatique est celui du petit village Shannon au Canada (Québec), où la pollution de la nappe phréatique par le TCE a été mise au jour en 2000, la population de ce village souffre d'un taux de cancer cinq fois supérieur à la moyenne nationale. De plus, le TCE est un produit présent dans les rejets industriels mais aussi dans les rejets domestiques. En plus de ces conséquences sur la santé, des problèmes environnementaux se posent à cause de leur émission dans l'atmosphère. Ils ont la capacité, dans certaines conditions (lumière, humidité), de se transformer en espèces fortement oxydantes telles que l'ozone et les peroxyacétylnitrates (PAN) qui sont une cause des pluies acides et de l'effet de serre.

Plusieurs études ont été menées sur ce polluant, en termes de photodégradation et de mécanisme réactionnel, en présence de TiO_2 [173-176] ; les produits de dégradation sont simples, comme le montre la réaction suivante [177] :



L'activité photocatalytique de nos nano-dépôts dopés à l'azote a été testée en utilisant un réacteur photocatalytique à lit fixe, la concentration du TCE est de 500 ppm (courbe d'étalonnage annexe VI).

II.3.2 Réacteur photocatalytique

Le réacteur photocatalytique est du type multilampes. Il est constitué de 6 lampes UV (Philips) ou visible (Sylvania) de 29 cm de longueur et de puissance égale à 8 Watts chacune, avec une intensité maximale correspondant à une longueur d'onde de $362 \pm 11 \text{ nm}$ (3,44 eV) pour la lampe UV et de 420 à 536 nm pour la lampe visible (1,2% UV) comme le montre la figure II-7 qui représente le spectre de chacune des lampes.

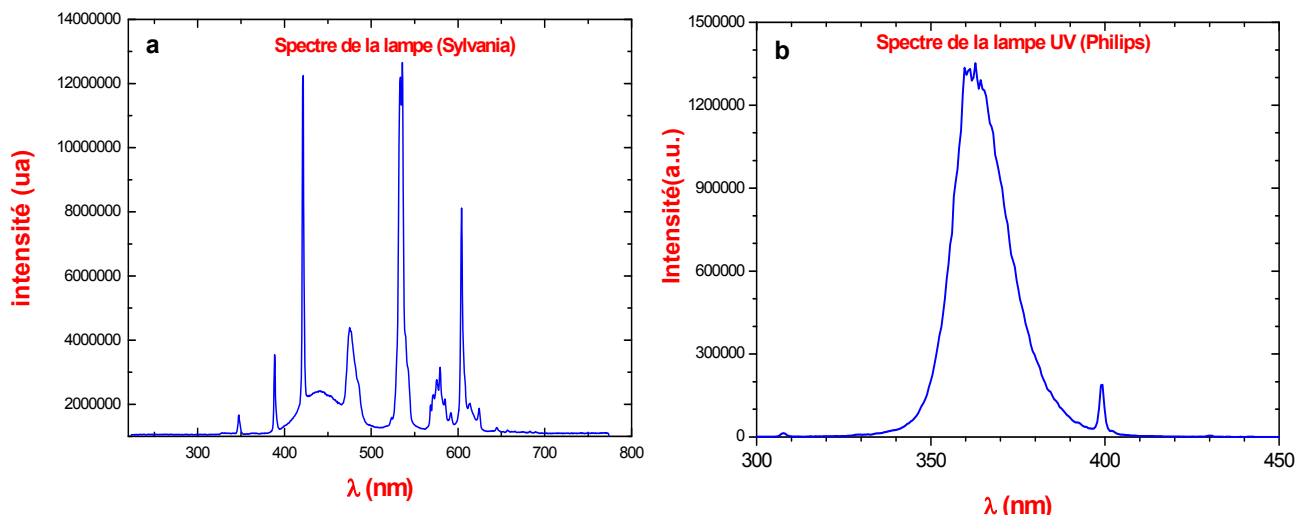


Figure II-7 : Spectres d'émission des lampes (a)-visible (b)-ultraviolet.

Les lampes sont placées en périphérie du réacteur avec une distance entre chaque lampe de 3 cm comme le montre la figure II-8

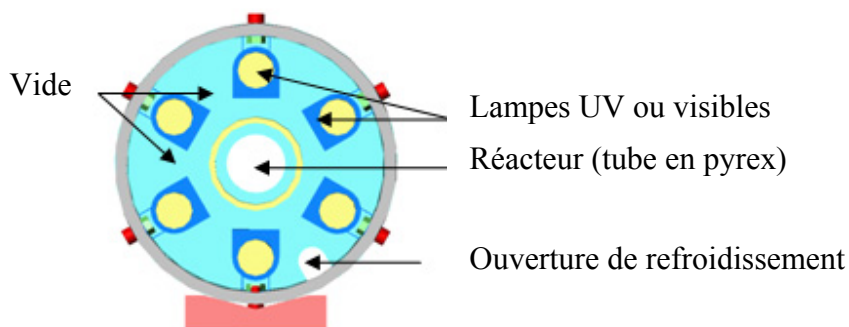


Figure II-8 : Coupe transversale du réacteur photocatalytique ($D = 12 \text{ cm}$, $L = 35 \text{ cm}$).

Le centre du réacteur permet l'installation de tubes dont le diamètre peut varier entre 6 et 10 mm. Les tubes ont une longueur de 35 cm ce qui permet un remplissage de produit pouvant aller jusqu'à 29 cm (longueur des lampes). Il est à signaler que ces tubes sont en pyrex, matériau qui est transparent dans la gamme d'émission des lampes.

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques est constitué de trois parties (figure II-9) :

- (I). La première partie est dédiée à la préparation du mélange gazeux (air, TCE, H₂O).
- (II). La deuxième partie est constituée du réacteur photocatalytique présenté ci-dessus.
- (III). La troisième partie, concerne l'analyse, elle est composée d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse muni de deux détecteurs de types FID et TCD.

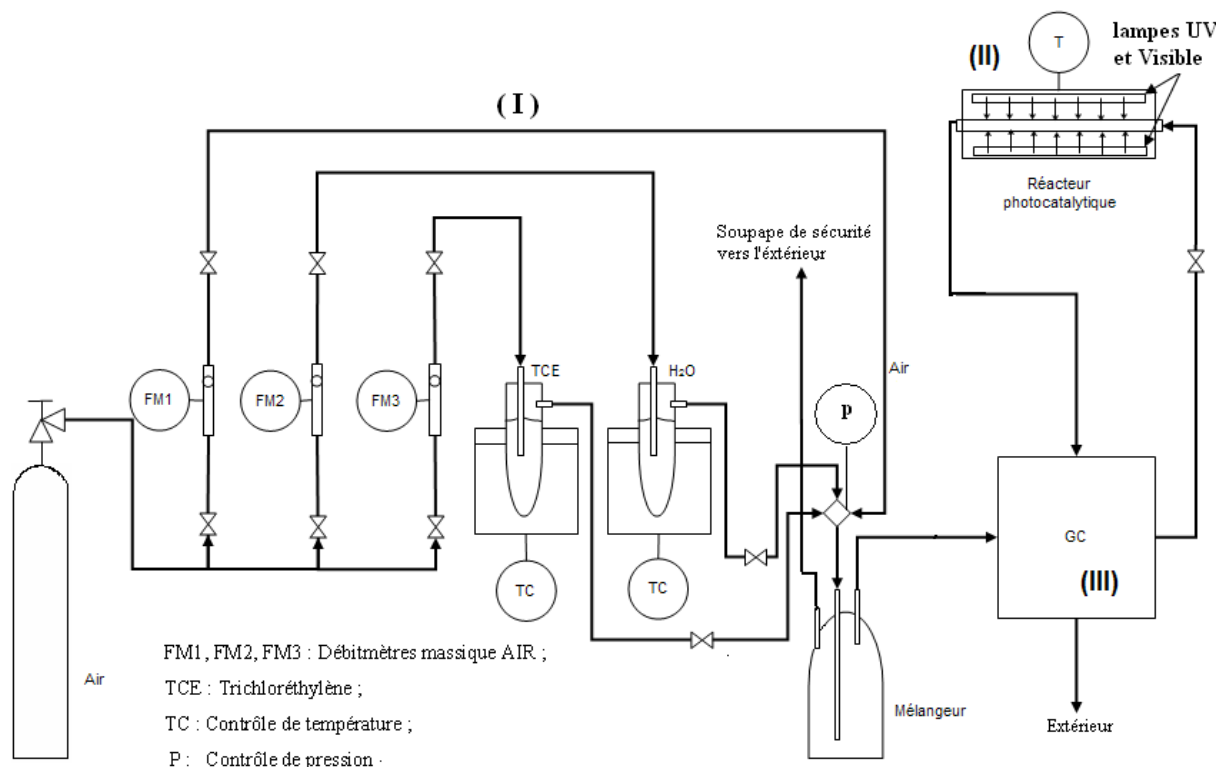


Figure II-9 : Installation pour les tests photocatalytiques.

Le mélange gazeux (air, vapeur d'H₂O et vapeur de TCE) est préparé à partir d'une bouteille d'air (air sec dans mélangeur à P ≈ 1 bar) ; cette alimentation est distribuée en trois lignes contrôlées par des débitmètres massiques (Brooks) (FM₁, FM₂, FM₃). Le débitmètre (FM₁) contrôle le débit de l'air qui alimente directement le mélangeur (V=1L), les débitmètres (FM₂ et FM₃) régulent respectivement les débits d'alimentation en air saturé en H₂O (0÷100%) et en TCE (500 ppm) (voir courbes d'étalonnage des débitmètres en annexes V). Ces deux lignes sont thermostatées à une température de 20°C grâce un cryostat (HAAKE DC 10k15). Le mélange des trois lignes d'alimentation se fait dans le mélangeur (volume tampon). Une soupape de sécurité et un jeu de vannes équipe ce dernier, ce qui permet de sécuriser l'installation en cas d'une éventuelle surpression détectée par le manomètre (P). L'installation du mélangeur permet la réalisation d'un mélange homogène à partir des trois entrées

d'alimentation, ce qui évite la fluctuation de la concentration du polluant à l'entrée du réacteur. Le débit en sortie du mélangeur est maintenu à 250 ml / min. La mesure de la concentration du TCE dans le mélange se fait par chromatographie en phase gaz (Varian CP-3800). L'appareil est équipé de deux boucles d'injection afin d'analyser en continu la concentration à l'entrée (C_E) et à la sortie du réacteur (C_S). La colonne de séparation est de type capillaire (Varian CP-sil 8CB.CP768). Le mélange passe ensuite dans le tube en pyrex contenant le semi-conducteur et placé au centre du réacteur. Le temps de séjour du polluant à l'intérieur du réacteur est de 1,1 s pour un diamètre de tube de 6 mm et de 2,7 s pour 10 mm de diamètre. La sortie du réacteur est connectée à la deuxième boucle d'injection pour l'analyse de la concentration du polluant (C_S) en sortie du réacteur. Ces mesures permettent de calculer le taux de conversion η (%) défini par :

$$\eta_{conv} = \frac{C_E - C_S}{C_E} \times 100 \quad (\text{II-23})$$

Un courant d'air comprimé refroidit l'enceinte du réacteur pendant le fonctionnement. La température est mesurée par un thermocouple (T) (Chromel/alumel). Grâce à ce système, la température n'excède pas 32 °C pendant le fonctionnement.

II.4 Traitement thermique

Le traitement thermique des échantillons de TiO_2 purs et dopés a été conduit dans un four électrique CARBOLITE (BHRF7/45B) avec un système de ventilation assurant une grande uniformité thermique dans le volume du four ($\pm 2^\circ\text{C}$). Il est équipé d'un régulateur de température Eurotherm PID 3216 programmable, chaque programme possède huit segments de rampe/arrêt. La vitesse de chauffage utilisée est de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.5 Méthodes de caractérisation

Plusieurs méthodes de caractérisations ont été utilisées durant cette étude, pour caractériser à la fois les nanoparticules en solution, et les poudres générées après la précipitation du sol.

II.5.1 Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR Prestige-21 (Shimadzu) opérant dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

II.5.2 Spectroscopie Raman

Nous avons utilisé un micro-Raman haute résolution HR800 (Jobin- Yvon Horiba) avec respectivement une résolution spatiale et spectrale de $\sim 5 \mu\text{m}$ et $0,25 \text{ cm}^{-1}$. La lumière diffusée est collectée par une caméra CDD Peltier-cooled dans la configuration de rétrodiffusion. La plupart des mesures ont été effectuées à 488 nm en utilisant le laser à argon ionisé.

II.5.3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres UV-visible ont été mesurés avec une fibre optique utilisant une lampe D_2 (Oriel). La fibre transmet le signal au monochromateur Chromex ($f = 30\text{cm}$ et une fente de $20 \mu\text{m}$), couplé à un capteur CCD (Princeton).

II.5.4 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Ces analyses ont été effectuées via une collaboration avec l'université catholique de Louvain (Unité de catalyse et chimie des matériaux diverses, Croix du Sud 2/17, 0 B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.).

L'appareil utilisé est un spectromètre AXIS ULTRA (Kratos Analytical, Shimadzu), équipé avec une source monochromatique de rayons X d'aluminium (15kV/10 mA). La pression de la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-6} Pa. Le mode hybride de la lentille d'agrandissement a été utilisé avec la fente d'ouverture, la surface d'analyse est de $700\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$. L'énergie de passage a été fixée à 40 eV. Dans ces conditions, la résolution de l'énergie donne un maximum de largeur à mi-hauteur (LMH) du pic Ag $3d_{5/2}$ d'environ 1,0 eV. La stabilité de la charge de compensation et l'absence de la dégradation des échantillons ont été vérifiées pendant les mesures. Les énergies de liaison ont été calculées en tenant compte de l'énergie de liaison du carbone C1s à 284,8 eV. Le spectre est décomposé avec le programme CasaXPS (Casa Software Ltd) avec le profil Gaussien/Lorentzien (70/30) après la soustraction de la ligne de base. Les fractions molaires des éléments ont été calculées en utilisant les aires des pics normalisées sur la base des acquisitions après la soustraction linéaire du fond.

II.5.5 Spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS)

Les spectres EXAFS ont été réalisés dans la station E4 de HASYLAB du synchrotron DESY (Hamburg, Allemagne) opérant dans la géométrie de transmission à la température LN. Le monochromateur Si(111) offre une résolution spectrale de 0,55 eV à Ti K- 4,966 keV.

II.5.6 Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil XRG 3000 INEL. Cet équipement utilise une radiation $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'originalité de ce diffractomètre disposant d'un goniomètre 4 cercles est d'être composée d'un détecteur courbe permettant de visualiser en même temps une large fenêtre d'angles de diffraction 2θ ; nos mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence de 5° .

II.5.7 Analyse thermique (ATD/ATG)

L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD) a été réalisée en utilisant un thermoanalyseur SETARAM TG92, dans une gamme de température de 25-1000°C, avec une vitesse de chauffage de 2°C/minute.

Nomenclature
Notations

C_E	Concentration initiale du polluant à l'entrée du réacteur (ppm)
C_S	Concentration finale du polluant à la sortie du réacteur (ppm)
D_f	Dimension fractale de l'agrégat
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
DLS	Méthode de diffusion de la lumière dynamique
d	Diamètre de la canalisation (m)
E	Amplitude du champ électrique
I	Intensité de la lumière (Hz)
I_0	Intensité de la lumière initiale(Hz)
g	Fonction d'autocorrélation normalisée
G	Fonction d'autocorrélation
m	Indice de réfraction relatif
n_0	indice de réfraction du milieu
N_i	Nombre de particules par unité de volume constituées de i particules primaires
Q	Débit dans le mélangeur ($m^3.s^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds du mélange
R	Rayon des nanoparticules (m)
SLS	Méthode de diffusion de la lumière statique
T	Température absolue (K),
t_M	Temps de mélange(s)
V	Volume de la particule (m^3)

Symboles grecs

ρ	Masse volumique ($Kg.m^{-3}$)
η	Viscosité dynamique ($Pa. s^{-1}$)
η_{conv}	Taux de conversion (%)
λ	Longueur d'onde (nm)
θ	Angle de diffusion ($^\circ$)
τ	Temps de corrélation (s)
ω_0	Fréquence angulaire de la lumière incidente

Chapitre III

Optimisation et modélisation du micromélange

Chapitre III : Optimisation et modélisation du micromélange

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'étude expérimentale d'optimisation du réacteur à micromélange rapide, ainsi que la modélisation hydrodynamique du micromélange dans le T de mélange.

III.1 Mélange turbulent ; notion et signification des échelles

Le macromélange est l'ensemble des processus qui contribuent à uniformiser la valeur locale moyenne des concentrations des réactifs sur une zone donnée de l'espace de mélange pour diverses espèces chimiques. Le micromélange est l'ensemble des processus qui contribuent, pour ces mêmes espèces, à réduire les microfluctuations locales de concentration autour de la valeur moyenne locale.

III.1.1 Rôle de l'énergie dissipée dans le liquide

Dans le mélange turbulent, on fournit au fluide une source d'énergie mécanique (agitateur, mélangeur, pompes produisant des jets, etc.). On lui fournit aussi au travers des alimentations, des gradients de concentrations d'espèces chimiques, gradients initiaux (régime fermé) ou entretenus (régime continu ou semi-continu). L'injection d'énergie mécanique provoque alors une cascade de structures turbulentes (Figure III-1) qui convectent les paquets de fluide issu des alimentations, les distribuent dans le volume du mélangeur et en réduisent la taille.

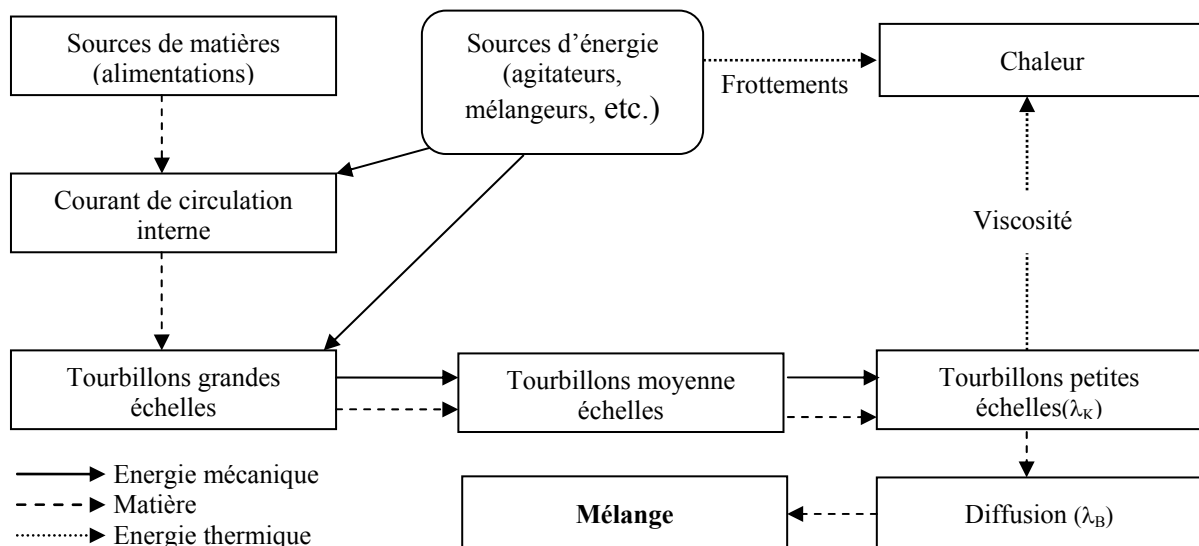


Figure III-1: Cascade de turbulence de l'énergie et de la matière dans le mélangeur

La valeur de l'énergie dissipée ε ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$) est estimée par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{pQ}{\rho V_{TUBE}} \quad (\text{III-1})$$

p : pression d'injection (Pa)

Q : débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ : masse volumique du fluide considéré ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

V_{tube} : volume du tube du T de mélange (m^3)

III.1.2 Echelles gouvernant le mélange

Lorsque les tailles des paquets de fluide arrivent en deçà de l'échelle de Kolmogorov, le régime d'écoulement qu'elles subissent est laminaire. En effet, la distance entre les extrémités de paquet de fluide est suffisamment faible pour que les vitesses aux extrémités ne fluctuent plus l'une par rapport à l'autre. L'échelle de Kolmogorov est une fonction de l'énergie dissipée ε ($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$) et de la viscosité cinématique du liquide ν ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$):

$$L_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{III-2})$$

Les paquets de fluide dont la taille est inférieure à l'échelle de Kolmogorov subissent un processus d'étirement et d'enroulement; les filets ainsi étirés et enroulés sont le siège de flux de diffusion.

III.2 Optimisation du fonctionnement du réacteur à micromélange rapide

Le contrôle de la distribution de la taille d'un solide dans un processus de précipitation présente un enjeu majeur permettant l'optimisation des propriétés du matériau élaboré en vue d'applications spécifiques. Une préparation adéquate de nanoparticules ainsi que leurs immobilisations sur différents supports, ouvrira des perspectives considérables pour des applications environnementales dans le domaine de dépollution d'effluents liquides ou gazeux. Dans des procédés de précipitation, le mélange de réactifs est un des processus clefs dans le contrôle de la distribution de taille de nanoparticules [178]. Cela devient particulièrement important lorsque la taille des nanoparticules diminue, car leur réactivité augmente considérablement. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été récemment réalisées [179-185] pour la compréhension du procédé de précipitation des nanoparticules et en déterminer les facteurs limitants. Un intérêt particulier a été porté à la relation entre le mélange turbulent des réactifs et la distribution de taille des nanoparticules.

Cependant, le choix adéquat de la vitesse d'injection des réactifs dépend de la réactivité des fluides. Marchisio et al. [184] ont étudié la précipitation à température ambiante des sulfates de baryum dans un réacteur à jet; ils ont constaté une importante diminution de la taille des

particules pour un nombre de Reynolds $Re \geq 1000$, la taille moyenne des particules est de l'ordre de $R \geq 50$ nm. En comparaison, les particules que nous élaborons sont plus petites, la méthode sol-gel basée sur le précurseur de TTIP est extrêmement sensible à la concentration des réactifs, les réactions d'hydrolyse-condensations mises en jeu sont très rapides et les premiers clusters et nanoparticules apparaissent dans une échelle de temps de 10 à 100 millisecondes [34].

En effet, comme il a été montré dans les procédés de précipitation des nanoparticules, l'écoulement du fluide dans le T de mélange est turbulent à partir d'un nombre de Reynolds supérieur à 500 [179, 183, 184]. Avec l'augmentation de l'intensité de la turbulence, les processus de mélange aux deux échelles « macro » et « micro » s'intensifient. Pendant que le micromélange assure le mélange de l'échelle Kolmogorov jusqu'à l'échelle moléculaire, le macro-mélange quant à lui, assure l'alimentation des petits paquets de fluides. L'intensification du phénomène physique (mélange et homogénéisation) sur celui de la chimie (nucléation-croissance) définit le nombre de Damköler (Da), qui dans nos conditions expérimentales est inférieur à 1. A ce stade, notre système atteint une grande homogénéité, ce qui permet d'atteindre des tailles nanométriques et un rétrécissement de la distribution de taille des nanoparticules ainsi élaborées.

III.2.1 Démarche expérimentale

Cette expérience consiste à étudier l'effet du mélange turbulent sur la distribution de taille des nanoparticules; nous avons utilisé le réacteur à micromélange rapide décrit dans le chapitre II, le T de mélange est schématisé dans la figure III-2. Le corrélateur permet d'avoir simultanément les mesures du rayon hydrodynamique des nanoparticules R (diffusion dynamique de la lumière, DLS) et la lumière diffusée I (diffusion statique de la lumière, SLS). Pour augmenter le rapport signal sur bruit, un temps d'accumulation (t_{acc}) d'une minute est imposé. La probabilité de contamination des mesures par les particules de poussière augmente avec t_{acc} . Le volume d'observation $\sim 10^{-3}$ mm³ diminue également les contraintes liées au phénomène de diffusion multiple et permet des mesures dans des solutions concentrées. Un autre point important est que dans le cas d'une faible intensité dispersée, ce qui est caractéristique du domaine de Rayleigh ($R \ll \lambda$), une courte série d'accumulations peut fournir une pseudo distribution de tailles des particules (p-DTP). Les histogrammes obtenus correspondent à deux facteurs principaux:

- (i) les fluctuations de la véritable taille des particules dans le volume d'observation (en relation avec l'intensité diffusée $I \propto m$, avec m la masse des particules)

(ii) les fluctuations apparentes en raison d'une série limitée de mesures expérimentales. Dans la limite de particules mono-disperses, le deuxième facteur définit la mesure de la dispersion. Toutefois, l'élargissement de la p-DTP signifie une augmentation de la polydispersité des particules. Cependant, nous avons effectué les mesures DLS/SLS en faisant varier la pression d'injection des réactifs, ce qui correspond à des vitesses de flux (u) variant de 2 à 12 m/s, la température est maintenue constante à $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Les conditions expérimentales sont résumées au tableau III-1.

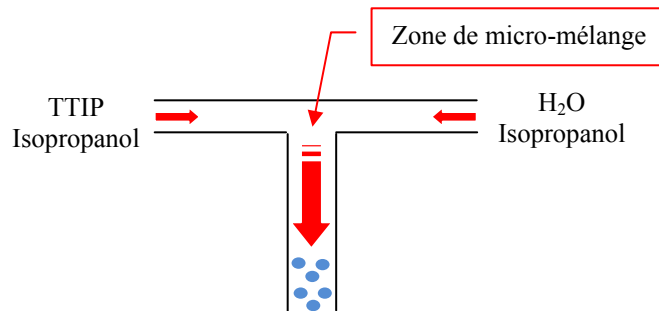


Figure III-2: T- de mélange

Tableau III-1: conditions expérimentales

Taux d'hydrolyse H	Concentration de TTIP $C_{TTIP}(M)$	Concentration de H_2O $C_{H_2O}(M)$	Pression d'injection P (bars)
1,9	0,146	0,227	0,5 à 7,5

III.2.2 Résultats et discussions

Le temps d'injection dans le T de mélange est contrôlé par la pression d'azote appliquée qui génère directement la turbulence du système. La valeur du coefficient de chute de pression (ζ) en se référant à la vitesse moyenne d'écoulement (u) dans le tube principal est de $\zeta=16,8\pm 4,4$, obtenue par le fit des données expérimentales par l'équation suivante (figure III-3):

$$p = \frac{\zeta \rho u^k}{2} \quad (\text{III-3})$$

Avec une masse volumique de l'isopropanol de $\rho = 0,785 \text{ g/cm}^3$. A partir de la mesure de cette chute de pression, la puissance spécifique dissipée dans le tube peut être calculée à l'aide de la relation III-1; des valeurs variant entre 900 W/kg ($p = 0,5 \text{ atm}$, $Re = 2 \cdot 10^3$) jusqu'à 56 kW/kg ($p = 7,5 \text{ atm}$, $Re = 8 \cdot 10^3$) ont été obtenues.

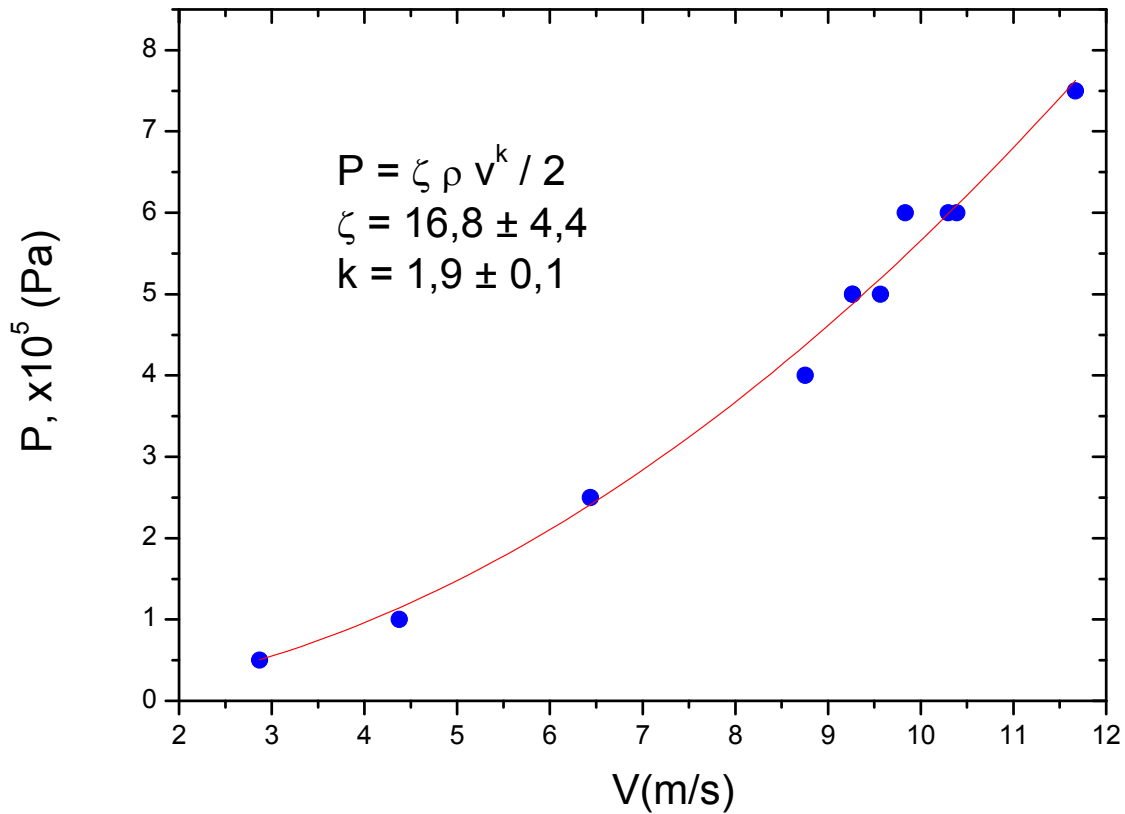


Figure III-3 : Détermination du coefficient de chute de pression (ζ) dans le T de mélange

L'échelle caractéristique des paquets de fluide élémentaires dans la turbulence peut être exprimée avec l'échelle de Kolmogorov (équation III-2); elle est inversement proportionnelle à la pression d'injection, elle varie de 6,8 à 2,4 μm , la figure (III-4) présente la variation de l'échelle de Kolmogorov et du rayon des particules en fonction du nombre de Reynolds, la taille minimale des particules est atteinte à $L_K \leq 3 \mu\text{m}$, le temps de mélange (t_m) peut être évalué à partir de la relation empirique III-5 de calibration réalisé par Rivallin et al. [54], pour le système acido-basique $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}/\text{phénolphtaléine}$ (chapitre I, paragraphe I-7-2-b) :

$$t_m = 11 - 6,9 \cdot 10^{-4} \times Re \quad (\text{III-4})$$

Cette relation empirique est valable uniquement pour le système étudié, nous ne pouvons pas faire une extrapolation pour notre système TTIP/eau/isopropanol car les vitesses de réaction d'hydrolyse-condensation sont nettement plus rapides, et nous ne disposons pas à ce jour de données sur les valeurs réelles des vitesses de ces réactions, uniquement l'estimation d'un ordre de grandeur allant de 10 à 100 millisecondes proposé par Livage et al. [34]

La surface spécifique moyenne des deux fluides réactifs dans le mélange est exprimée par la relation suivante: $a \approx \frac{6}{L_K} \geq 10^6 \left[\frac{m^2}{m^3} \right]$. Cette valeur représente le coefficient de transport avec un ordre de grandeur supérieur à celui développé dans des réacteurs liquide-liquide agités. Dans ces conditions le temps de mélange est défini comme $t_m \sim \frac{L_K^2}{4D}$ (D est le coefficient de diffusion caractéristique des liquides), qui est proche de l'ordre de grandeur de la valeur recherchée à savoir $\frac{9 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-9}} \sim 2 \cdot 10^{-3} \equiv 2 \text{ ms}$.

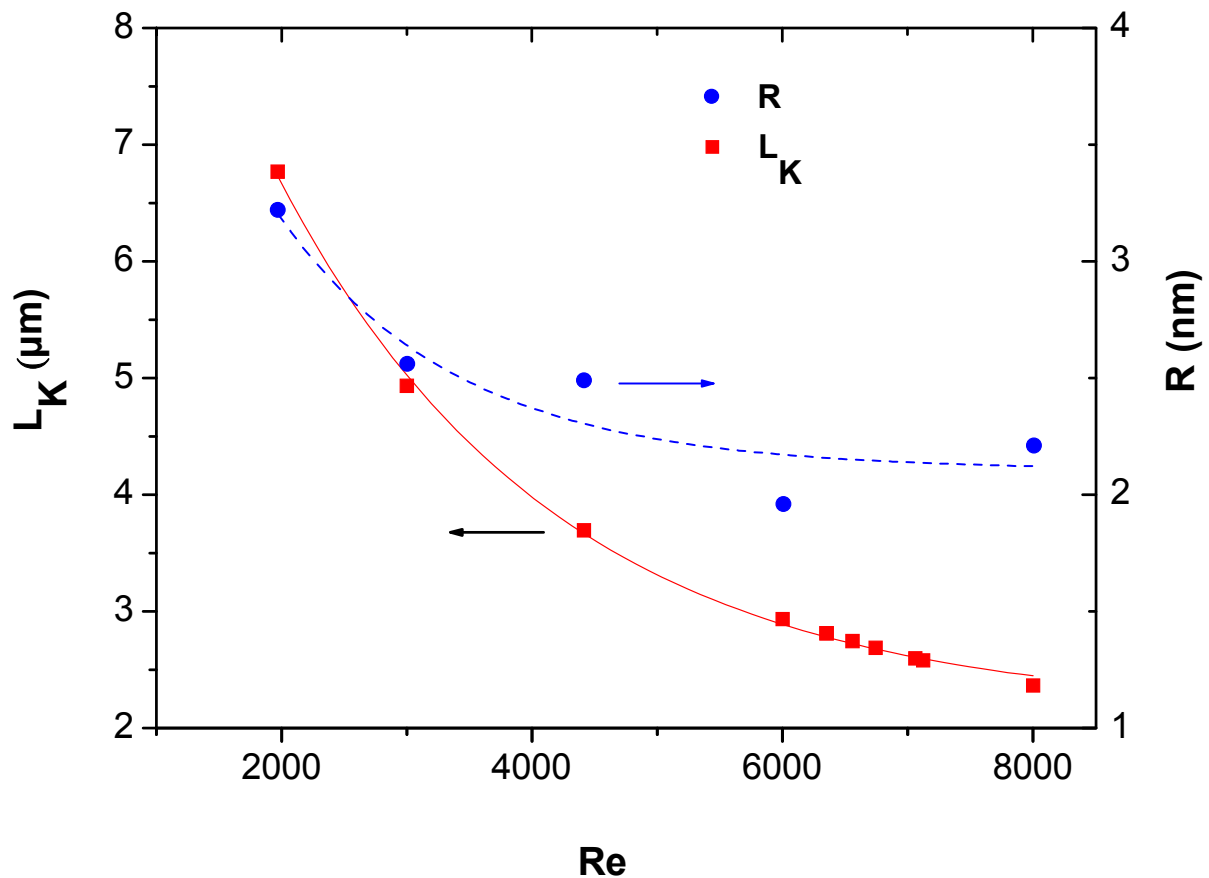


Figure III-4 : Longueur de Kolmogorov (L_K) et rayon des particules (R) en fonction du nombre de Reynolds (Re)

La figure III-5 montre plusieurs courbes de p -DTP correspondants aux mesures expérimentales en fonction de différents nombres de Reynolds: $Re = 2 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^3$, $6 \cdot 10^3$, et $8 \cdot 10^3$. Les valeurs de la largeur de la p -DTP (Δ) et du rayon moyen des nanoparticules (R) sont récapitulées dans le tableau (III-2).

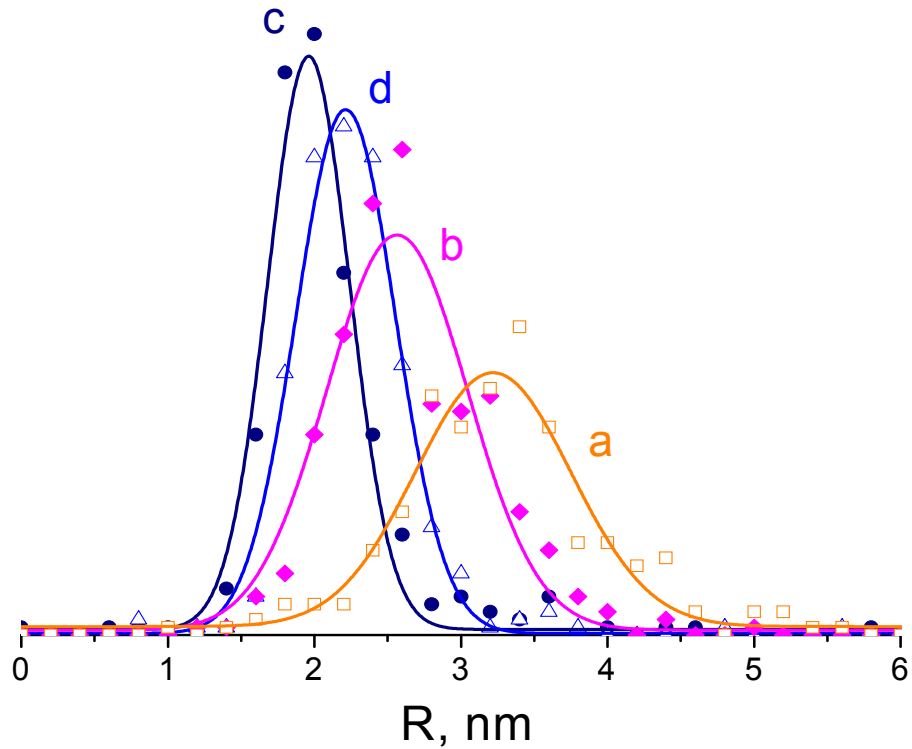


Figure III-5 : Distribution de tailles pour différentes vitesses d'injection correspondant aux nombres de Reynolds de $Re=2 \cdot 10^3$ (a), $3 \cdot 10^3$ (b), $6 \cdot 10^3$ (c) and $8 \cdot 10^3$ (d). La courbe continue présente un fit gaussien des données expérimentales.

Tableau III-2 : évolution de Δ et de R en fonction de Re

Re	R (nm)	Δ (nm)
2000	3,2	2,2
3000	2,6	1,9
6000	2,0	1,0
8000	2,2	1,2

La distribution de taille des nanoparticules diminue avec l'augmentation du nombre de Reynolds ($Re = 2000$ à 6000). Pour des nombres $Re > 6 \cdot 10^3$, nous ne constatons pas une amélioration de la distribution de taille.

Pour $Re \geq 6000$, l'erreur sur la largeur de la distribution est due à une accumulation limitée dans le temps des données expérimentales (temps d'accumulation $t_{acc} \neq \infty$) ; cela est confirmé lors de longues périodes d'accumulation, où l'on montre que la distribution de taille est monodisperse avec nos paramètres expérimentaux de concentration, de taux d'hydrolyse et de température.

III.3 Conclusion

Au travers de ces expériences, nous avons montré le rôle important joué par la qualité du mélange sur le processus de nucléation croissance, qui se traduit par les variations de la fonction p -DTP et de la taille moyenne des nanoparticules de TiO_2 en fonction du nombre de Reynolds. Nos expériences confirment qu'à un nombre de Reynolds $Re \geq 4,4 \cdot 10^3$ les nanoparticules sont monodisperses ; dans ces conditions, l'échelle de Kolmogorov est $\leq 3 \mu\text{m}$.

III.4 Modélisation de l'écoulement turbulent des réactifs dans le T de mélange

Il existe trois principales méthodes de modélisation d'un écoulement turbulent: la simulation numérique directe (DNS), dans laquelle on cherche à modéliser la totalité des phénomènes physiques, la simulation des grandes échelles (LES), dans laquelle on calcule seulement les plus gros tourbillons en fonction du temps, et la simulation moyennée dans laquelle on représente seulement l'écoulement moyen (RANS : *Reynolds Average Navier Stokes*).

Les calculs sur le micromélange dans le T de mélange ont été réalisés à l'aide du logiciel commercial Fluidyn-NSNT développé par Transoft International, basé sur la simulation de la dynamique des fluides, pour des fluides compressibles et incompressibles, dans des maillages tridimensionnels, incluant notamment le transfert de chaleur, la turbulence ou encore les réactions chimiques. Le calcul de la turbulence dans le micromélange est assuré par le modèle RANS k - ε . Cette approche consiste à ne calculer que l'écoulement moyen en temps. Toutes les fluctuations sont filtrées et on modélise ces fluctuations par l'action d'une viscosité turbulente. Le modèle k - ε est encore maintenant le plus utilisé des modèles de turbulence, en particulier dans "le monde industriel", de par sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût numérique. A ce premier stade de calcul, les réactions chimiques ne sont pas prises en compte.

III.4.1 Modèle k - ε

Ce modèle se base sur les équations de Navier-Stokes moyennées qui sont obtenues en introduisant une décomposition des composantes spatiales de la vitesse instantanée u_i en sa moyenne temporelle $\langle u_i \rangle$ et sa fluctuation u_i' , on obtient alors:

$$\begin{cases} \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_i} = 0 \\ \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle u_j' u_i' \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j u_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} + \nu \left(\frac{\partial^2 \langle u_i \rangle}{\partial x_j \partial x_j} \right) \end{cases} \quad (\text{III-5})$$

On obtient ainsi un nouveau terme, qui est le tenseur des contraintes de Reynolds $\tau_{ij} = \langle u_j' u_i' \rangle$. Les équations ne sont pas fermées.

Pour fermer les équations, la méthode se base sur l'hypothèse de Boussinesq [186] (équation III-6) qui fut le premier à introduire le concept de viscosité turbulente: on suppose que le tenseur de contraintes de Reynolds a la même forme qu'un tenseur des contraintes visqueuses, c'est-à-dire que l'écoulement turbulent se comporte comme un fluide de viscosité ν_t :

$$\langle u'_i u'_j \rangle = -\nu_t \left(\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \delta_{ij} k \quad (\text{III-6})$$

Avec k l'énergie cinétique turbulente instantanée :

$$k = \frac{1}{2} \langle u'_i \rangle^2 \quad (\text{III-7})$$

Les équations de Navier-stokes moyennées deviennent finalement :

$$\begin{cases} \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_i} = 0 \\ \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle u_j u'_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j u_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} + (\nu + \nu_t) \left(\frac{\partial^2 \langle u_i \rangle}{\partial x_j \partial x_j} \right) \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Nous avons maintenant une nouvelle inconnue ν_t , qui est déterminée en fonction de k et du taux de la dissipation de la turbulence ε selon les équations suivantes :

$$\nu_t = c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{III-9})$$

$$\varepsilon = \nu \frac{\langle \partial u'_i \partial u'_i \rangle}{\partial x_j \partial x_j} \quad (\text{III-10})$$

Il reste donc à déterminer k et ε grâce aux deux équations respectives de transport:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + u_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = -\langle u'_i u'_j \rangle \frac{\partial u_j}{\partial x_j} - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left((\nu + \sigma_k \nu_t) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (\text{III-11})$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + u_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = -C_{\varepsilon 1} \langle u'_i u'_j \rangle S_{ij} \frac{\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left((\nu + \sigma_\varepsilon \nu_t) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad (\text{III-12})$$

Avec S_{ij} le taux de déformation du champ moyen :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III-13})$$

Les constantes C_μ , $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k , σ_ε sont des constantes ajustables. Elles sont déterminées grâce à des expérimentations sur des écoulements fondamentaux (turbulence de grilles, écoulement cisailés...etc.), le tableau III-3 récapitule les valeurs des constante utilisées durant cette étude.

Tableau III-3: Constantes du modèle $k-\varepsilon$

C_μ	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_k	σ_ε
0,09	1,44	1,92	1,0	1,3

III.4.2 Démarche de calcul

III.4.2.1 Géométrie et maillage

Le T de mélange est un tube cylindrique de diamètre de 2 millimètres, les deux entrées des réactifs (TTIP et H₂O) sont définies de façon à réaliser des injections excentriques des fluides (TTIP et eau), formant ainsi un vortex au milieu du T de mélange (figure III-2), la surface de chacune des entrées est équivalente à celle d'un tube cylindrique de diamètre interne de 1 millimètre ($7,85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$), à cause des limitations de la mémoire de calcul, les longueurs du tube choisies sont de 2 et 4 centimètres (20 cm pour le T de mélange). Nous représentons ici les résultats obtenus pour une longueur de 4 cm.

Pour mieux contrôler la précision des calculs et parer au problème de convergence, différents maillages tridimensionnel (3D) ont été réalisés, comme le montre le tableau III-4:

Tableau III-4: maillages du T de mélange

Maillage du T de Mélange	1	2	3
Nombre de maille : tube 2 cm	92430	120000	174240
Nombre de maille : tube 4 cm	184860	240000	-

III.4.2.2 Conditions limites

Les conditions limites utilisées dans ces calculs sont les suivantes :

- i) La vitesse aux parois du T de mélange est nulle.
- ii) La pression à l'entrée est imposée ($P = 4\text{bars}$).
- iii) Entrée de l'eau : la vitesse de flux est imposée ainsi que la turbulence ($k = 5$ à 10% de l'énergie cinétique initiale).
- iv) Entrée de TTIP : la vitesse de flux est imposée ainsi que la turbulence ($k = 5$ à 10% de l'énergie cinétique initiale).

III.4.2.3 Données d'entrées

L'isopropanol joue à la fois le rôle de solvant et de fluide vecteur. L'écoulement est contrôlé par les propriétés intrinsèques du solvant (tableau III-5) car les concentrations du TTIP (C_{TTIP}) et de l'eau (C_{H_2O}) sont très faibles. Ces dernières sont résolues le long du tube en les assimilant à des scalaires passifs. Pour le calcul, nous avons assigné la valeur de 1 à C_{TTIP} et C_{H_2O} à l'entrée du T de mélange; pour un mélange parfait, la valeur de ces dernières va évoluer vers 0,50 à la sortie du T de mélange.

Tableau III-5: Propriétés physiques de l'isopropanol

Propriétés physiques de l'isopropanol à 20°C [187]		
Masse volumique [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	ρ	785
Viscosité dynamique [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	μ	$2,27 \cdot 10^{-2}$
Capacité calorifique [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	C_p	152,3 [188]
Coefficient de diffusion [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	D	$3,73 \cdot 10^{-9}$
Conductivité thermique [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	λ	$1,67 \cdot 10^{-2}$

Pour évaluer l'efficacité relative du transport diffusif de la chaleur et de la quantité de mouvement, on est souvent conduit à comparer les effets de diffusion de la chaleur et de la quantité de mouvement. Lors de la définition des scalaires pour chacun des réactifs (TTIP et H_2O), nous introduisons le nombre adimensionnel : le Prandtl (Pr), qui caractérise l'importance relative des effets thermiques et visqueux. Il est déterminé à l'aide la relation suivante :

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (\text{III-14})$$

Le tableau III-6 récapitule les propriétés physiques du TTIP et H_2O et les nombres de Prandtl respectifs utilisés dans les calculs

Tableau III-6: Propriétés physiques du TTIP et H_2O

Propriétés physiques à 20°C		TTIP	H_2O
Viscosité dynamique [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	μ	$4,30 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Capacité calorifique [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	C_p	$2,04 \cdot 10^{+3}$	$4,18 \cdot 10^{+3}$
Conductivité thermique [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	λ	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$6,00 \cdot 10^{-1}$
Nombre de Prandtl	Pr	73,1	6,97

Nous avons effectué les calculs pour trois vitesses d'injections des réactifs, correspondant à des nombres de Reynolds différents comme le montre le tableau III-7:

Tableau III-7: Paramètres hydrodynamiques de calcul

Paramètres hydrodynamiques			
Vitesse de flux des réactifs [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	1,44	6,50	8,67
Nombre de Reynolds (Re)	1000	4500	6000
Pression [Pa]	400000		
Température [K]	293		

III.4.3 Résultats et discussions

III.4.3.1 Formation de vortex dans le T de mélange

Le T de mélange est conçu de façon à former un vortex lors du mélange des réactifs, ce qui favorise le micromélange. En effet, les deux bras d'injection se rencontrent dans une chambre circulaire avec des jets d'entrée tangentiels. La figure III-6 montre le profil de la vitesse d'injection des réactifs (TTIP et eau) (a) et celui de la turbulence (b). Le profil de la vitesse montre une formation instantanée du vortex après l'injection des réactifs, le vortex se compose de paquets de fluide des deux réactifs, qui tourbillonnent le long du T de mélange, ce qui favorise et optimise le mélange entre ces réactifs. La taille de ces paquets de fluide formés dépend de la quantité d'énergie injectée dans le système.

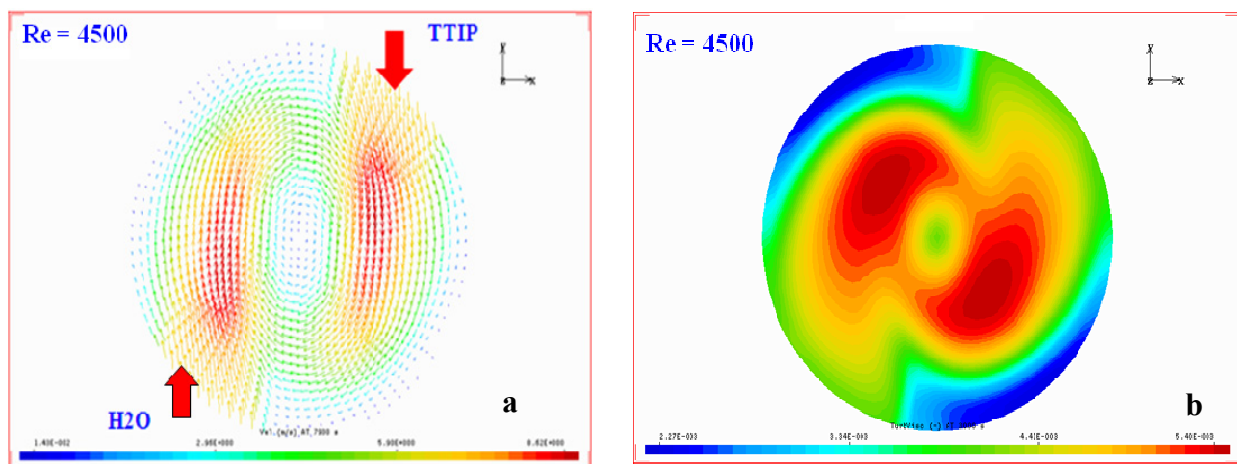


Figure III-6 : Vue de dessus du T de mélange : profil de la vitesse des réactifs (a) et de la turbulence k (b).

Le profil de l'énergie cinétique de turbulence k , montre que toute la turbulence se concentre au milieu du tube descendant du T de mélange, ce qui nous laisse supposer que toute cette énergie est consommée dès les premiers instants d'injection des réactifs, formant ainsi des

échelles micrométriques du mélange (longueur de Kolmogorov), qui vont se mélanger uniquement par le processus de diffusion.

III.4.3.2 Profil de concentration des réactifs et de la dissipation de la turbulence

La figure III-7 montre les résultats de calculs pour la distribution de la concentration des réactifs C_{H_2O} et C_{TTIP} ainsi que la dissipation de la puissance spécifique injectée le long du tube à différents nombres de Reynolds : 10^3 , $4,5 \cdot 10^3$, $6 \cdot 10^3$. Le changement du nombre de Reynolds est effectué en variant la vitesse d'écoulement en entrée du T de mélange, en conséquence le temps de passage des réactifs le long du tube est respectivement de 27,6, 6 et 4,6 ms.

Les résultats de nos calculs concernant l'énergie (k , ε) montrent que la zone de turbulence est confinée sur une longueur de 1,0 cm à $Re = 10^3$ et s'étend sur une longueur plus importante pour $Re = 4,5 \cdot 10^3$ et $Re = 6 \cdot 10^3$. Pendant le mélange, la diffusion brownienne est complétée par la diffusion convective ou turbulente [189], qui dépend de la dissipation de l'énergie spécifique locale ε_{loc} :

$$D_t = c \left(\frac{\varepsilon_{loc}}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III-15)$$

Avec c une constante dépendant de la géométrie du réacteur et ν la viscosité cinématique du fluide.

ε_{loc} est exprimée selon la relation suivante :

$$\varepsilon_{loc} \propto \varepsilon \frac{p}{\rho V} \quad (III-16)$$

Où V est le volume du tube principal du T de mélange (m^3)

Le coefficient de diffusion apparent (D_{ap}) peut être exprimé comme la somme du coefficient thermique (D_B) et turbulent (D_t) :

$$D_{ap} = D_B + D_t \quad (III-17)$$

L'étirement des éléments de fluide et des vortex s'accompagne de la diffusion moléculaire ce qui élargit le domaine de mélange. Les éléments de fluide pendant le mélange sont soumis à des déformations spécifiques, induisant la formation de paquets de fluide longs et fins [178]. La description mathématique peut alors être simplifiée à la diffusion moléculaire 1D décrite par la loi de Fick :

$$j = -D \text{ grad } C \quad (III-18)$$

Avec une concentration initiale des réactifs de C_0 à l'entrée du T de mélange, si on suppose un mélange parfait des réactifs, la concentration à la sortie doit avoir une valeur de $\frac{C_0}{2}$. La valeur de χ est définie comme suit :

$$\chi^2 = \sum_{x,y} \left(C_{x,y}(t) - \frac{C_0}{2} \right)^2 \quad (\text{III-19})$$

On définit une grandeur $\chi(z)$ qui représente l'évolution temporelle de la déviation des concentrations le long de l'axe z , avec :

$$z = U \cdot t \quad (\text{III-20})$$

Où U est la vitesse moyenne de l'écoulement des réactifs le long du tube du micromélangeur. Avec cette notation, $\chi(z)$ peut caractériser l'état de mélange des réactifs dans le T de mélange. La variation de χ_{TTIP} et $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction du nombre de Reynolds (10^3 , $4,5 \cdot 10^3$ et $6 \cdot 10^3$) est représentée dans la figure (III-8).

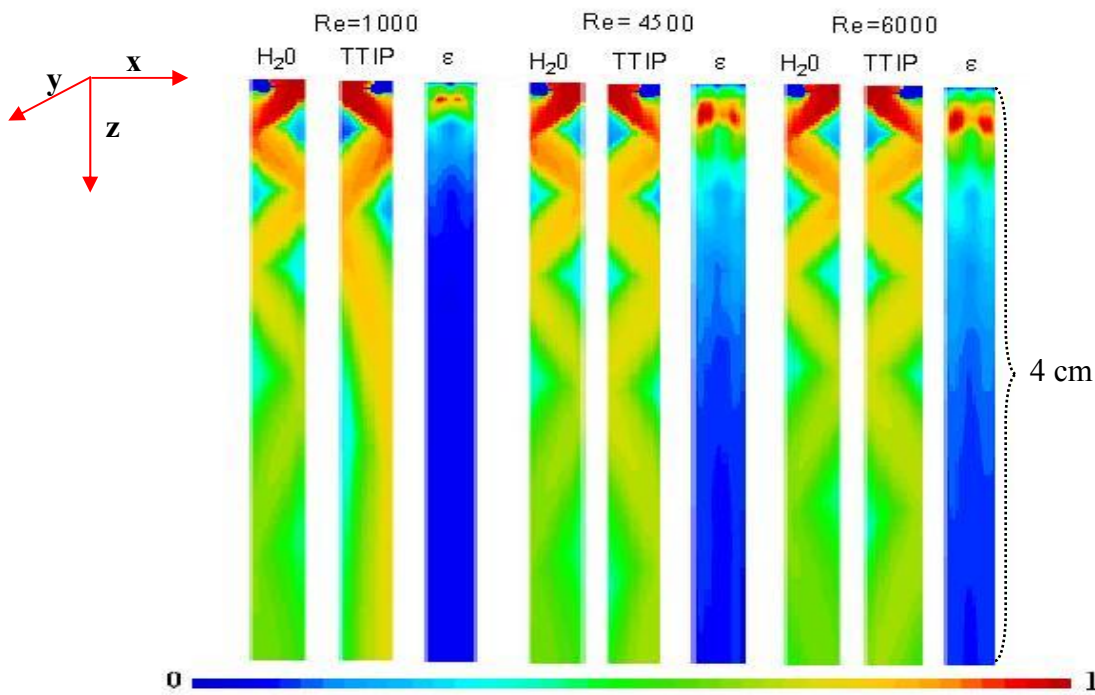


Figure III-7 : Calcul de la distribution de la concentration des réactifs et de la puissance spécifique dissipée ε dans le T de mélange à différents nombres de Reynolds : 10^3 , $4,5 \cdot 10^3$ et $6 \cdot 10^3$

Nous constatons clairement que le mélange dû à la diffusion brownienne n'est pas efficace pour les grands paquets de fluide se formant à un Reynolds de 10^3 . En effet, χ_{TTIP} et $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ diminuent aussi longtemps que l'énergie turbulente $\varepsilon > 0$, et commence à stagner respectivement à $\sim 0,10$ et $0,08$ à la sortie du tube (4cm). Par contre, l'augmentation du

nombre de Reynolds ($4.5 \cdot 10^3$, $6 \cdot 10^3$) augmente l'énergie de turbulence du système, ce qui impose une plus forte diminution de χ_{TIP} et χ_{H_2O} d'un ordre de grandeur.

Le mélange asymptotique s'approche du mélange parfait quand $z \rightarrow \infty$ ($C(t) = C_0/2$), l'évolution de χ_{TIP} et χ_{H_2O} est différente de la forme exponentielle habituellement trouvée pour les systèmes gouvernés par le processus de diffusion parce que :

$$D_{ap} = D_t \propto (\varepsilon(t))^{1/2} \neq const \quad \text{car} \quad \varepsilon = f(z, t) \quad (\text{III-21})$$

Cependant, des inhomogénéités peuvent persister à la sortie du T de mélange mis en œuvre expérimentalement ($z = 20\text{cm}$) et influencer ainsi la cinétique réactionnelle. Leur importance dépend de l'ordre réactionnel [178]. L'ordre réactionnel de l'étape de nucléation dans le processus sol-gel n'est pas connu. Cependant, la cinétique réactionnelle d'induction est fortement non-linéaire avec [27] :

$$k_{ind} \sim C_{Ti}^{-6} (H - 1,45)^{-5} \quad (\text{III-22})$$

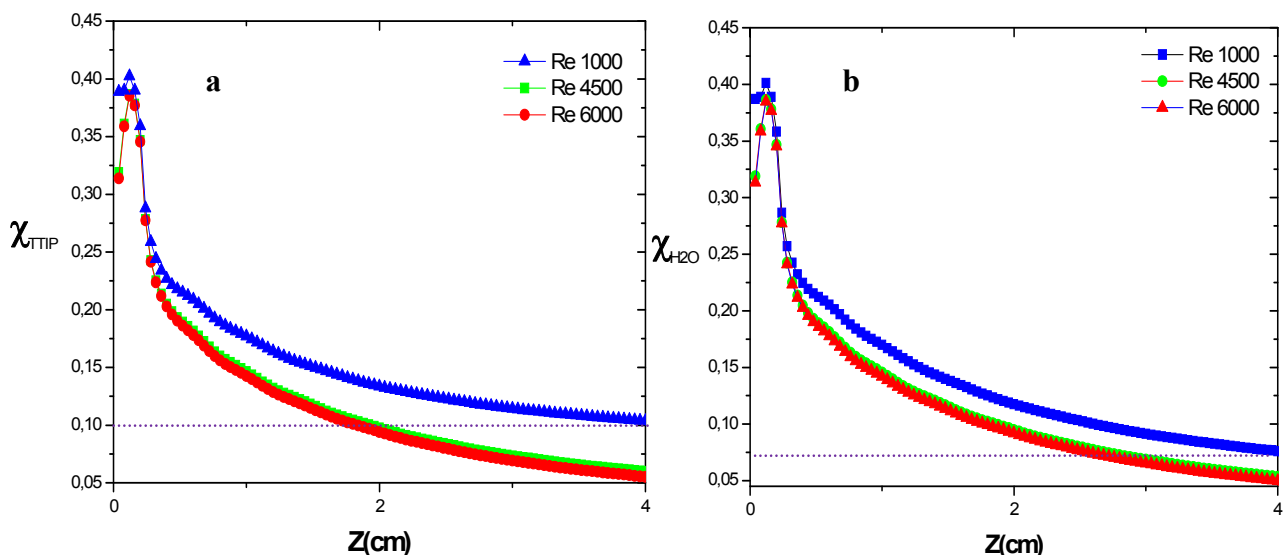


Figure III-8: Evolution de χ_{TIP} (a) et χ_{H_2O} (b) en fonction de Z à différents nombres de Reynolds : 10^3 , $4,5 \cdot 10^3$ et $6 \cdot 10^3$

La cinétique de nucléation peut refléter une tendance similaire. Nos résultats montrent que l'écoulement turbulent avec $Re = 2 \cdot 10^3$ génère une population de particules monodisperses avec la plus grande largeur de distribution ($\Delta=2,2$) (figure III-5) ce qui s'explique par une qualité de micromélange insuffisante, caractérisée par $\chi_{TIP} = 0,1$ (figure III-8a). Une fois ce seuil de χ franchi, la qualité de mélange s'améliore, ceci se traduit par une distribution de taille nettement plus étroite ($Re=6 \cdot 10^3$, figure III-5). Les seuils de $\chi_{TIP}=0,1$ et $\chi_{H_2O}=0,075$ sont donc dépassés respectivement à $z = 1,9$ cm et $z = 2,5$ cm, correspondant à un temps de

mélange de $\tau = 2$ ms et $\tau = 2,85$ ms. Nous supposons que le nombre de Damköhler $Da \leq 1$ (rapport entre le temps de mélange et le temps de réaction chimique) est atteint à ce moment et nous proposons $\tau^{-1} = 500 \text{ s}^{-1}$ comme la mesure du taux réactionnel de la réaction hydrolyse-condensation dans nos conditions expérimentales.

III.5 Conclusion

Ces calculs corroborent les résultats expérimentaux. En effet, la mauvaise distribution de taille obtenue dans nos expériences, correspond à une mauvaise qualité de mélange, l'augmentation du nombre de Reynolds (4500, 6000) améliore la p-DTP, obtenant ainsi une population de nanoparticules monodisperses.

Cependant, la qualité de mélange des réactifs est un paramètre clef pour le contrôle de la taille et de la polydispersité des nanoparticules de TiO_2 dans le procédé sol-gel.

Nous calculs ont montré que la relation empirique de Rivallin et al. [54] n'est pas valable pour notre système, car nous obtenons des temps de mélange 4 fois inférieurs (~ 2 ms) par rapport à celui estimé par la relation empirique III-5 (~ 8 ms).

Nomenclature

Notations

C_{Ti} et C_{H_2O}	Concentrations de TTIP et de l'eau (M)
C_μ	Constante du modèle $k-\varepsilon$
$C_{\varepsilon 1}$	Constante du modèle $k-\varepsilon$
$C_{\varepsilon 2}$	Constante du modèle $k-\varepsilon$
C_p	Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
Da	Nombre de Damköhler
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
H	Taux d'hydrolyse
I	Intensité de la lumière (Hz)
i, j	Indices de composante.
L_K	Longueur de Kolmogorov (μm)
m	Masse des particules (kg)
p	Pression d'injection (Pa)
Pr	Nombre de Prandtl
k	Energie cinétique turbulente
R	Rayon moyen des particules (m)
Re	Nombre de Reynolds
T	Température (K)
t_{acc}	Temps d'accumulation (s)
t_m	Temps de mélange (s)
U	Vitesse moyenne de l'écoulement des réactifs le long du tube du T de mélange (m/s)
u_i	Composante i de la vitesse instantanée du fluide
u'_i	Composante i de la vitesse fluctuante du fluide
V	Volume du tube principal du T de mélange (m^3)
x, y, z	Coordonnées du tube principal à compter de l'entrée (z - longueur en cm)

Symboles grecs

σ_k	Constante du modèle $k-\varepsilon$
σ_ε	Constante du modèle $k-\varepsilon$
λ	Conductivité thermique ($W. m^{-1}.K^{-1}$)
$\varepsilon, \varepsilon_{loc}$	Puissance spécifique moyenne et locale dissipée (W/kg)

ν	<i>Viscosité cinématique (m^2/s)</i>
μ	<i>Viscosité dynamique ($Pa \cdot s$)</i>
χ	<i>Fonction de fluctuation de la concentration: $\chi^2 = \Sigma(C(t) - C(t \rightarrow \infty))^2$</i>
ρ	<i>Masse volumique (kg/m^3)</i>
Δ	<i>Largeur de la distribution de taille (nm)</i>
ζ	<i>Coefficient de chute de pression</i>
δ_{ij}	<i>Symbole de Kronecker</i>
τ_{ij}	<i>Tenseur des contraintes de Reynolds</i>
ν_t	<i>Viscosité turbulente du fluide</i>

Chapitre IV

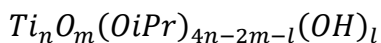
Stabilité et croissance des oxo-alcoxy clusters de titane $Ti_xO_y(OiPr)_z$

Chapitre IV : Stabilité et croissance des oxo-alcoxy clusters de titane
IV.1 Stabilité et croissance des clusters d'oxo-alcoxyde de titane

De nombreuses études ont été réalisées sur le processus sol-gel pour différents alcoxydes métalliques [29, 31, 34], l'état des connaissances de ce procédé est très avancé. Il est connu que les clusters réactifs et les nanoparticules constituent des unités de base constitutives « building-blocks » de la matière condensée [50]. Ils définissent les propriétés intrinsèques des matériaux finis, que ce soit pour les matériaux massifs ou pour les couches minces.

Cependant, la connaissance de leur structure et leur réactivité permet d'optimiser la composition et les propriétés finales du matériau considéré. C'est une perspective très importante, qui peut ouvrir un large spectre d'applications dans les domaines des nanotechnologies.

Rozes et al. [50] ont réalisé un récapitulatif concernant les clusters stables se formant dans des solutions de TTIP à faible taux d'hydrolyse ($H < 1$); plusieurs types sont présentés: $Ti_3O(OiPr)_{10}$, $Ti_{11}O_{13}(OiPr)_{18}$, $Ti_{12}O_{16}(OiPr)_{16}$ et $Ti_{17}O_{24}(OiPr)_{20}$ (figure I-5 et I-6). Ces unités d'oxo-alcoxy sont non cristallines, et possèdent un noyau inorganique d'oxyde de titane, entouré de groupements propoxy et hydroxyles. En prenant en compte la possibilité d'hydrolyse des clusters, la formule chimique générale est écrite comme suit :



Avec $\frac{m}{n} = k_c$, taux de condensation.

En utilisant l'analyse de résonance magnétique nucléaire de O^{17} (RMN), Blanchard et al. [44] ont observé que le plus petit cluster stable dominant à $H \sim 0,05$ est le Ti_3 -oxo-cluster, le T_{11} apparaît à $H \geq 0,2$. Avec un taux d'hydrolyse élevé à $H \geq 0,7$, plusieurs clusters d'oxo-polymère et nanoparticules apparaissent. Le taux de condensation de ces structures croît de $k_{c3} = 0,33$ pour le $Ti_3O(OiPr)_{10}$ à $k_{c11} = 1,18$ pour le $Ti_{11}O_{13}(OiPr)_{18}$ et à $k_c \geq 1,45$ pour les grands noyaux [53].

La difficulté des études expérimentales de ces systèmes réside dans la grande réactivité chimique, développée par les précurseurs d'alcoxydes des métaux. Comme conséquence, les produits de réaction sont très sensibles à la micro-composition locale du fluide réactif. Les inhomogénéités initiales de ce dernier, génèrent une population de grandes particules polydisperses, c'est le cas des nanoparticules et des clusters de TiO_2 préparé à partir du TTIP. Comme nous venons de voir dans le chapitre III, la qualité de mélange est un paramètre clef pour le contrôle de la distribution de taille des nanoparticules. En effet, le temps de micromélange développé par le T de mélange est du même ordre de grandeur que le temps

caractéristique des premières réactions d'hydrolyse-condensation dans les solutions sol-gel, qui est de dix millisecondes pour le TTIP [34]. Cependant, le T de mélange répond parfaitement aux exigences de ces systèmes très réactifs.

Nous présenterons dans ce chapitre l'étude de l'effet du taux d'hydrolyse sur la stabilité et la croissance des clusters et nanoparticules de TiO₂, dans le système eau/TTIP/isopropanol.

IV.2 Conditions opératoires

Les expériences ont été réalisées dans le réacteur sol-gel à micromélange rapide, en utilisant les conditions optimales de son fonctionnement pour obtenir des populations de nanoparticules monodisperses ; le suivi des cinétiques d'induction a été réalisé par la méthode DLS/SLS à l'aide de la sonde à fibres optiques. Le tableau suivant récapitule toutes les conditions expérimentales utilisées :

Tableau IV-1: *Récapitulatif des conditions expérimentales*

Paramètres		
Pression d'injection des réactifs	P (bars)	4
Température	T (°C)	20
Concentration du TTIP	C _{TTIP} (M)	0,146
Taux d'hydrolyse	H	1-2,6

IV.3 Résultats et discussion

IV.3.1 Domaines cinétiques

Avec la méthode de mesure de la diffusion dynamique de la lumière (DLS), le coefficient de diffusion des particules en solution (D) est directement déterminé par le fit de la fonction d'auto-corrélation mesurée. Ensuite, le rayon hydrodynamique moyen des particules (R_h) est calculé en utilisant la relation de Stokes-Einstein, en assimilant les particules à des sphères avec le même coefficient de diffusion :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{IV-1})$$

Où k_B , η et T sont respectivement, la constante de Boltzmann, la viscosité dynamique et la température. La déviation des courbes ACF de la forme exponentielle permet d'estimer la polydispersité des particules.

Le réacteur à micromélange rapide développé est caractérisé par un faible nombre de Damköhler $Da \leq 1$, permettant une homogénéisation préalable du mélange réactif avant le

début des premières réactions d'hydrolyse-condensation du processus sol-gel. Ce mode de fonctionnement assure une synthèse de population de clusters et nanoparticules monodisperses d'une façon reproductible.

Nous présentons ci-dessous l'analyse expérimentale de la taille des clusters réactifs et des nanoparticules en fonction du taux d'hydrolyse; nous avons distingué quatre domaines cinétiques :

i) $H < 1,45$ (I)

ii) $1,45 \leq H \leq 1,75$ (II)

iii) $1,75 < H \leq 2,0$ (III)

iv) $H > 2,0$ (IV)

IV.3.1.1 Domaines I et II : $H \leq 1,75$

Nous ne constatons pas de changement dans les fonctions d'auto-corrélation (ACF) mesurées à $H \leq 1,75$, et pendant des périodes supérieures à 24 heures. Ce constat reflète la grande stabilité des clusters formés dans ces conditions.

Pour augmenter le rapport signal sur bruit, qui est faible dans ces conditions, nous avons pris la moyenne sur l'ensemble des mesures de la période d'observation, quelques exemples de ces fonctions sont représentés dans la figure IV-1. Leurs déviation par rapport à la fonction exponentielle n'est pas significative, ce qui confirme le caractère quasi-monodisperse des populations de particules. La taille de ces particules est plus petite que celle rapportée par Soloviev et al. [52, 53] pour les nucléis de TiO_2 :

i) $R_1 = 0,95 \pm 0,1$ nm pour le domaine I : $H \leq 1,35$

ii) $R_2 = 1,60 \pm 0,05$ nm pour le domaine II : $1,5 \leq H \leq 1,75$

De plus, la taille des particules montre un changement à un taux d'hydrolyse critique de $h^*_1 = 1,45 \pm 0,05$. Le rapport des rayons est de $\frac{R_2}{R_1} = 1,7$. Nous appellerons ces espèces les oxo-clusters comme il a été suggéré par Rozes et al. [50], parce qu'en formant de larges unités, leur structure se réorganise. Ils sont composés d'un corps de TiO_2 entouré par des groupements alcoxyles et hydroxyles comme il a été démontré dans les études expérimentales et théoriques récentes [45, 47, 48]. Dans la suite de ce manuscrit, nous appelons ces clusters respectivement C(1) et C(2).

Afin d'obtenir plus de détails sur le processus de formation, nous avons considéré les variations de l'intensité de la lumière diffusée (I) dans les solutions sol-gel préparées, qui sont présentées dans la figure IV-2.

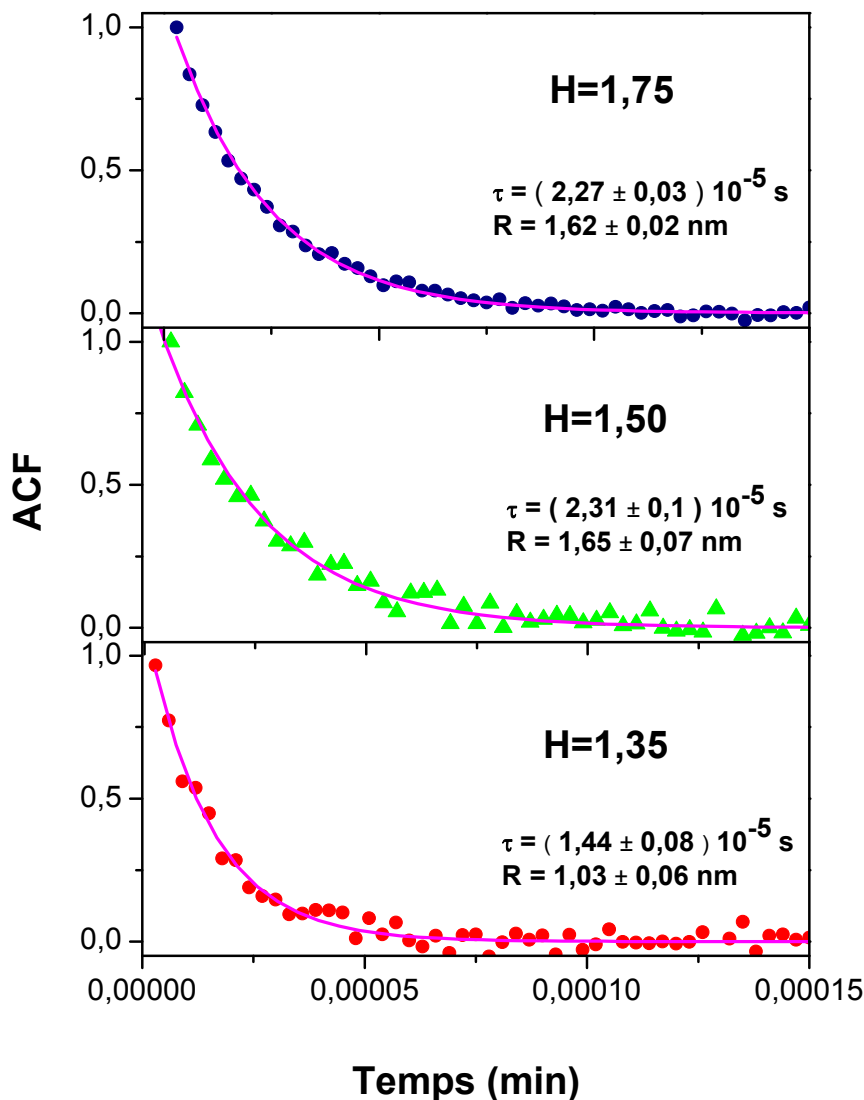


Figure IV-1: ACFs caractéristiques des clusters de TiO_2 à faible taux d'hydrolyse $H \leq 1,75$ ($[\text{TTIP}] = 0,146 \text{ M}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

Nous constatons que l'intensité en fonction du taux d'hydrolyse ($I(H)$) forme deux plateaux séparés avec $H \approx h_1^* = 1,45$. L'intensité change d'un facteur $\sim 4,5$ à ce point (le bruit de fond de l'intensité de la lumière diffusée d'une valeur $\sim 400 \text{ Hz}$ doit être soustrait, voir annexe II). Cela n'est pas surprenant car l'apparition de grandes espèces est le résultat d'agrégation des petites. Nous discuterons ce processus dans ce qui suit.

L'intensité de la lumière diffusée par les particules dans le domaine de Rayleigh est exprimée selon l'expression suivante :

$$I = cNR^{2D_f} \quad (\text{IV-2})$$

Avec :

c : Constante

N : Concentration des particules

D_f : Dimension fractale des particules.

Ici nous faisons l'hypothèse que le rayon hydrodynamique est très proche du géométrique, qui est communément utilisé dans la définition de la dimension fractale ; cette équation est complétée par la conservation de la masse du titane [53] :

$$NR^{D_f} = \text{const.} \quad (\text{IV-3})$$

Les rapports de rayons et d'intensités sont comme suit :

$$\frac{R_2}{R_1} = 1,7 \quad (\text{IV-4})$$

$$\frac{I_2}{I_1} = 4,5 \quad (\text{IV-5})$$

Ils sont déterminés à partir des figures (IV-1) et (IV-2). Les équations (IV-2) à (IV-5) peuvent être résolues par rapport à D_f et au rapport de concentration des clusters $C(1)$ et $C(2)$:

$$D_f = \frac{\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \approx 3 \quad (\text{IV-6})$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_2}{I_1} \approx 5 \quad (\text{IV-7})$$

Comme le montrent les équations IV-6 et IV-7, les grands clusters $C(2)$ sont compacts de forme sphérique, se formant à partir de cinq petits clusters $C(1)$.

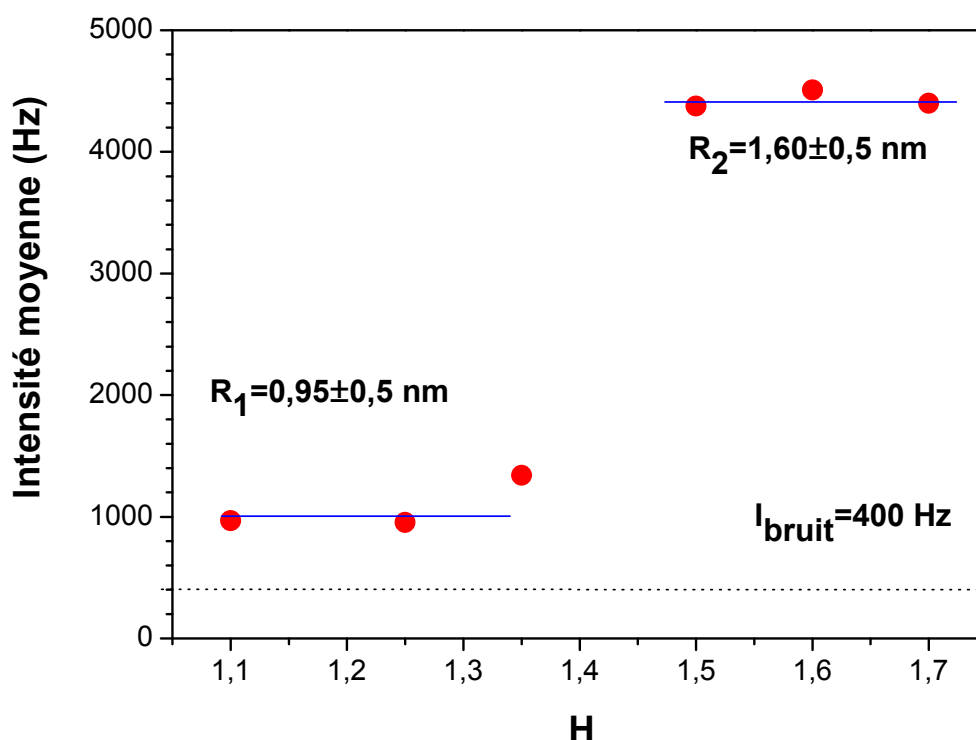


Figure IV-2 : Evolution de l'intensité de la lumière diffusée pour les deux populations de clusters : P_1 avec $1,10 \leq H \leq 1,35$ et P_2 avec $1,50 \leq H \leq 1,70$ ($[TTIP] = 0,146 \text{ M}$, $T = 20^\circ \text{C}$)

IV.3.1.2 Domaine III : $1,75 < H \leq 2,0$

Avec une augmentation du taux d'hydrolyse, la cinétique réactionnelle des colloïdes change. Comme le montre la figure IV-3, les clusters croissent en taille, puis atteignent une taille limite dans une échelle de temps d'une dizaine de minutes. Nous appelons ce phénomène période de limitation de croissance. La taille de saturation dépend de H : plus nous ajoutons de l'eau, plus nous produisons de grandes unités. Une fois le plateau atteint, les clusters restent stables pendant une longue période ($>24 \text{ h}$). Une profonde inspection de ce processus permet de l'attribuer à une croissance par agrégation à une dimension (1D). En effet, la figure IV-4 montre la représentation logarithmique de l'intensité (I) en fonction de (R). Comme il a été montré par Soloviev [27], le fit linéaire de ces données reflète la géométrie de croissance des espèces, la pente représentant leur dimension fractale D_f .

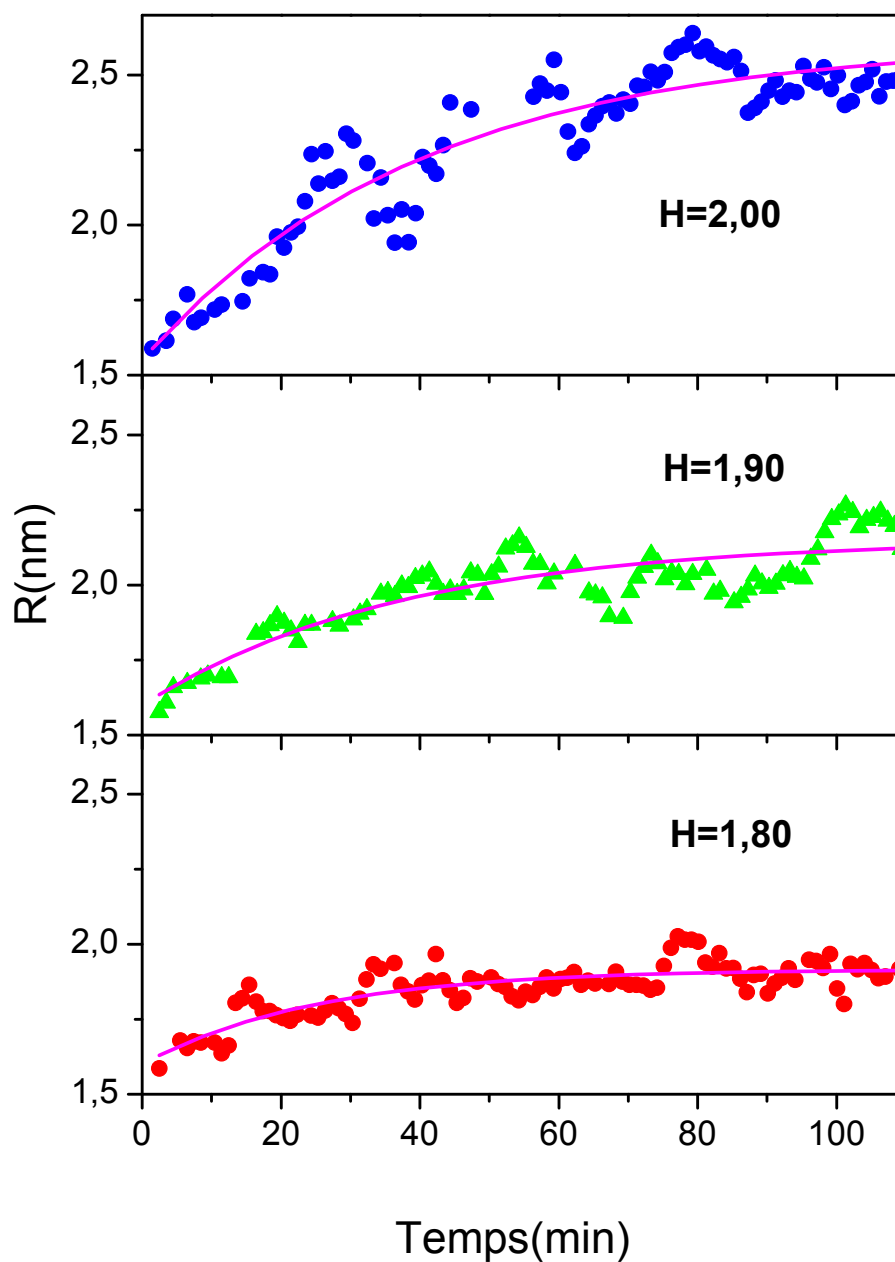


Figure IV-3: Evolution de la taille des clusters de TiO_2 dans le domaine intermédiaire du taux d'hydrolyse $1,8 \leq H \leq 2$ ($[TTIP]=0,146M$, $T=20^\circ C$). la ligne continue montre le modèle théorique de la limitation de la croissance par H_2O

La figure IV-4 indique que les clusters dans le domaine III s'agglomèrent en petites chaînes linéaires caractérisés par une dimension fractale $D_f \approx 1$.

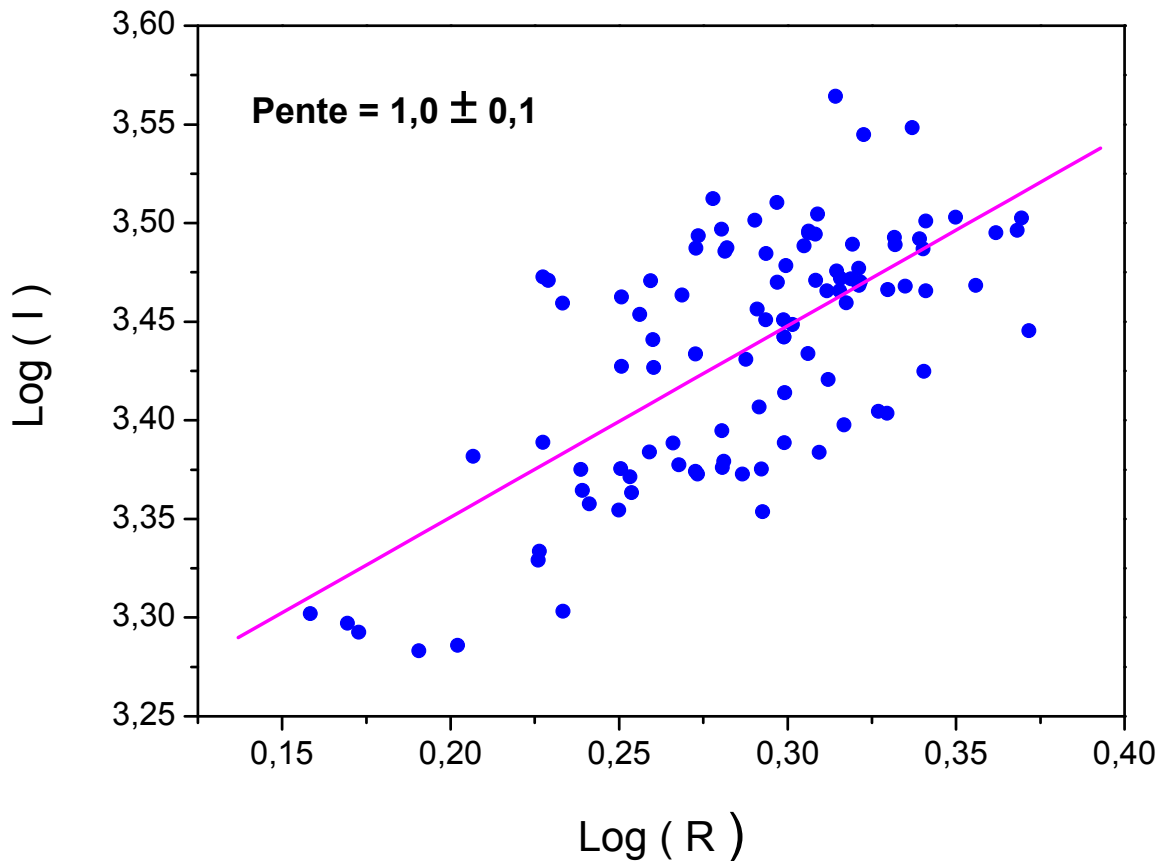


Figure IV-4: Détermination de la dimension fractale des clusters agglomérés.

La cinétique observée peut être décrite par un simple modèle théorique. Nous supposons que les clusters interagissent via les groupements hydroxyles de surface si leur concentration excède la concentration critique $h_2^* = 1,75$. A $H > h_2^*$, les clusters s'agglomèrent, l'équation cinétique est représentée comme suit :

$$\frac{dc}{dt} = KC(H - h_2^*) \quad (\text{IV-8})$$

Où $K = kC_{Ti}$ est la vitesse de réaction

k la constante de la réaction

C la concentration relative des clusters normalisée sur la concentration initiale des atomes titane dans la solution C_{Ti}

Avec cette définition, C représente l'inverse du nombre d'agrégation des clusters (n_{agr}) :

$$C = \frac{1}{n_{agr}} \quad (\text{IV-9})$$

Nous pouvons relier la concentration des clusters et l'eau consommée comme suit :

$$C_0 - C = a(H_0 - H) \quad (\text{IV-10})$$

Où C_0 et H_0 représentent respectivement la concentration des clusters et le taux d'hydrolyse à l'instant $t=0$.

a : représente la part de l'eau consommée par réaction d'agrégation.

En substituant h par $H_0 - h^*$ ($h = H_0 - h^*$), nous pouvons résoudre les équations IV-8 à IV-10, nous obtenons alors :

$$C = C_0 \frac{C_0 - ah}{C_0 - ah e^{-(C_0 - ah)kt}} \quad (\text{IV-11})$$

En considérant la croissance linéaire des chaînes de clusters (figure IV-4), nous pouvons relier la concentration des clusters à leur taille :

$$R = R_0 \left(\frac{C_0}{C} \right)^{\frac{1}{D_f}} \approx R_0 \left(\frac{C_0}{C} \right) \quad (\text{IV-12})$$

Finalement, nous obtenons:

$$R = R_0 \frac{\frac{C_0}{ah} - e^{-\left(\frac{C_0}{ah} - 1\right)kaht}}{\frac{C_0}{ah} - 1} \quad (\text{IV-13})$$

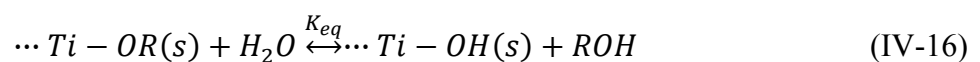
La croissance des clusters définie par l'équation IV-13 est limitée, $R_{t \rightarrow \infty} = R_0 \left(1 - \frac{ah}{C_0}\right)^{-1}$, le fit des données expérimentales fournit l'expression de la constante de réaction k et de a :

$$kC_{Ti}a = 0,10 \pm 0,02 \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV-14})$$

$$\frac{a}{C_0} = 1,5 \pm 0,2 \quad (\text{IV-15})$$

A partir des équations IV-15 et IV-9 et en admettant que $n_{agr(t=0)} = 85$ (si nous admettons que Ti_{17} représente les clusters $C(2)$), nous obtenons $a = 1,8 \times 10^{-2}$. En utilisant cette valeur de a , la vitesse de réaction est déterminée à partir de l'équation IV-14, $kC_{Ti} = 5,7 \text{ s}^{-1}$. La faible valeur de a indique une faible consommation de l'eau qui est liée à la faible probabilité d'hydrolyse.

La majorité des molécules d'eau en solution restent libres et maintiennent l'équilibre avec les groupements hydroxyles de surfaces, $OH(s)$:



La concentration de l'eau libre augmente avec H dans le domaine cinétique III. La croissance limitée peut être aussi expliquée par la condensation réversible des clusters. D'autres expériences sont nécessaires afin de vérifier cette hypothèse.

IV.3.1.3 Domaine IV : $H > 2,0$

La taille initiale des nucléis à $H > 2,0$ ne change pas. Toutefois, leur cinétique de croissance change. D'une cinétique limitée et saturée dans le domaine III, elle se transforme en cinétique rapide et accélérée à $H > h_3^* = 2,0$. La figure IV-5 représente une série de mesures expérimentales caractéristiques de la croissance des nanoparticules. Cela caractérise la période d'induction de la chimie du processus sol-gel [190].

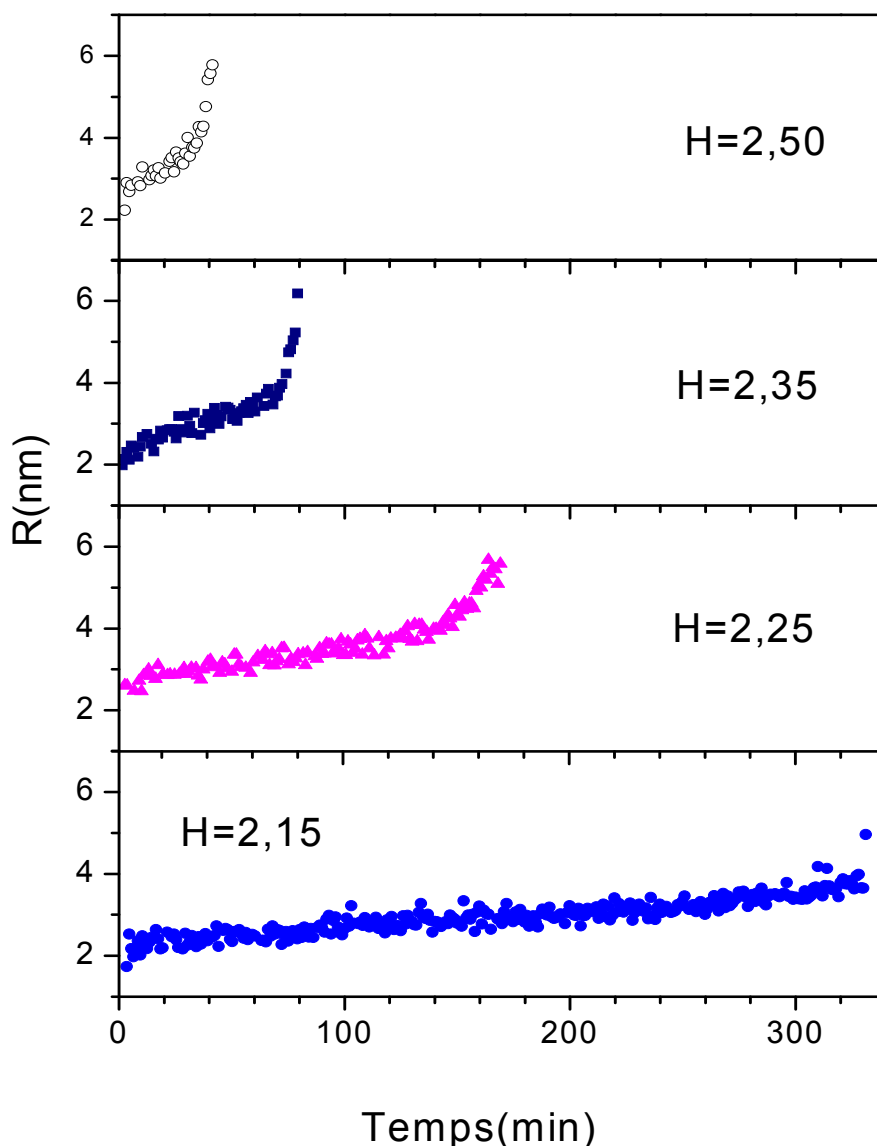


Figure IV-5 : Evolution de la taille des particules de TiO_2 à des taux d'hydrolyse élevés $H > 2,0$ ($[\text{TTIP}] = 0,146\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Le cas particulier de la cinétique des sols de TiO_2 en utilisant le TTIP comme précurseur a été intensivement étudié par notre équipe [27, 54, 55]. La cinétique d'induction dépend de la concentration des réactifs :

$$t_{ind} \propto C_{Ti}^{-6} (H - h^*)^{-5} \quad (IV-17)$$

Avec $h^* = 1,45$ [27]

Les plus petites nanoparticules avec $2R = 5,2 \text{ nm}$ ont subi une croissance irréversible leur permettant de devenir des noyaux. Ces derniers sont des unités stables, et ne se désagrègent pas en petits clusters lors de la dilution dans l'alcool [55]. L'équation IV-17 décrit le seuil de comportement cinétique de l'induction: l'agrégation des particules requiert un taux d'hydrolyse $H > 1,45$.

Cela a été interprété précédemment comme la nucléation des particules de TiO_2 à $H = h^*$. La composition du noyau correspond à un taux de condensation $k_c = h^*$; $Ti_xO_{1,45x}(OR)_{1,1x}$. Les noyaux forment ensuite des agrégats en chaînes de faibles ramifications, dont la dimension fractale dépend de la température [191]. Au temps d'induction, les colloïdes perdent leur stabilité et le TiO_2 précipite sous la forme d'une poudre macroscopique, comme le montre la figure IV-5 avec l'augmentation rapide de la taille des particules.

Les résultats présents nous permettent de compléter ce concept. En premier, le taux d'hydrolyse critique h_1^* est bon accord avec h^* défini précédemment par Soloviev et al. [27]. Toutefois, il correspond à la formation des grands clusters C(2) (3,2nm) qui sont, cependant, plus petits que les noyaux. Deuxièmement, la concentration de l'eau dans la solution à $H=2$ ($C_{H_2O}=2C_{Ti}$) est théoriquement suffisante pour la formation de TiO_2 solide suivant les réactions d'hydrolyse et d'alcoxolation :



Le fait que les oxo-particules constituent les colloïdes a été attribué à l'augmentation de la barrière d'activation de réaction avec le nombre de groupements alcoxydes hydrolysés de l'atome du titane. Il semble, toutefois, curieux que le noyau apparaisse seulement quand le taux d'hydrolyse critique $H = h_3^* = 2,0$ est atteint. Leur création apparemment requiert une longueur de chaîne critique des clusters à laquelle les noyaux stables énergétiquement se forment par une réorganisation structurale interne. La cinétique observée à $H=2,0$ peut être expliquée avec le changement de mode de croissance des unités.

Notre dernière remarque porte sur une question importante : les formes observées à faible H , sont-elles une caractéristique unique de la cinétique de croissance du processus sol-gel du TiO_2 ? La réponse nécessite plus d'expériences résolues dans le temps. Cependant, l'indication de la croissance limitée (inhérente au domaine $1,75 < H \leq 2,0$) peut être vue dans la figure IV-5, qui précède une accélération de la croissance des particules dans la période d'induction.

Cette observation appuie l'hypothèse selon laquelle la croissance des clusters évolue au travers des formes et des unités de base.

IV.3.2 Nature des clusters d'oxo-alcoxyde de titane

Dans cette partie nous allons discuter la nature des clusters observés. Pour obtenir une formule empirique pour la taille géométrique des clusters d'oxo-alcoxyde de titane, nous avons estimé que le cluster se compose d'un noyau de titane avec des ponts d'oxygène et des groupements terminaux alcoxy. Nous estimons aussi que le rayon du noyau, R_c , augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de titane, N_{Ti} , suivant une loi d'échelle approximative $R_c \approx (N_{Ti})^{\frac{1}{3}}$. Les groupes terminaux devraient apporter une constante contribution pour la taille du cluster. Ensuite, le rayon géométrique (rotationnel) du cluster R_r peut être écrit comme suit :

$$R_r = AN_{Ti}^{\frac{1}{3}} + B \quad (IV-19)$$

Pour trouver les constantes A et B, nous avons analysé les clusters $Ti_{11}-Ti_{12}$ décrits par Day et al. [45, 192]. Le noyau du cluster a été obtenu en enlevant tous les groupements hydrocarbonés et l'oxygène des groupements alcoxy connectés à l'atome de titane. Toutes les distances entre les paires d'atomes dans le noyau du cluster sont calculées, la distance maximale est prise comme taille du noyau ($2R_c$). Une valeur de $2R_c$ d'environ 8,0 Å a été obtenue. En outre, la taille des groupements isopropoxy a été estimée. Les longueurs caractéristiques des liaisons Ti-O, O-C, et C-H sont respectivement 1,8, 1,5 et 1,0 Å et l'angle Ti-O-C est environ de 142°. La taille du groupe obtenue est de l'ordre de 4,0 Å. En utilisant cette approximation, l'équation IV-19 est résolue en utilisant des valeurs de $A=1,75$ Å et $B = 4,0$ Å.

Dans la méthode de mesure DLS, le coefficient de diffusion, D, des particules est directement déterminé. A l'aide de celui-ci, le rayon hydrodynamique (R_h) des clusters est déterminé par la relation de Stokes-Einstein (équation IV-1). Il est défini comme le rayon d'une particule sphérique avec le même coefficient de diffusion. Le rayon hydrodynamique R_h se corrèle avec le rayon géométrique R_r . Cependant, la couche de solvant entourant la surface du cluster doit être prise en compte; cette couche se déplace en même temps que le cluster, ce qui peut diminuer significativement le coefficient de diffusion, et par conséquent, augmenter le rayon hydrodynamique.

Des clusters possédant $R_h = 9,5$ Å sont observés pendant l'hydrolyse-condensation du TTIP avec un taux d'hydrolyse $H = 1,1$ à 1,35. En négligeant la couche de solvant et en faisant l'hypothèse que $R_h = R_r$, le nombre d'atomes de titane correspondant dans le cluster, trouvé

en utilisant l'équation IV-19, serait de l'ordre de 31. Par ailleurs, si nous supposons que le cluster observé contient 11 ou 17 atomes de titane, alors nous devrions supposer la présence de la couche de solvant entourant la surface du cluster, avec une épaisseur effective d'environ 1,5 ou 1,0 Å. Cela semble être tout à fait raisonnable.

Les trois clusters de titane qui peuvent être des candidats à l'identification des unités observées sont : $Ti_{11}O_{13}(OiPr)_{18}$, $Ti_{12}O_{16}(OiPr)_{16}$ et $Ti_{17}O_{24}(OiPr)_{20}$. Auparavant, Day et al. [45] ont rapporté la synthèse de clusters Ti_{11} comme produit majoritaire à 95 %, à température ambiante pour une gamme de taux d'hydrolyse de $H = 0,3$ à $0,8$; ils ont suggéré que ce cluster était le building-block des polymères d'oxo-alcoxyde de titane. Toutefois, les conditions de synthèse sont différentes des nôtres. Nous utilisons un système simple de TTIP/ H_2O dans l'isopropanol à température ambiante.

Dans le même temps, les clusters de Ti_{12} (deux isomères R_1 et R_2 sont connus) sont observés dans la synthèse sol-gel à haute température $100^\circ C$ [45]; la stabilisation des clusters Ti_{11} et Ti_{17} est assurée respectivement par l'alcool diacétone [193] et l'acide acétique [47]. Nous ne pouvons cependant pas faire une extrapolation directe à nos conditions expérimentales « neutres ».

Pour plus d'argumentation, les taux de condensation respectifs des clusters Ti_{11} , Ti_{12} et Ti_{17} , $k_{c11}=1,18$, $k_{c12}=1,33$ et $k_{c17}=1,41$, peuvent être pris en compte. A cause du bon micromélange, le même groupe de cluster domine notre solution. En outre, à un taux d'hydrolyse $H \leq 1,35$ la taille des clusters reste stable; ceci permet de ne pas tenir compte des clusters Ti_{11} et d'attribuer les unités observées aux clusters Ti_{12} et Ti_{17} . Cependant, à cause des conditions de synthèse utilisées, seulement le $Ti_{17}O_{24}(OiPr)_{20}$ a été sélectionné. Ce cluster a été rapporté pour la première fois par Steunou et al. [47]. Il possède la structure de Keggin, qui se compose d'un tétraèdre TiO_4 encapsulé dans une cage de métal-oxygène de douze octaèdres de TiO_6 . Ils suggèrent que l'arrangement compact est dû à ces unités, en recouvrant leurs faces par un polyèdre externe. En adoptant ce concept, nous avons attribué les clusters observés de taille de 1,9 nm à une structure de type Keggin.

Un autre point important concerne la petite gamme de taux d'hydrolyse H où la stabilité des clusters $C(1)/C(2)$ change. Les molécules d'eau libre dans la solution sont connues pour être la source de la condensation des particules. Les instabilités de type-H suggèrent que les molécules d'eau ne restent pas libres dans la solution, mais elles prennent part à la couche superficielle externe du cluster comme groupements hydroxyles. La densité de ces groupes augmente avec H , donnant lieu à une complète réorganisation des clusters quand la concentration critique est atteinte. En assumant que le plus petit cluster $C(1)$ est

$Ti_{17}O_{24}(OiPr)_{20}$, et que sa réorganisation pour former les plus grands clusters C(2) s'établit entre $H = 1,4$ et $1,5$, nous pouvons écrire la formule chimique du premier cluster instable dans la solution quand H augmente : $Ti_{17}O_{24}(OH)(OiPr)_{19}$. Cela signifie que le groupement hydroxyle de surface est nécessaire à chaque cluster pour réaliser un assemblage avec d'autres clusters. Ce résultat est différent du cas de l'agrégation de nanoparticules oxo- TiO_2 pendant la période d'induction, où selon Rivallin et al. [54, 57], la condensation de deux groupements hydroxyles est requise. Cette différence peut être expliquée par la forte réactivité des clusters comparée à celle des nanoparticules.

Avec l'augmentation de $H \geq 1,45$ (domaine II), la taille des clusters C(2) ne change pas ($2R = 3,2 \text{ nm}$). Nous pensons que l'eau supplémentaire déclenche des échanges avec les groupements alcoxy de surface des clusters, jusqu'à ce que la concentration des groupements hydroxyles atteigne une valeur critique égale à $H = 1,75$. A ce stade, la poursuite de la croissance est possible.

En supposant que le Ti_{85} cluster ($5 \times Ti_{17}$) correspond à un taux de condensation $k_c = h_1^* = 1,45$ (où il apparaît), il est facile de montrer que les clusters à $h_2^* = 1,75$ détiennent environ la moitié de la surface des groupements alcoxydes remplacés par des groupes hydroxyles.

Apparemment, les autres réactions entre les clusters Ti_{85} nécessitent une concentration critique de groupements hydroxyles surfaciques.

IV.3.3 Vue d'ensemble de la cinétique de nucléation-croissance

La particularité des mesures réalisées dans ce travail réside dans la grande homogénéité initiale du mélange des réactifs. La majeure partie des réactions ainsi réalisées, montre une faible polydispersité de clusters et des nanoparticules. Ce qui permet une meilleure sélection des buildings-blocks dans la chimie du processus sol-gel.

La vue d'ensemble de la cinétique de réaction et de participation de différents clusters dans le processus de croissance dans la présente étude est schématisée dans la figure IV-6. Ce qui soutient le modèle de croissance hiérarchique avancée par Soloviev et al. [27, 52, 53] (paragraphe I.6.4 du chapitre I).

Toutefois, la hiérarchie ne concerne pas uniquement les particules de l'échelle nanométrique à micrométrique qui apparaissent après le stade de nucléation, mais aussi les sub-nucleis condensés sous forme de clusters. En particulier, nous distinguons deux différents types de clusters stables de taille $2R=2,0$ et $3,2 \text{ nm}$. Ces espèces sont très stables dans nos conditions expérimentales.

Toutefois, nous pouvons voir que leur réactivité chimique diminue progressivement à mesure que leur taille augmente. Bien que les petits groupes, C(1), se condensent par réaction

d'oxolation dès qu'un groupement hydroxyle est présent à la surface de chacun ($H = h_1^*$), les grands clusters C(2), se condensent uniquement après qu'une certaine concentration critique d'eau dans le colloïde est atteinte ($H = h_2^*$). De plus, la vitesse de réaction impliquant C(2) est plus lente que celle de C(1). Nous concluons que la croissance C(2) résulte d'une réorganisation structurale après qu'un nombre d'agrégation critique est atteint, ce qui rend le processus de nucléation irréversible.

Alternativement, une fusion de cinq clusters C(1) a lieu aussitôt que chaque cluster possède à sa surface un groupe alcoxy hydrolysé. Notre attribution de la structure de C(1) à celle de type Keggin [47] est basée sur des mesures in-situ de taille à un taux d'hydrolyse critique $H = h_1^*$. Le cluster $\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{OiPr})_{20}$ peut être un bon candidat.

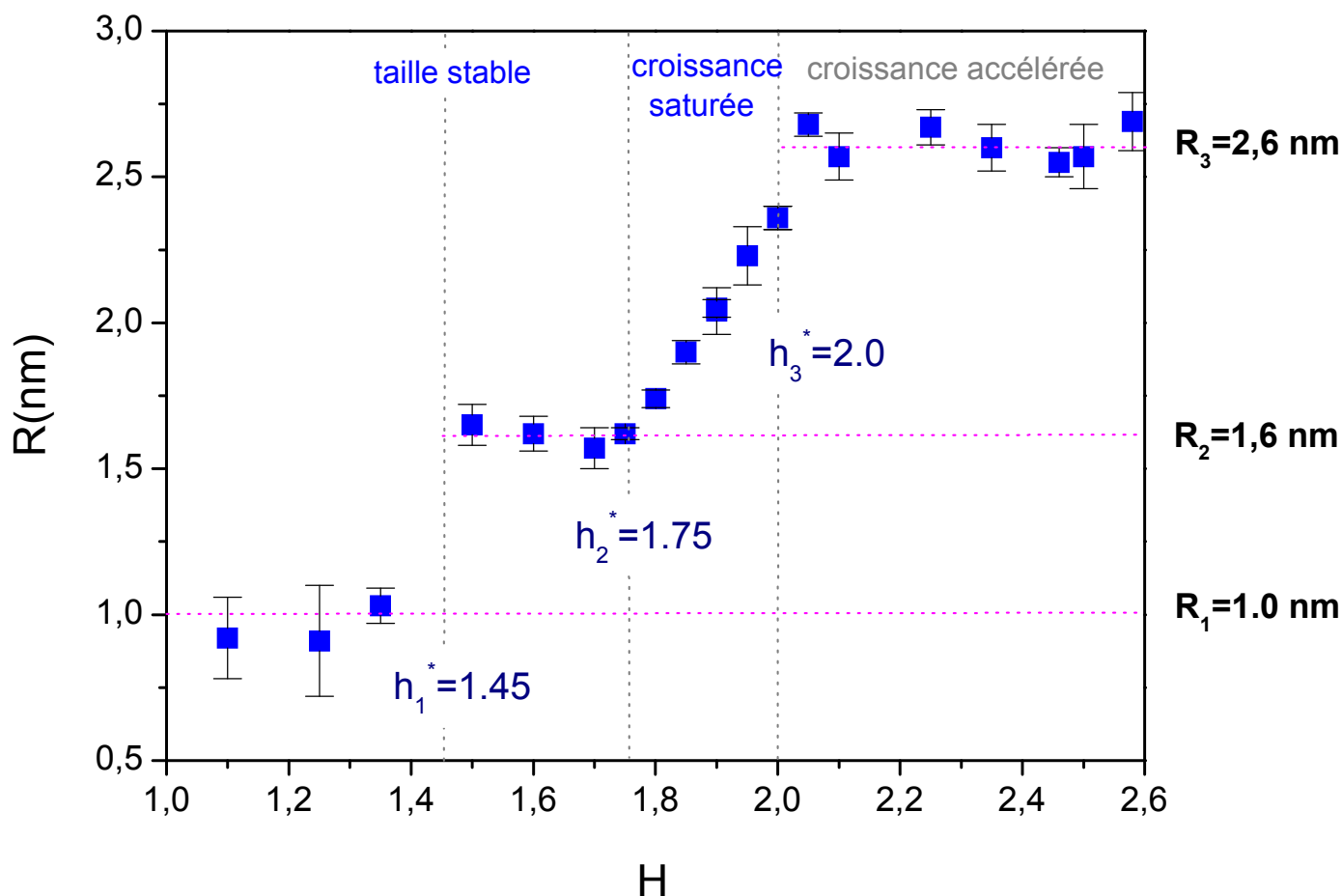


Figure IV-6 : Évolution de la taille des particules de TiO_2 en fonction du taux d'hydrolyse $1,0 \leq H \leq 2,6$ ($[\text{TTIP}] = 0,146\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Le fait que le rayon hydrodynamique $R_h = 0,85\text{ nm}$ est plus petit que celui mesuré (0,95 nm) ; peut être expliqué par l'existence d'une couche de solvant entourant la surface du

cluster et qui est entraînée suite au mouvement brownien de ce dernier. L'épaisseur de cette couche de solvant ($\delta = 1,0 \text{ \AA}$) est plus petite que celle de la molécule d'isopropanol ($L = 4,0 \text{ \AA}$). La haute réactivité due à la faible coordination des liaisons inhérentes aux groupes d'oxo-alcoxyde de titane peut représenter cet effet.

IV.4 Conclusion

La nucléation et la croissance des clusters et nanoparticules de TiO_2 ont été étudiées en utilisant le processus sol-gel avec un taux d'hydrolyse, H , compris entre 1,0 et 2,6. Des distributions de taille quasi-monodisperses ont été obtenues dans chaque expérience, que ce soit pour les clusters et/ou nanoparticules réactifs; cela est dû à l'efficacité du micromélange turbulent des fluides réactifs, contenant le TTIP et l'eau dans l'isopropanol.

Cette approche nous a permis l'identification de quatre domaines cinétiques de croissance et de stabilité des clusters/nanoparticules : $H < 1,45$ (I), $1,45 \leq H \leq 1,75$ (II), $1,75 < H \leq 2,0$ (III) et $H > 2,0$ (IV).

Les plus petits clusters stables C(1) ayant un $R = 0,95 \pm 0,1 \text{ nm}$ apparaissent dans le domaine I, leur structure est attribué à celle de type Keggin observée pour les clusters Ti_{17} -oxo-alcoxy par Steunou et al. [47]. L'autre cluster stable C(2) avec une forme sphérique avec $R = 1,6 \pm 0,05 \text{ nm}$ apparaît dans le domaine II. Il est produit suite à la condensation de cinq clusters C(1). Le domaine III est caractérisé par l'instabilité des clusters : Ils s'agglomèrent rapidement en courtes chaînes linéaires, leur taille est limitée par H . Une fois que la taille des chaînes atteint 2,6 nm ($H = 2,0$), les nucléis se forment et sont sujets à une croissance irréversible jusqu'à la précipitation et l'obtention de poudre de TiO_2 (domaine IV). La hiérarchie de la croissance des clusters observée est une caractéristique unique de la cinétique de croissance du processus sol-gel du TiO_2 .

Cette étude a permis de synthétiser des clusters et nanoparticules de tailles contrôlées en fonction du taux d'hydrolyse utilisé (H). Ceci ouvre une perspective pour le contrôle des propriétés intrinsèques des produits finis.

Nomenclature
Notations

ACF	<i>Fonction d'autocorrélation</i>
a	<i>La part de l'eau consommée par réaction d'agrégation</i>
A, B	<i>Constantes</i>
C_{Ti}	<i>Concentrations de TTIP, M (mol/l)</i>
C	<i>Concentration relative du cluster normalisé sur la concentration initiale des atomes de titane dans la solution C_{Ti}</i>
C_0	<i>Concentration des clusters à $t=0$.</i>
D_f	<i>Dimension fractale des particules.</i>
Da	<i>Nombre de Damköhler</i>
D	<i>Coefficient de diffusion (m^2/s)</i>
H	<i>Taux d'hydrolyse</i>
h^*	<i>Taux d'hydrolyse critique</i>
k_C	<i>Taux de condensation</i>
k_B	<i>Constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} J.K^{-1}$).</i>
N	<i>Concentration des particules</i>
H_0	<i>Taux d'hydrolyse à $t=0$.</i>
I	<i>Intensité de la lumière (Hz)</i>
K	<i>Vitesse de réaction (s^{-1})</i>
k	<i>Constante de la réaction</i>
m	<i>Masse des particules (kg)</i>
N_{Ti}	<i>Nombre d'atomes de titane</i>
R_c	<i>Rayon du noyau du cluster (m)</i>
R	<i>Rayon moyen des particules (m)</i>
R_h	<i>Rayon hydrodynamique des particules (m)</i>
R_r	<i>Rayon géométrique des particules (m)</i>
T	<i>Température ($^{\circ}C$)</i>
t_{acc}	<i>Temps d'accumulation (s)</i>
t_{ind}	<i>Temps d'induction (s)</i>
p	<i>Pression d'injection (bar)</i>

Symboles grecs

δ	<i>Épaisseur de la couche de solvant (\AA)</i>
η	<i>Viscosité dynamique ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)</i>
τ	<i>Temps de corrélation (s)</i>

Chapitre V

Dopage du TiO_2 au stade de nucléation par l'hydroxyurée : vers de nouveaux photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible

Chapitre V : Dopage du TiO_2 au stade de nucléation par l'hydroxyurée ; vers de nouveaux photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible

V.1 Dopage du TiO_2 au stade de nucléation par l'hydroxyurée

V.1.1 Introduction

Plusieurs études ont été consacrées au dopage à l'azote depuis les travaux d'Asahi et al. [1]. La raison de cet « engouement » est l'extension de l'activité photocatalytique du TiO_2 qui est intrinsèquement actif dans l'ultra-violet, vers le rayonnement visible, ce qui ouvrira des perspectives scientifiques et industrielles très intéressantes dans plusieurs domaines.

Cependant, la composition exacte des matériaux dopés élaborés, et la position de l'azote dans la maille du TiO_2 (en substitution ou interstitielle), et sa composition locale (nature des liaisons développées avec les différents atomes présents : O, C...etc) ont fait l'objet de débats. Cette famille de matériaux sera appelée dans ce qui suit N- TiO_2 .

L'exigence la plus importante pour réussir l'implantation du dopant dans photocatalyseur est d'avoir une population de particules de petite taille et monodisperse [194]. En outre, l'homogénéité de répartition du dopant dans la matrice du TiO_2 est un paramètre crucial qui définit les stratégies et les mécanismes de l'activité du matériau [72].

En particulier, une meilleure homogénéité permet d'affiner l'optimisation de la composition du matériau à l'échelle nanométrique, et donc l'obtention d'un gain plus élevé pour l'efficacité photocatalytique.

En raison d'un rapport surface/volume élevé, les nanoparticules et les clusters offrent un meilleur accès aux sites du titane. Généralement, l'activité chimique de ces unités est supérieure à celle du matériau final qu'elles composent, et nous pouvons nous attendre à la formation de fortes liaisons avec les atomes de titane (Ti). Ces conditions peuvent faciliter l'imprégnation des molécules et des atomes de dopant avec une meilleure stabilité du catalyseur, et une faible température.

Nous avons utilisé le réacteur à micromélange rapide pour la production de clusters et nanoparticules monodisperses d'oxo-alcoxyde de titane $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OiPr})_z$. En dopant ces unités via ce même réacteur, nous prévoyons d'atteindre une grande homogénéité de répartition du dopant dans le matériau final.

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode de dopage utilisée pour la synthèse de N- TiO_2 . En effet, nous avons utilisé comme dopant l'hydroxyurée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2$), ce dernier est injecté dans le T de mélange en même temps que les autres réactifs (TTIP et eau), ce qui permet d'obtenir un mélange « parfait », optimisant ainsi l'incorporation de l'azote dans la

maille du TiO₂. Le système des réactifs est le suivant : CH₄N₂O₂/TTIP/eau/isopropanol, la cinétique de croissance des entités issues de ce système est suivie en utilisant la méthode de diffusion de la lumière (DLS/SLS).

V.1.2 Démarche expérimentale

V.1.2.1 Choix du dopant

Plusieurs dopants ont été testés dans l'étude préliminaire comme le montre le tableau V-1. En effet, des tests préliminaires ont été effectués sur chacun des dopants dans les mêmes conditions expérimentales (tableau V-2). Le but de cette approche est de trouver le dopant qui interagit au mieux avec le TTIP et l'eau. Pour cela une certaine stabilité et homogénéité de la solution sont requises afin effectuer des mesures cinétiques fiables et par la suite réaliser des nano-dépôts sur différents supports pour les tests photocatalytiques.

Tableau V-1: *Dopants utilisés pour le dopage du TiO₂*

Dopants		
Hydroxyurée	CH ₄ N ₂ O ₂ Pureté > 98 % (Cristaux blanc)	(Acros Organics)
Hydroxyde d'ammonium	H ₅ NO 28-30% massique de NH ₃ dans H ₂ O	(Acros Organics)
Diéthanolamine	NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ 98%	(AVOCADO)
Triméthylamine	C ₃ H ₉ N 45 % massique en solution aqueuse	(Acros Organics)

Les résultats de ces expériences (tableau V-2) montrent que seul l'hydroxyurée (HyU) répond à nos exigences en formant une solution de couleur jaune vif, témoignant de la formation d'un complexe suite à l'ajout du dopant, car les solutions initiales des réactifs ne sont pas colorées. Cette solution dispose d'un temps de stabilité avant la précipitation (temps d'induction), ce que nous ne retrouvons pas avec les autres dopants, où nous constatons la formation instantanée soit d'un précipité blanc ou d'un gel dès les premiers instants de mélange ; la conséquence en fut l'obturation des canalisations du réacteur, et a rendu impossible de réaliser une étude cinétique fiable. La suite de ce manuscrit sera entièrement dédiée au dopage du TiO₂ avec l'HyU.

Tableau V-2 : Conditions expérimentales et résultats du test préliminaire

Conditions expérimentales du test préliminaire des dopants	
Taux d'hydrolyse H	2
Concentration du TTIP (M)	0,146
Concentration dopant (mM)	0,13
Nombre de Reynolds	4500
Température (°C)	20±0,02
Résultats observés pour chaque dopant	
CH ₄ N ₂ O ₂ (HyU)	Solution de coloration jaune vif
H ₅ NO	Précipité blanc instantané après le mélange des réactifs
NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	Formation de gel après ~ 5 minutes du mélange
C ₃ H ₉ N	Précipité blanc instantané après le mélange des réactifs

V.1.2.2 Méthodes de dopage

Après avoir effectué le choix de l'HyU, nous avons procédé au dopage, en utilisant deux méthodes distinctes :

i) Ajout de dopant dans la solution de nanoparticules après le mélange :

Cette méthode consiste à l'ajout de l'HyU dans le réservoir du réacteur qui collecte les nanoparticules après le mélange, comme le montre la figure V-1-a; une fois le dopant ajouté, nous actionnons un mélangeur à hélice marine, avec une vitesse de 40 tpm. Le problème de cette approche est la limite de solubilité de l'HyU. En effet, nous avons constaté qu'une grande partie du dopant ajouté n'est pas dissoute, ce qui perturbe les mesures cinétiques, et crée des inhomogénéités de répartition du dopant dissous sur l'ensemble des nanoparticules.

ii) Ajout du dopant avant le mélange dans le réservoir de l'eau

Cette approche (figure V-1-b) consiste en la préparation de solution mère de l'HyU dans l'isopropanol, sa limite de solubilité est de 100 mg/ 100 ml d'alcool. Puis nous rajoutons la quantité d'eau correspondant à un taux d'hydrolyse préalablement défini; l'ajout de l'eau ne perturbe pas le système, car l'HyU est très soluble dans l'eau.

Avec cette méthode, nous assurons un contact entre les réactifs et le dopant aux premiers stades des réactions d'hydrolyse-condensation, ce qui facilite l'incorporation du dopant d'une façon homogène dans les nanoparticules. Nous obtenons des solutions de couleur jaune vif, caractéristiques des matériaux dopés à l'azote. De plus, les colloïdes sont stables et homogènes, facilitant ainsi les mesures cinétiques.

C'est cette méthode qui sera utilisée dans l'étude du dopage du TiO_2 au stade de nucléation avec l'HyU.

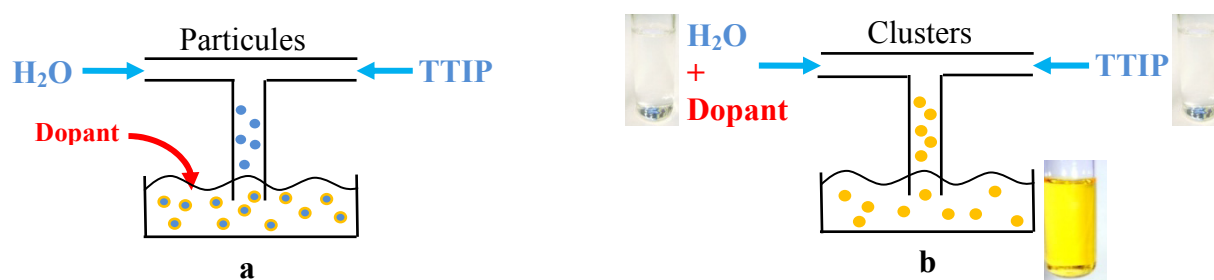


Figure V-1: Schémas des méthodes de dopage utilisées : (a) après mélange ,(b) avant mélange.

V.1.2.3 Conditions expérimentales

Après avoir défini la méthode de dopage, nous avons réalisé plusieurs expériences de dopage en travaillant à différents taux d'hydrolyse, correspondant aux différents domaines cinétiques de nucléation-croissance du TiO_2 définis dans le chapitre IV.

Afin de mettre en évidence l'effet du dopage avec l'HyU sur cette cinétique, nous avons procédé avec des taux de dopage différents, ceux-ci étant limités par la solubilité du dopant dans l'isopropanol qui est ≤ 13 mM.

La difficulté de ces expériences réside dans leur reproductibilité; les réactions mises en jeu sont très rapides, l'ajout de dopant accélère les cinétiques d'induction, et le milieu est très sensible à l'humidité de l'air ambiant. De plus, les solutions mères du dopant préparées doivent être utilisées dans la semaine qui suit leur préparation, car nous avons constaté un effet de vieillissement qui influe sensiblement sur la reproductibilité des expériences. Cependant, toutes les précautions ont été prises pour assurer une bonne fiabilité et reproductibilité des expériences (~5%). Les conditions expérimentales utilisées sont récapitulées dans le tableau V-3.

Tableau V-3: Récapitulatif des conditions expérimentales

Concentration du TTIP(M)	0,146								
Température (°C)	20,0±0,2								
Nombre de Reynolds	4500								
Taux d'hydrolyse H	Concentration de l'HyU (mM)								
1,35									
1,5									
1,6									
1,7									
1,8	4	5	7	8	9	10	12	13	
2									
2,2									
2,5									

V.2 Résultats et discussions

V.2.1 Cinétique des réactions de nucléation-croissance en présence d'HyU

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, il existe deux domaines cinétiques de stabilité des clusters :

- i) $H < 1,45$
- ii) $1,45 < H < 1,75$

Ils correspondent respectivement à des tailles de particules de $2R = 2$ nm et 3,2 nm.

En outre, dans le domaine $1,75 < H \leq 2,0$ les clusters subissent une croissance saturée : ils s'agglomèrent en courtes chaînes, dont la taille est limitée par H. Dans le domaine $> 2,0$, les nucléis d'une taille de 5,2 nm sont formés et sont sujets à une croissance accélérée irréversible pendant la période d'induction. La cinétique d'induction montre un ordre de réaction élevée par rapport aux concentrations des réactifs C_{Ti} et C_{H_2O} selon l'équation suivante [27, 52] :

$$k_{ind} \propto C_{Ti}^{-6} (H - 1,45)^{-5} \quad (V-1)$$

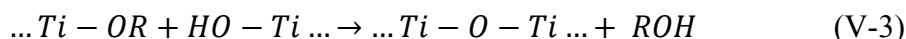
La cinétique d'induction montre une faible dépendance à la température, qui influence la morphologie des particules en croissance [191]. Dans nos conditions expérimentales et à une température de 20°C, les nucléis s'agglomèrent en chaînes quasi-linéaires à faible dimension fractale $D_f = 1,0$.

L'ajout de dopant peut changer cette cinétique réactionnelle. Cela peut être mis en évidence par la méthode de diffusion de la lumière, qui procure les informations sur l'évolution temporelle du rayon des particules et de l'intensité diffusée par l'ensemble de ces

nanoparticules. Cette dernière peut être représentée avec un moment d'ordre deux de la fonction de distribution de masse $F(m,t)$ [57] :

$$I(t) \propto \mu_2(t) = \int m^2 F(m,t) dm \quad (V-2)$$

Afin de valider le dopage, nous avons utilisé $H=2,0$, qui est nécessaire pour la nucléation, mais n'est pas suffisant pour alimenter la croissance ultérieure. La réaction dominante d'oxolation (réaction V-3) disparaît dans ces conditions, et la période d'induction qui précède le processus de précipitation des solides tend vers l'infini (nous ne considérons pas ici une cinétique plus lente, comme exemple les réactions d'alcoxolation).



Les courbes $R(t)$ et $I(t)$ pour différentes concentrations molaires d'hydroxyurée sont présentées dans la figure V-2. Elles sont caractéristiques de la cinétique d'induction classique du processus sol-gel, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, avec une faible augmentation du signal, suivi d'une croissance explosive à la précipitation. Toutefois, l'ajout de dopant raccourcit le temps d'induction des solutions préparées. Ceci met en évidence les réactions de condensation entre les nanoparticules de TiO₂ et les molécules d'HyU. Une tendance similaire a été observée avec l'ajout de l'eau en présence d'HyU : l'augmentation du taux d'hydrolyse H accélère la cinétique d'induction, cela est représenté dans la figure V-3.

En outre, ce comportement est mis en évidence dans une gamme de H correspondant aux différents domaines cinétiques de nucléation-croissance des nanoparticules de TiO₂ définis dans le chapitre IV.

Comme l'ont montré nos études précédentes, le temps d'induction (t_{ind}) peut être une mesure de la vitesse de réaction présentée par la pente initiale de la courbe $I(t)$:

$$r = \frac{dI}{dt} \equiv t_{ind}^{-1} \quad (V-4)$$

Nous utilisons cette relation pour tenir compte de la vitesse de réaction comme une fonction de H et de la concentration d'HyU, ce qui est représenté dans la figure V-4.

Nous pouvons constater que la vitesse d'induction r (M , H) varie d'une façon exponentielle que ce soit avec l'ajout de HyU (H constant) ou de l'eau (HyU constant). Les pentes des courbes (figure V-4) sont respectivement $\frac{dr}{dC_{HyU}} = 153 \pm 12 \frac{s^{-1}}{M}$ et $\frac{dr}{dC_{H_2O}} = 21 \pm 1 \frac{s^{-1}}{M}$.

Ce résultat montre une dépendance significative de la vitesse d'induction à l'ajout du dopant, largement plus importance que celle de H (avec $C_{H_2O} = HC_{Ti}$). Nous reviendrons sur l'explication de la participation de H₂O et de l'HyU dans les réactions d'induction (paragraphe V-2-7).

Comme l'ont montré Soloviev et al. [27], les mesures simultanées SLS/DLS de l'intensité de la lumière diffusée $I(t)$ et du rayon hydrodynamique $R(t)$ des nanoparticules pendant l'agrégation permettent de déterminer la dimension fractale des structures en croissance. Cela n'est pas évident quand leur taille appartient au domaine de Rayleigh : $R \ll \lambda$. Cependant, l'intensité de la lumière diffusée peut être exprimée pendant l'agrégation (avec conservation de la masse M , $N = M/m$ est le nombre de particules par unité de volume) comme suit (cf. chapitre II, paragraphe II.2.5.3) :

$$I \propto N \cdot m^2 = m \propto R^{D_f} \quad (\text{V-5})$$

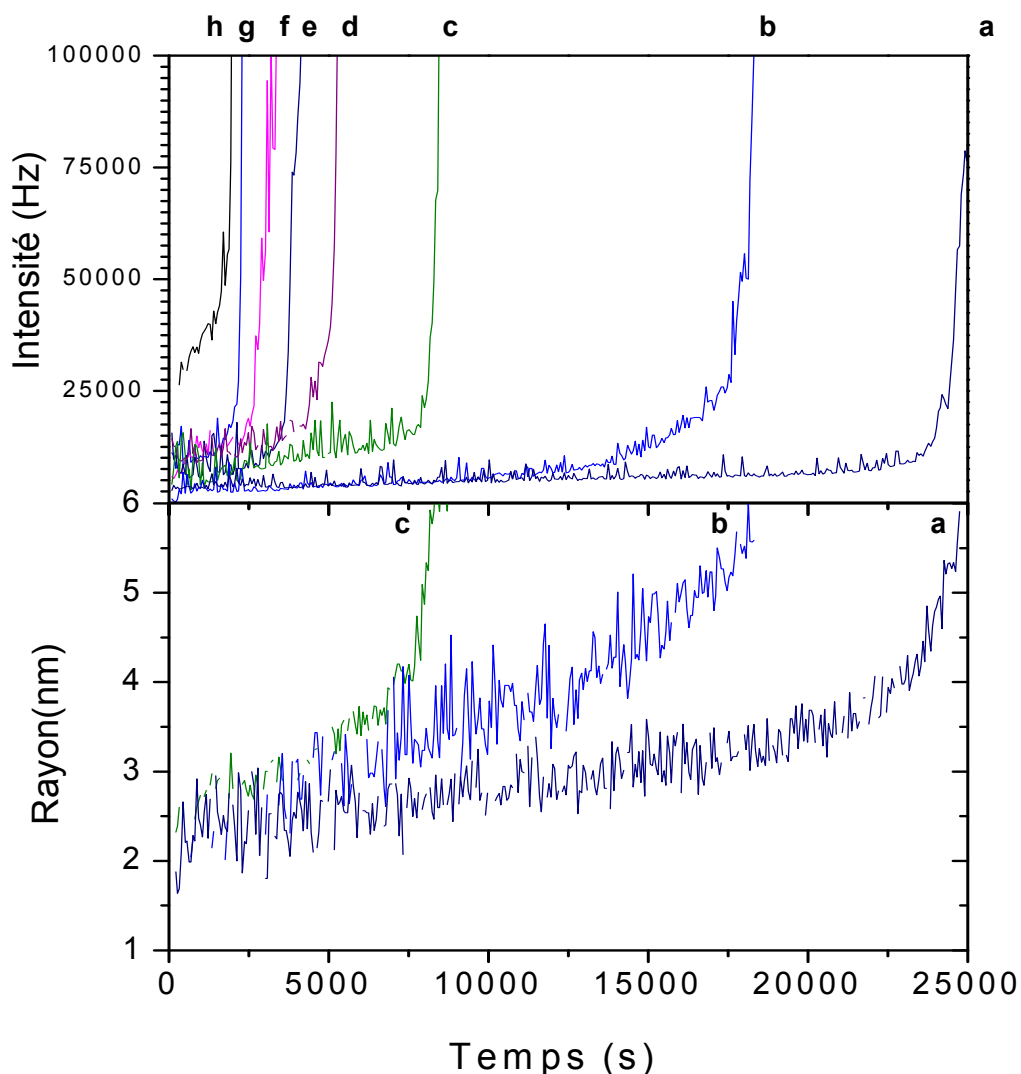


Figure V-2 : Evolution de l'intensité de la lumière diffusée et du rayon des nanoparticules durant la période d'induction du processus sol-gel à différentes concentrations d'HyU : 4 (a) 5 (b), 7 (c), 8 (d), 9 (e), 10 (f), 12 (g) et 13 mM (h) ($C_{Ti}=0,146$ M, $H=2,0$, $T=20^\circ\text{C}$, $Re = 4500$)

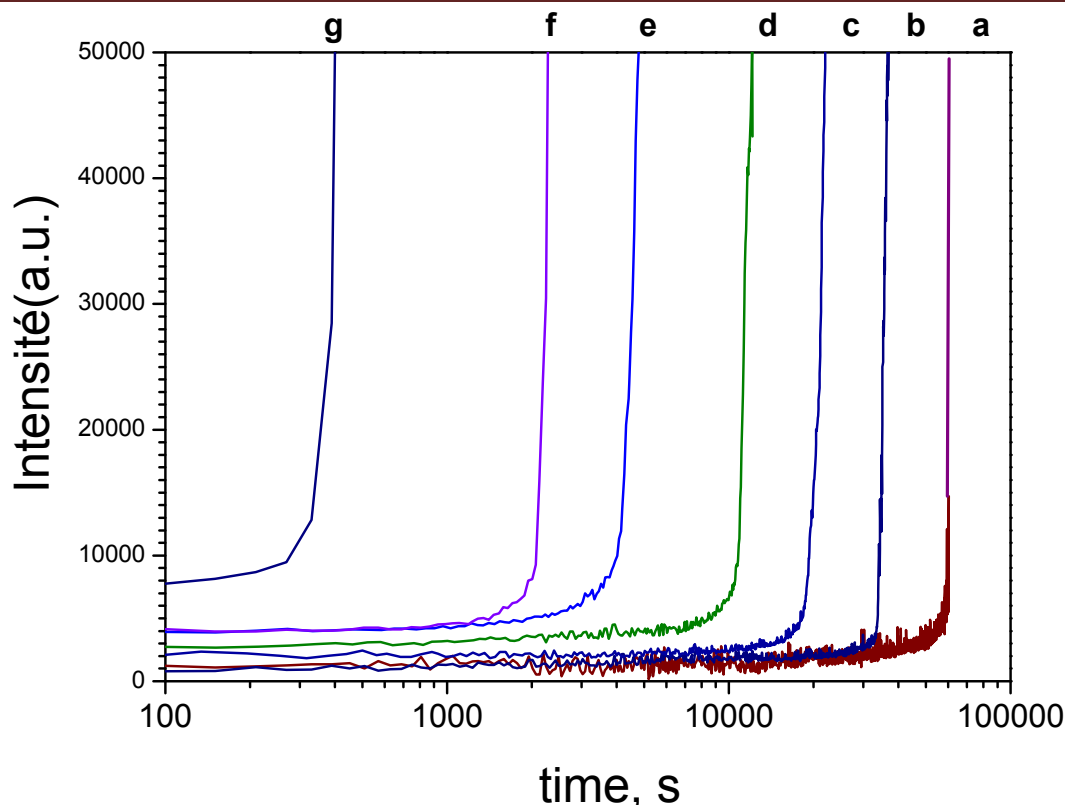


Figure V-3 : Evolution de l'intensité de la lumière diffusée durant la période d'induction du processus sol-gel à différents H ; $H = 1,5$ (a), $1,6$ (b), $1,7$ (c), $1,8$ (d), $1,9$ (e), $2,0$ (f) et $2,2$ (g) ($C_{Ti} = 0,146$ M, $C_{HyU} = 0,013$ M, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $Re = 4500$).

La pente de la courbe paramétrique $I(R)$ (t est le paramètre) sous la forme logarithmique reflète la dimension fractale des nanoparticules D_f :

$$D_f = \frac{\ln(I)}{\ln(R)} \quad (\text{V-6})$$

La figure V-5 présente à l'échelle logarithmique l'intensité de la lumière diffusée en fonction du rayon des nanoparticules, avec une concentration d'HyU $C_{HyU} = 13\text{mM}$ et un taux d'hydrolyse $H = 2,0$ (qui correspond au seuil de la nucléation comme nous l'avons montré dans le chapitre IV).

Il a été précédemment démontré expérimentalement [195] et théoriquement [196], que le régime d'agrégation limité par diffusion (DLA) est le résultat de la croissance fractale à $D_f = 1,8$, alors que l'agrégation limitée par réaction (RLA) aboutit à une valeur de dimension fractale légèrement supérieure $D_f = 2,1$ [197]. Les valeurs obtenues dans nos expériences correspondent à un régime d'agrégation RLA, elles sont nettement différentes de celles correspondant à la période d'induction du TiO₂ pur (avec nos conditions expérimentales nous avons observé une faible dimension fractale $D_f \approx 1,4$ [191])

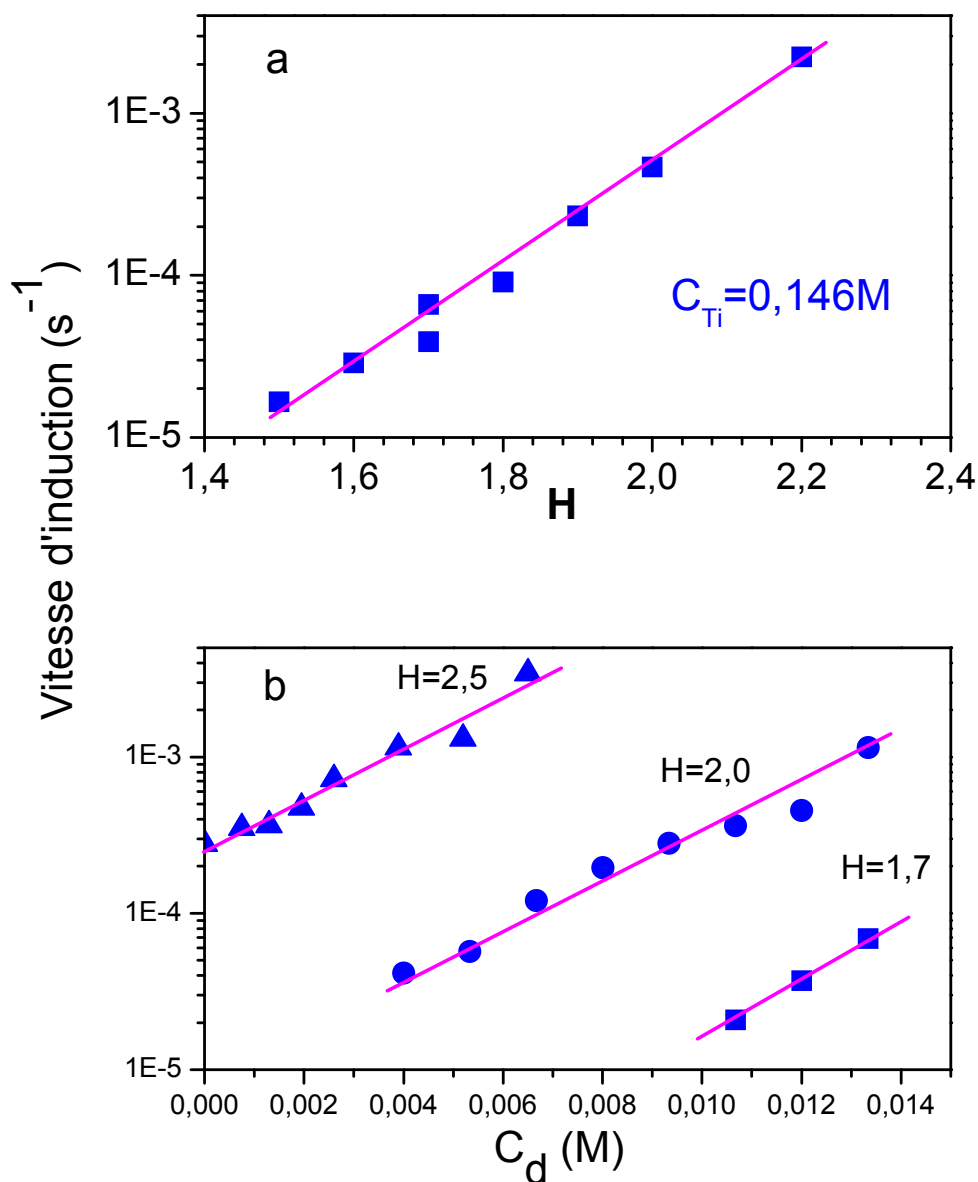


Figure V-4 : Vitesse d'induction en fonction de : (a) H avec $C_{\text{HyU}}=0,013\text{ M}$, (b) différentes concentrations d'HyU pour $H=1,7, 2,0$ et $2,5$ ($C_{\text{Ti}}=0,146\text{ M}$, $T=20^\circ\text{C}$, $Re=4500$).

La dimension fractale observée $D_f=2,1$ peut aussi résulter de processus d'agrégation dit « Brownian-walk ». En tout cas, cette forte modification de la morphologie des nanostructures avec l'ajout du HyU, met en évidence l'efficacité de la méthode de dopage des nanoparticules au stade de nucléation-croissance.

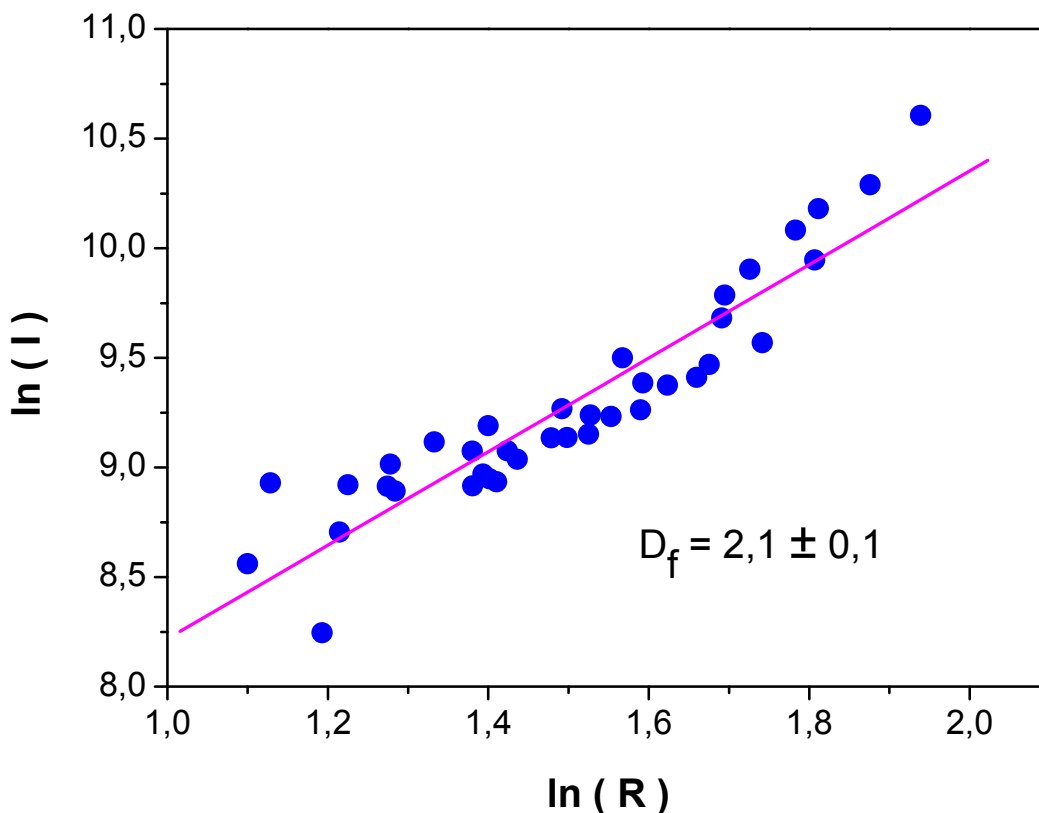


Figure V-5 : Courbe logarithmique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction du rayon des nanoparticules ($C_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ M}$, $C_{\text{HyU}} = 13 \text{ mM}$, $H = 2,0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Re = 4500$).

V.2.2 Spectre d'absorption UV/V

Comme nous l'avons constaté dans la partie précédente, la cinétique des réactions des clusters et nanoparticules de TiO_2 change sensiblement au contact de l'HyU. Cela nous laisse supposer la formation d'un complexe HyU- TiO_2 . La méthode d'absorption UV-visible peut confirmer ou non cette hypothèse et apportera une réponse limpide sur l'existence ou non du complexe, cela en réalisant des spectres d'absorption à la fois sur des colloïdes purs et dopés avec l'HyU. Ceux-ci sont présentés dans la figure V-6. La solution de colloïdes du TiO_2 pur est incolore, mais l'ajout de l'HyU au stade de nucléation engendre une coloration jaune vif de la solution, visible à l'œil nu. Cela s'explique par le passage de l'absorption du domaine spectral des UV vers le domaine du visible. L'absorption fondamentale des clusters oxoalcoxy est inférieure à 360 nm (figure V-6 courbe a), comme il a été rapporté par Soloviev et al. [53]. Avec le dopage, l'absorption s'étend jusqu'à ~550 nm (figure V-6 courbes b et c). Cette intense absorption dans la gamme bleu-vert peut être attribuée à la formation du

complexe HyU-TiO_2 . Ces coefficients d'absorption ont été mesurés, le tableau V-4 récapitule ces mesures.

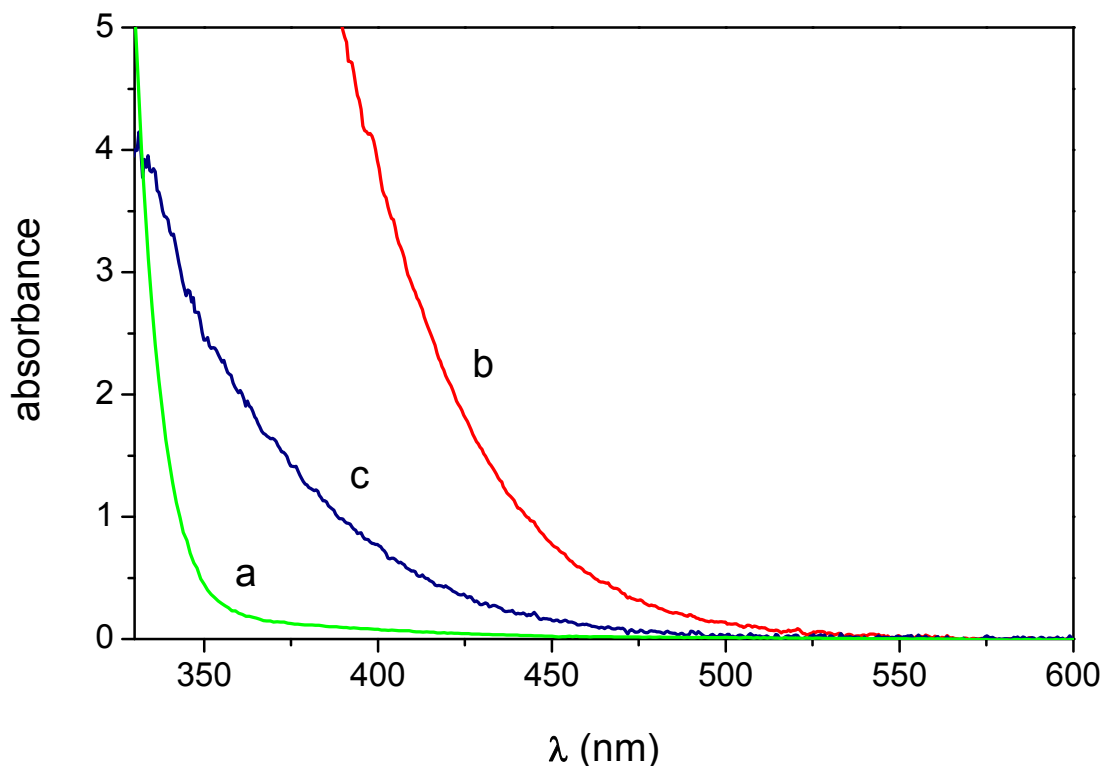


Figure V-6: Spectres d'absorption des solutions colloïdales de nanoparticules de TiO_2 pur (a) et HyU-TiO_2 (b,c) : (b) sans dilution (c) avec dilution 1 : 5 dans l'isopropanol ($C_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ M}$, $C_{\text{HyU}} = 13 \text{ mM}$, $H = 2,0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Re = 4500$). Le chemin optique est de 1 cm.

Tableau V-4: Coefficients d'absorption du complexe HyU-TiO_2

Coefficients d'absorption (cm^{-1})	$\lambda(\text{nm})$
$\alpha_0 = 2,1 \pm 0,1$	425
$\alpha_0 = 0,93 \pm 0,05$	450

La réversibilité de la réaction de dopage peut être identifiée à partir des expériences de dilution de la solution de colloïdes dopés. En effet, nous avons préparé pour cette expérience une solution colloïdale de nanoparticules de TiO_2 avec les conditions standards du réacteur à micromélange rapide, avec l'ajout de 13 mM d'HyU au stade de nucléation. Ensuite, la mesure de l'absorption des colloïdes a été effectuée en réalisant des dilutions dans l'isopropanol.

Nous supposons que la formation du complexe HyU-TiO_2 est réversible, elle est exprimée par la réaction suivante :



Avec k_{eq} la constante d'équilibre :

$$k_{eq} = \frac{AM}{mn} \quad (V-8)$$

Où A, M, m et n sont respectivement les concentrations molaires d'alcool, du complexe HyU-TiO₂, d'HyU et des sites de TiO₂ disponibles pour la complexation (n_0 est le nombre total de chaque site et m_0 est le nombre de molécules d'HyU initialement injectées dans un volume unitaire de la solution) par unité de volume de la solution. Sachant que $n_0 = n+m$ et $m_0 = m+M$ avec $n_0 \gg m_0$, nous pouvons écrire une expression pour la concentration du complexe :

$$M = \frac{m_0}{1+A.(k'_{eq}n_0)^{-1}} \quad (V-9)$$

Avec la dilution d , les valeurs de n_0 et m_0 deviennent : $d = \frac{m_0}{m_{0d=1}} \equiv \frac{n_0}{n_{0d=1}}$ ($d < 1$). Comme le coefficient d'absorption α est proportionnel à la concentration du complexe (équation V-9), il peut être présenté selon cette équation :

$$\alpha = \alpha_{0d=1} \frac{(k'_{eq}+1)d^2}{(k'_{eq}d+1)} \quad (V-10)$$

Avec $k'_{eq} = \frac{k_{eq}.n_{0d=1}}{A}$ et $\alpha_{0d=1}$ correspondant à l'absorption du complexe avant dilution. La comparaison entre les expressions de k_{eq} et k'_{eq} montre que la réaction V-7 peut être réduite à l'équilibre entre les molécules libres d'HyU et celles en liaison avec TiO₂. Cela est expliqué par le fait que $A \gg n_0 \gg m_0$.



Le fit des données expérimentales à l'aide de l'équation (V-10) est présenté dans la figure V-7, une valeur de $k'_{eq} \approx 9$ a été trouvée. Ce résultat indique que dans nos conditions expérimentales :

- i) L'équilibre V-11 est fortement déplacé vers la formation du complexe HyU-TiO₂
- ii) Les sites surfaciques du TiO₂ disponibles pour la complexation ne sont pas saturés par la concentration de l'HyU utilisée. Cependant, comme nous n'avons pas perçu de signe de saturation, le taux de dopage est plutôt limité par la solubilité de l'HyU dans l'isopropanol, que par la capacité de réception des nanoparticules de TiO₂.

- iii) La quantité maximale de dopant correspond à un rapport atomique $\frac{N}{Ti} \approx 16\%$ (en considérant 2 atomes d'azote par molécule d'HyU)

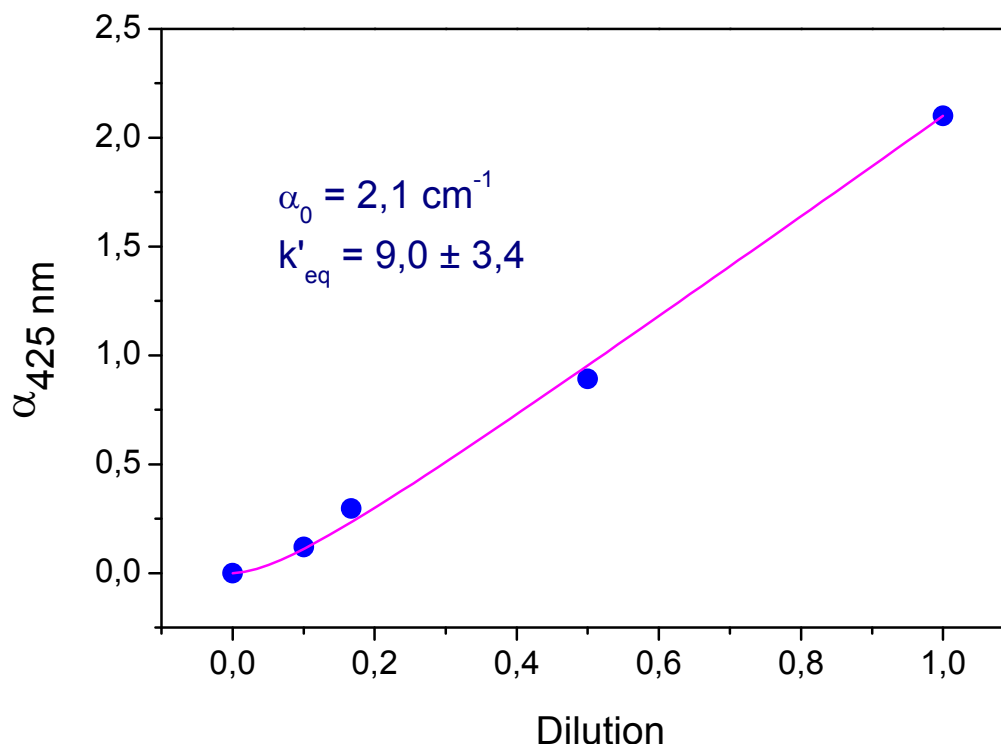


Figure V-7 : Absorbance de la solution colloïdale de nanoparticules de TiO_2 dopées en fonction de la dilution ($C_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ M}$, $C_{\text{HyU}} = 13 \text{ mM}$, $H = 2,0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Re = 4500$).

V.2.3 Spectroscopie Raman et FTIR

Les spectres Raman et FTIR fournissent des informations concernant la nature des liaisons mises en jeu pour former le complexe HyU- TiO_2 . Dans ces analyses nous considérons la gamme de fréquences de vibration comprise entre 1300 et 1700 cm^{-1} , où apparaissent les bandes de vibration caractéristiques de l'HyU. Leur identification a été déduite des modes de vibrations intrinsèques de l'urée qui a été très étudiée [114, 117, 164, 198]. Le tableau V-5 présente les vibrations respectives de l'urée, HyU et HyU- TiO_2 .

Tableau V-5 : Fréquences de vibrations en cm^{-1} de l'urée/NO, HyU et HyU- TiO_2

Vibrations	$\text{NH}_2\text{CONH}_2^{\text{a,b}}$ (urée)	NH_2CONHOH	TTIP + HyU
ν_1 C=O	1688	1595	1550
ν_2 NH_2	1603	1642	1640
ν_3 NH_2	1629		
ν_4 C-N	1464	1484	≥ 1530
ν_5 N-O	(1337 ^c)	1408	≥ 1460
^a [198] ^b [199] ^c [200]			

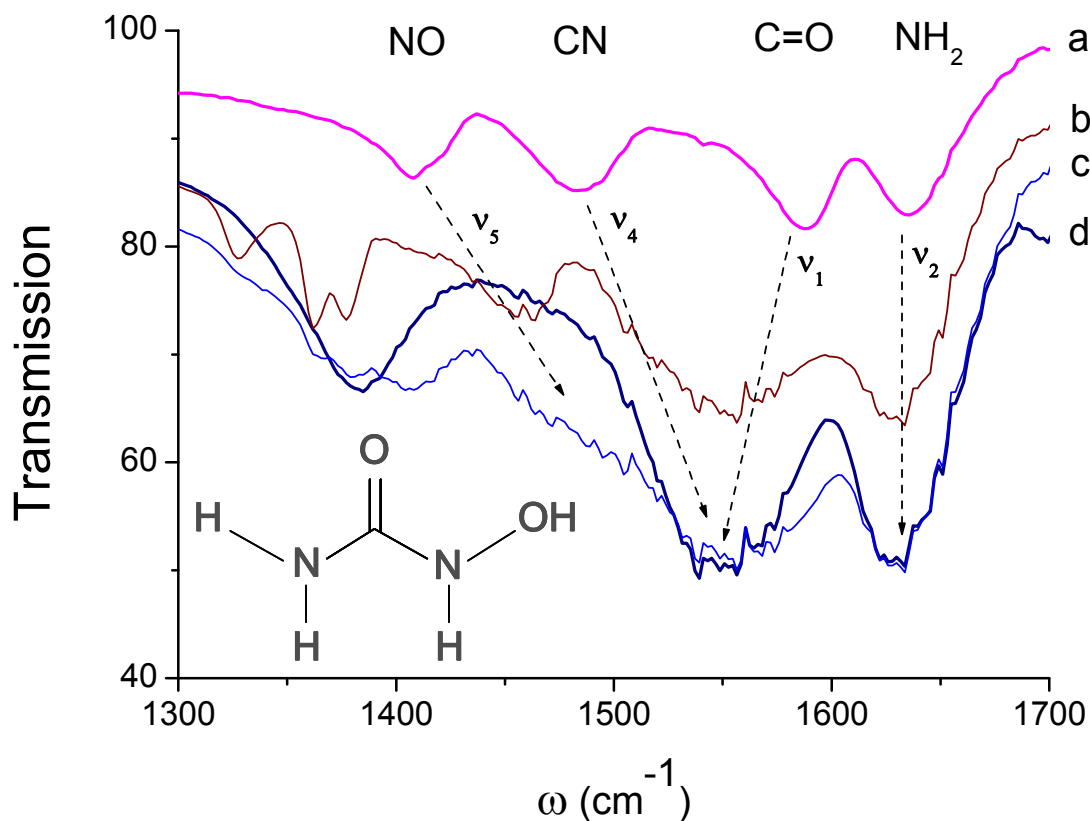


Figure V-8 : Spectres FTIR d'HyU pur (a) et HyU-TiO₂ séché respectivement à : 25 °C pendant 10 h (b), 80°C pendant 0,5 h (c) et 4 h (h)

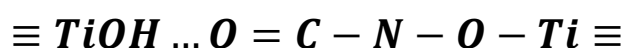
Les bandes ν_1 et ν_2 possèdent un caractère mixte de vibrations de valence de CO et de déformation de NH₂. Il existe un désaccord dans leurs attributions. Nous avons utilisé celles de Yamaguchi et al. [199], qui ont conforté ces mesures d'absorption IR et Raman par des calculs théoriques. Les bandes ν_3 et ν_4 correspondent respectivement aux modes de déformation du groupement NH₂ et de valence de CN [198, 199]. La vibration ν_5 correspond au mode de valence des unités NO [200].

L'étude comparative des spectres FTIR a été effectuée entre HyU microcristallin et des poudres préparées par séchage du mélange HyU/TTIP/isopropanol aux températures respectives de 25°C et 80°C. Après le mélange des réactifs, nous constatons l'apparition d'une coloration rouge de la solution des réactifs, ce qui témoigne de la formation du complexe. Le choix de ces échantillons est expliqué par le fait que la formation d'un complexe HyU-TiO₂ progresse à des températures plus élevées et des temps plus longs. En même temps, le TiO₂ conserve son caractère amorphe inhérent à la phase d'oxo-alcoxy des nanoparticules colloïdales.

Les spectres FTIR mesurés sont présentés dans la figure V-8. La comparaison entre ces spectres met en évidence des changements des modes de vibration. En effet, les fréquences des bandes des groupements C=O, NO, et CN se déplacent; quand ν_1 diminue, ν_4 et ν_5 augmentent. D'autre part, les fréquences ν_2 et ν_3 du groupement NH₂ ne sont pas affectées significativement par les réactions :

$$\begin{aligned} \nu_2 \text{ et } \nu_3 (\text{NH}_2) &\approx \text{constante} \\ \nu_1 (\text{C} = \text{O}) &\searrow \\ \nu_4 (\text{C} - \text{N}) \text{ et } \nu_5 (\text{N} - \text{O}) &\nearrow \end{aligned}$$

Ce résultat est confirmé par les spectres Raman présentés dans la figure V-9. En effet, des déplacements de bandes ont été observés : C=O vers le rouge et NO vers le bleu. Ces observations nous permettent de proposer une structure du complexe HyU-TiO₂ formé. Le groupement NH₂ de l'HyU (figure V-8) est isolé, il ne génère pas de formation de nouvelles liaisons avec ses voisins. En revanche, la forte redistribution de la chaîne O=C-N-O- (la bande ν_1 s'atténue et les faibles bandes ν_4/ν_5 s'accroissent) suggère une intégration structurale dans le nouveau complexe. Le groupement hydroxyle de l'HyU peut être sujet à une condensation avec les groupements hydroxyles de surface du TiO₂, formant ainsi une liaison covalente. La double liaison de l'oxygène de l'HyU peut former une liaison hydrogène avec les autres groupements hydroxyles ou avec un atome de titane d'un autre cluster. Cela est illustré comme suit :



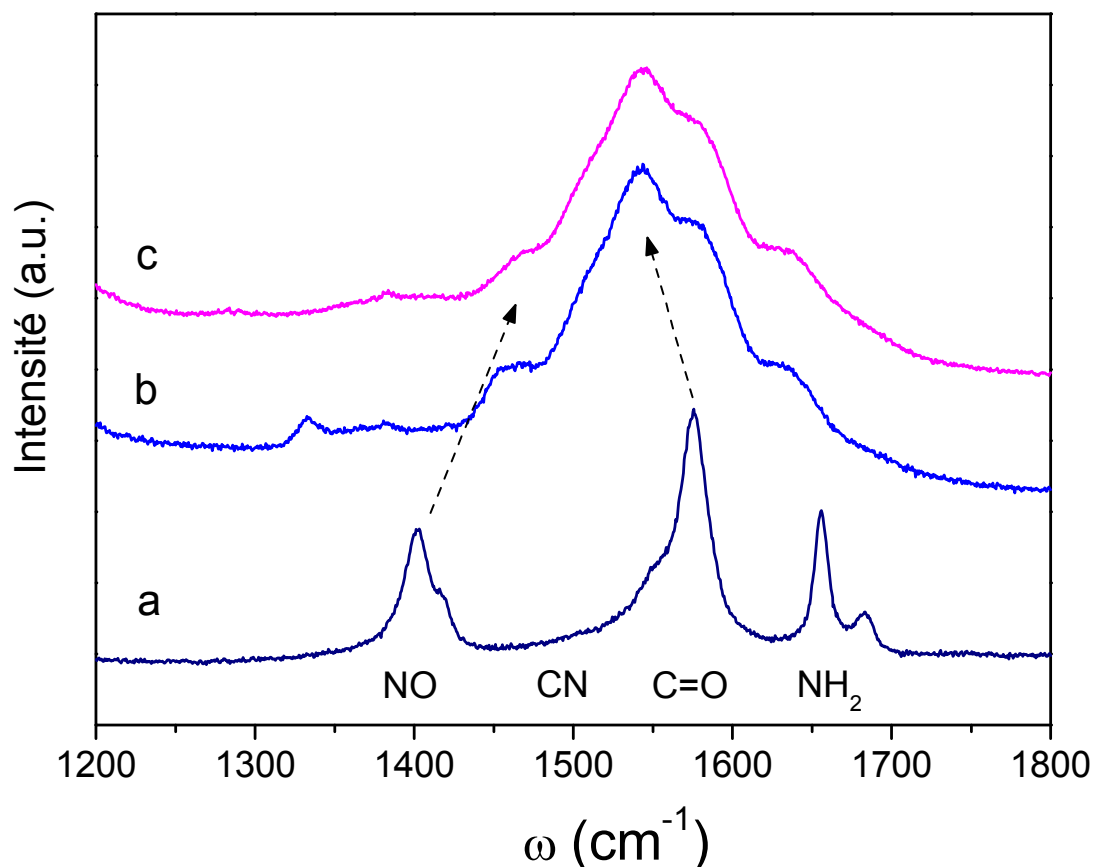


Figure V-9 : Spectres Raman de l'HyU pure (a) HyU- TiO_2 séché à 25°C pendant 10 h (b) et 80°C pendant 4h (c).

Notre étude est la première à rapporter l'observation du complexe HyU- TiO_2 , par contre, les complexes métal-urée ont été particulièrement étudiés. En particulier, les cations Pd^{2+} , Pt^{2+} forment une liaison métallique avec l'atome d'azote, tandis que Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ti^{3+} sont liés à l'oxygène [201, 202]. Dans le premier cas, la liaison de l'azote avec le métal apporte une augmentation du caractère de la double liaison C=O [201]. Par contre, dans le dernier cas la coordination augmente le caractère de la liaison simple du groupe C=O, en déplaçant la bande correspondante vers de basses énergies; par conséquent, la bande du groupe C-N se déplace vers des fréquences plus élevées. Une comparaison avec les spectres mesurés soutient notre hypothèse de la structure du complexe d'HyU- TiO_2 .

V.2.4 Analyse XPS

En raison de la forte absorption des matériaux solides synthétisés, la méthode XPS est sensible aux couches inférieures à 10 nm. Toutefois, dans notre cas cette méthode est adéquate pour la caractérisation de nos nanomatériaux sous forme de poudre, qui se compose d'agrégats de nanoparticules dopées à l'azote de taille de ~ 5 nm. Les informations recueillies des premières couches du nanomatériau peuvent être considérées comme représentatives du volume de l'échantillon analysé.

La position des bandes caractéristiques et le rapport molaire des poudres de TiO_2 et celles d'HyU- TiO_2 sont présentés dans le tableau V-6 (voir annexe IV pour les spectres XPS).

Pour Ti, tous les échantillons montrent la même forme de pics et les mêmes énergies de liaison caractéristiques du doublet classique Ti $2p_{3/2}$ à environ 459 eV, indiquant la présence des espèces Ti^{4+} (TiO_2). La formation de la liaison Ti-N caractérisée par l'apparition du pic Ti $2p_{3/2}$ à environ 455,5 eV n'est pas observée.

Le pic du Carbone C 1s peut être décomposé en trois bandes, le carbone aliphatique classique C-(C, H) à 284,8 eV qui est utilisé pour la calibration de toutes nos mesures (il contamine généralement tous les échantillons). A une énergie plus élevée de 1,5 eV (286,3) nous retrouvons le C impliqué dans une liaison simple avec O ou N. A environ 289 eV, différents types de liaisons simples ou doubles impliquant le carbone C avec O et/ou N apparaissent. Les atomes de carbone interstitiels [203] ne sont pas détectés dans nos échantillons.

Le pic de l'oxygène O1s peut être décomposé en trois bandes. La plus grande est à 530 eV, elle correspond à la liaison entre O et Ti dans la matrice du TiO_2 . Les deux autres à 531 eV et 532 eV sont plus difficiles à attribuer, pouvant provenir de différentes espèces adsorbées. A titre d'exemple, le pic à 531,5 eV est compatible avec le processus aboutissant à la nitruration Ti-O-N [203].

Les pics de l'azote N1s, peuvent avoir en fonction de l'échantillon deux ou trois composantes : à 398 eV (N1), à 400 eV(N2) et à 401,5 eV(N3) (figure V-10a). Auparavant, ces composantes ont été attribuées à l'azote atomique (N1) et moléculaire (N2, N3) [204]. Les composantes N2 et N3 sont caractéristiques respectivement du groupement amine (NH_2) et de son homologue protoné. Encore une fois, la liaison N-Ti n'est pas formée, son pic caractéristique de l'azote N 1s à 396 eV n'est pas observé.

Afin de mieux comprendre ces résultats, nous avons également analysés trois échantillons de référence ($\text{TiO}_2^{\text{a, c et d}}$ dans le tableau V-6), préparés dans différentes conditions : dans le réacteur à micromélange avec une injection avec l'azote (a), avec l'hélium(c) et avec une synthèse sol-gel classique (d). La présence de N2 et N3 indique d'abord que l'on peut

probablement attribuer ces deux éléments à des impuretés d'azote provenant de l'azote gazeux utilisé pour le réacteur sol-gel et/ou du contact avec l'air ambiant. En outre, après traitement thermique (TiO₂/ T)(cf. figure V-10 b et d), N3 et une part importante de N2 disparaissent, confirmant que ces espèces n'ont été que faiblement adsorbées sur la surface des nano-TiO₂ ($S_{\text{BET}} \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ [205]).

On pourrait envisager la même attribution pour les échantillons dopés avec l'HyU. N3 montre le même comportement, mais N2 est sensible à l'ajout de dopant, de plus, cette sensibilité se manifeste à des concentrations relativement élevées d'HyU, $C_{\text{HyU}} \geq 8 \text{ mM}$. Nous concluons que l'origine de N2 n'est pas seulement due aux impuretés d'azote externe adsorbées. Cependant, les mesures d'absorption UV-visible montrent la formation du complexe HyU-TiO₂ à toutes les concentrations utilisées (figure V-7). Cela soutient fortement l'hypothèse de substitution des molécules faiblement liées à la surface par l'HyU, cette substitution ne modifiant pas sensiblement la position du pic N 1s.

Les échantillons d' HyU-TiO₂ traités thermiquement montrent la même composition (N2) que le TiO₂/T (voir figure V-10 c et d). Selon Asahi et al. [163], N2 peut être attribué aux sites d'azote interstitiels NO_i. Ceci est cohérent avec la coloration des échantillons dopés, indiquant que l'interaction entre les espèces azotées avec le support, dans ce cas, est différente d'une simple adsorption des impuretés d'azote. Suivant le même auteur, la bande N1 présente à des concentrations élevées d'HyU (13 mM) est attribuée aux sites d'azote en substitution à l'oxygène. L'analyse théorique de Di Valentin et al. [105] soutient à l'inverse que les espèces de l'azote dominantes dans nos conditions de préparation sont interstitielles.

Tableau V-6 : rapport atomique des poudres préparées de TiO₂ pur et d'HyU-TiO₂

Rapport atomique	BE (eV)	TiO ₂ ^a	TiO ₂ /T ^b	TiO ₂ ^c	TiO ₂ ^d	HyU-TiO ₂ ^a C _{HyU} =4 mM	HyU-TiO ₂ ^a C _{HyU} =8 mM	HyU-TiO ₂ ^a C _{HyU} =11 mM	HyU-TiO ₂ ^a C _{HyU} =13 mM	HyU-TiO ₂ /T ^b C _{HyU} =13 mM
O/Ti	-	2,58	2,12	2,51	2,47	2,45	2,53	2,43	2,37	2,16
O1/Ti	~530	1,96	1,84	1,76	1,75	1,83	1,90	1,86	1,82	1,77
O2/Ti	~531	0,44	0,16	0,56	0,51	0,40	0,41	0,37	0,36	0,25
O3/Ti	~532	0,18	0,12	0,20	0,21	0,22	0,22	0,21	0,19	0,13
N/Ti	-	0,072	0,015	0,054	0,060	0,105	0,094	0,120	0,149	0,014
N1/Ti	~398	-	-	-	-	-	-	-	0,006	-
N2/Ti	~400	0,051	0,015	0,049	0,054	0,078	0,068	0,090	0,119	0,014
N3/Ti	~401.5	0,022	-	0,005	0,007	0,027	0,025	0,030	0,024	-
C/Ti	-	2,01	0,77	4,01	3,56	2,09	2,12	2,01	1,71	0,73
C1/Ti	284,8	1,44	0,58	3,24	2,80	1,42	1,46	1,42	1,18	0,54
C2/Ti	286,3	0,43	0,11	0,72	0,58	0,51	0,47	0,44	0,38	0,11
C3/Ti	~289	0,15	0,08	0,15	0,18	0,16	0,19	0,15	0,15	0,08

^a échantillon séché à 80°C, ^b échantillon traité thermiquement T= 450°C pendant 4 heures

^c injection des fluides réactifs avec l'hélium au lieu de l'azote, ^d échantillon préparé par la méthode sol-gel classique

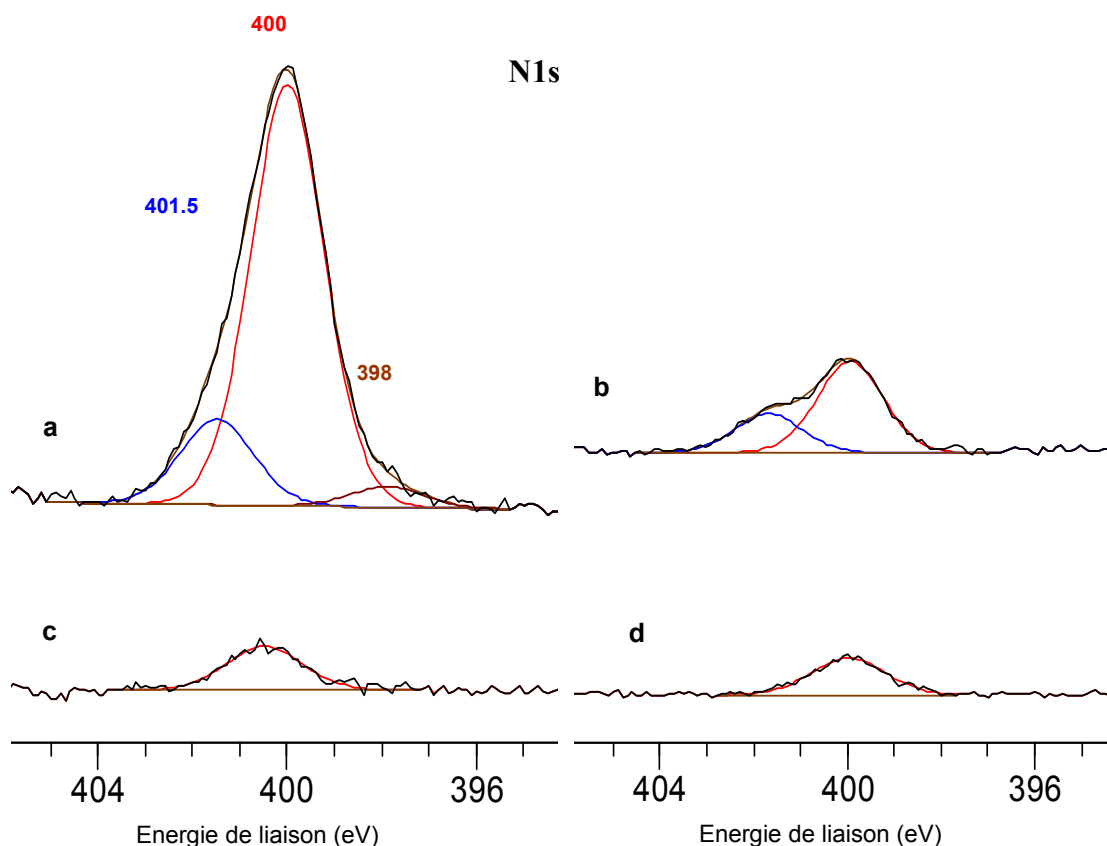


Figure V-10 : Spectres XPS des poudres : HyU- TiO_2 (a) et TiO_2 pur (b) séchées à 25°C, et HyU- TiO_2 (c) et TiO_2 pur (d) traitées à 450°C pendant 4h.

La calcination à $T \geq 450^\circ\text{C}$ diminue fortement le signal N 1s dans les échantillons d'HyU- TiO_2 (cf. figure V-10 (a, c) et le tableau V-6). Ceci indique une influence cruciale de la température sur la rétention de l'azote des espèces dans les échantillons nanostructurés possédant une grande surface spécifique.

Finalement, la quantité d'azote dans les échantillons dopés est déterminée à partir de la composition atomique dans le tableau V-6. Elle atteint 15% dans les échantillons d'HyU- TiO_2 non traités thermiquement. Cette valeur corrobore la quantité d'azote estimée à partir des mesures d'absorption UV-visible, 16 % (cf. paragraphe V-2-2).

V.2.5 Spectroscopie EXAFS

L'inspection de l'environnement local de l'atome de titane Ti est réalisée par la spectroscopie EXAFS. La figure V-11 montre la transformée de Fourier dans l'espace-r des spectres EXAFS des poudres de TiO₂ et d'HyU-TiO₂. Les deux échantillons sont amorphes (séchage à 80°C)

Les deux spectres sont assez similaires. La seule différence entre ces deux spectres peut être expliquée par une caractéristique marquée de la gamme du vecteur d'onde de l'onde photoélectronique (k) de 11,5 à 12 Å⁻¹. Son origine ne peut pas être un alignement atomique habituel d'EXAFS mais plus probablement une autre limite d'absorption. Cette position caractéristique serait autour de 5482 eV. Bien que la source de cette contamination n'est pas claire, plusieurs impuretés peuvent être considérées comme par exemple le vanadium (V) K (5465 eV, bien que le déplacement relatif semble trop grand, même pour le vanadium fortement oxydé) et le Lanthane (La) L3 (5483 eV). Si nous excluons cette région de k, la différence entre les deux spectres diminue. Nous remarquons que si nous réduisons la gamme de k à 3-11 Å⁻¹, la figure dans l'espace-r reste toujours similaire à celle de la figure V-11, bien que l'amplitude du second pic de N-TiO₂ dans la gamme de 2,6-3,0 Å soit devenue un peu plus faible. Les spectres mesurés des échantillons amorphes montrent une réduction d'amplitude comparés aux polymorphes purs de rutile et d'anatase. Cela est caractéristique d'un matériau désordonné.

Les études expérimentales [206] et théoriques [207] du TiO₂ amorphe suggèrent deux distances différentes pour les atomes d'oxygène les plus proches à 1,94 Å et 1,79 Å. Nous avons tenté deux modèles, qui comprennent respectivement un et deux types d'atomes d'oxygène dans la première couche de coordination, pour le fit des spectres mesurés. Ils se traduisent par:

$$1 \text{ modèle} : r_1 = 1,91 \pm 0,01 \text{ \AA}, \text{CN}_1 = 5,3 \pm 0,5, \sigma^2 = 0,014 \pm 0,003 \text{ \AA}^2$$

$$2 \text{ modèle} : r_1 = 1,94 \pm 0,07 \text{ \AA}, \text{CN}_1 = 4,0 \pm 1,7, \sigma^2 = 0,01 \pm 0,015 \text{ \AA}^2$$

$$r_2 = 1,79 \pm 0,09 \text{ \AA}, \text{CN}_2 = 1,2 \pm 1,3, \sigma^2 = 0,007 \pm \infty \text{ \AA}^2$$

Une importante barre d'erreur dans le second modèle est due aux fortes corrélations mutuelles. Les fits des modèles en fonction de la première couche et la deuxième couche présentent une qualité similaire. La probabilité de validité des deux types de modèle est ~ 20%. Nos résultats ne témoignent pas de perturbation dans la première couche avec le dopage. Cela confirme que les liaisons fortes Ti-N ne sont pas formées, à l'appui des mesures XPS.

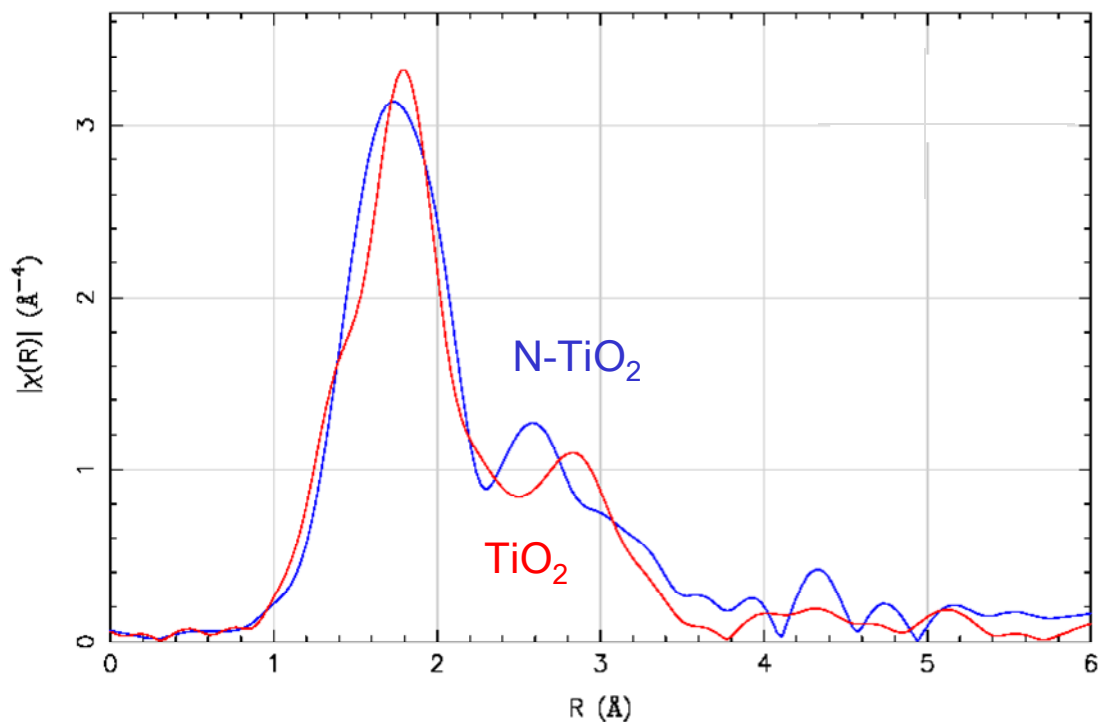


Figure V-11 : Analyse EXAFS des échantillons amorphes de TiO_2 et HyU-TiO_2 ($C_{\text{Ti}} = 0,146$ M, $C_{\text{HyU}} = 13$ mM, $H = 2,0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Re = 4500$) dans la transformée de Fourier dans l'espace- r ($3 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$).

D'autre part, les perturbations dans la deuxième couche peuvent exister suite à la formation de la liaison Ti-O-N-(C=O) .

La position de la seconde couche des atomes de titane n'est pas assez bien définie. Toutefois, la distance moyenne de la liaison Ti-Ti peut être perturbée dans les échantillons dopés. Nous constatons que le dopage peut affecter seulement la surface des nanoparticules et il apparaît dans les spectres mesurés seulement si sa fraction est assez large. En effet, nos échantillons amorphes se composent de particules d'oxo-alcoxy d'une taille de 5,2 nm, avec des terminaisons surfaciques de groupements alcoxy de 0,4 nm. En prenant en compte le rayon du corps de l'oxyde de titane $r_c \approx 2,1$ nm et la distance entre les atomes Ti-Ti $r_{\text{Ti-Ti}} \approx 0,3$ nm, nous pouvons estimer la fraction de la surface des atomes de titane. $\varphi = 3r_{\text{Ti-Ti}}/r_c \approx 0,4$. Le dopage résulte dans un remplacement partiel de C et H par les atomes N dans la seconde couche surfacique des atomes de titane. Une fraction importante des atomes de Ti peut donc être concernée par cette modification.

Avec le traitement thermique, les distances interatomiques Ti-O et Ti-Ti des matériaux N-TiO_2 sont identiques à celles de la phase TiO_2 anatase (voir le tableau V-7) Cependant, le

nombre de coordination (CN1) dans la première couche (atomes d'oxygène) diminue par rapport à sa valeur pour l'anatase CN1 = 6. Cette diminution peut être due à des lacunes d'oxygène et/ou à la substitution des atomes d'oxygène par l'azote. A partir de nos résultats d'XPS on conclut que c'est l'apparition des vacances qui est responsable de cet effet.

Tableau V-7 : Distances inter-atomiques (r) et nombre de coordination (CN) des échantillons d'HyU-TiO₂ traités thermiquement et de l'échantillon TiO₂ anatase obtenus à partir des spectres EXAFS.

Echantillon	Ti-O			Ti-Ti			H	dopant
	r (Å)	CN1	σ^2 (10 ⁻³ Å ²)	r (Å)	CN2	σ^2 (10 ⁻³ Å ²)		
TiO ₂	1,95(2)	5,8(7)	6(2)	3,00(3)	4(1)	5(3)	-	Non
N-TiO ₂	1,95(2)	5,5(6)	6(2)	3,00(3)	5(2)	7(4)	≤ 1	
N-TiO ₂	1,96(2)	5,1(6)	6(2)	2,99(3)	4,3 ± 1,5	7(4)	1,5	Oui
N-TiO ₂	1,95(2)	4,9(6)	5(2)	2,99(4)	4,3 ± 1,7	7(4)	2,5	

V.2.6 Analyses DRX et ATD/ATG

La préparation des catalyseurs N-TiO₂ passe par le stade de traitement thermique. Afin de mettre en évidence l'influence de l'azote sur la structure du catalyseur, nous avons préparé une poudre dopée, recueillie après la précipitation de la solution (C_{Ti} = 0,146 M, C_{HyU} = 13 mM, H = 2,0, 20°C, Re = 4500); cette dernière est séchée à 80°C pendant une heure, puis traitée thermiquement à différentes températures 350-700°C pendant quatre heures. La figure V-12 présente les spectres DRX correspondant à chaque température de traitement thermique, ainsi que les images correspondantes à chacun des échantillons (a, b, c, d, e, f, g, h).

Ces spectres montrent l'apparition de la phase anatase caractéristique du polymorphe de TiO₂ pur à une température ≥ 350°C, tandis que la phase rutile commence à apparaître à une température de 700°C. Les images intégrées montrent l'évolution de la coloration des échantillons au cours du traitement thermique; d'un jaune vif (a) caractéristique des échantillons amorphes de TiO₂ dopés à l'azote, vers une couleur grise plus au moins prononcée à cause des groupements organiques résiduels (350-450°C), puis une coloration blanche commence à apparaître à 500°C, devenant plus prononcée entre 600 et 700°C.

L'analyse ATD/ATG représentée dans la figure V-13, montre que les courbes ATD ont le même profil avec un pic endothermique à 125°C et un autre exothermique plus intense à 400°C, qui correspondent selon les courbes ATG aux domaines où la perte de masse est la plus importante. Le premier pic est dû à la désorption du solvant (isopropanol); quant au

deuxième il indique l'apparition de la phase cristalline anatase (amorphe → anatase). Le petit pic exothermique entre 600-700°C n'est pas accompagné d'une perte de masse, il correspond à la transformation de phase anatase → rutile.

Un pic endothermique peu intense apparaît à 250°C (n'existe pas dans le TiO_2 pur), il est précédé par une perte de masse, qui peut correspondre à la désorption de l'HyU de la surface des nanoparticules de TiO_2 .

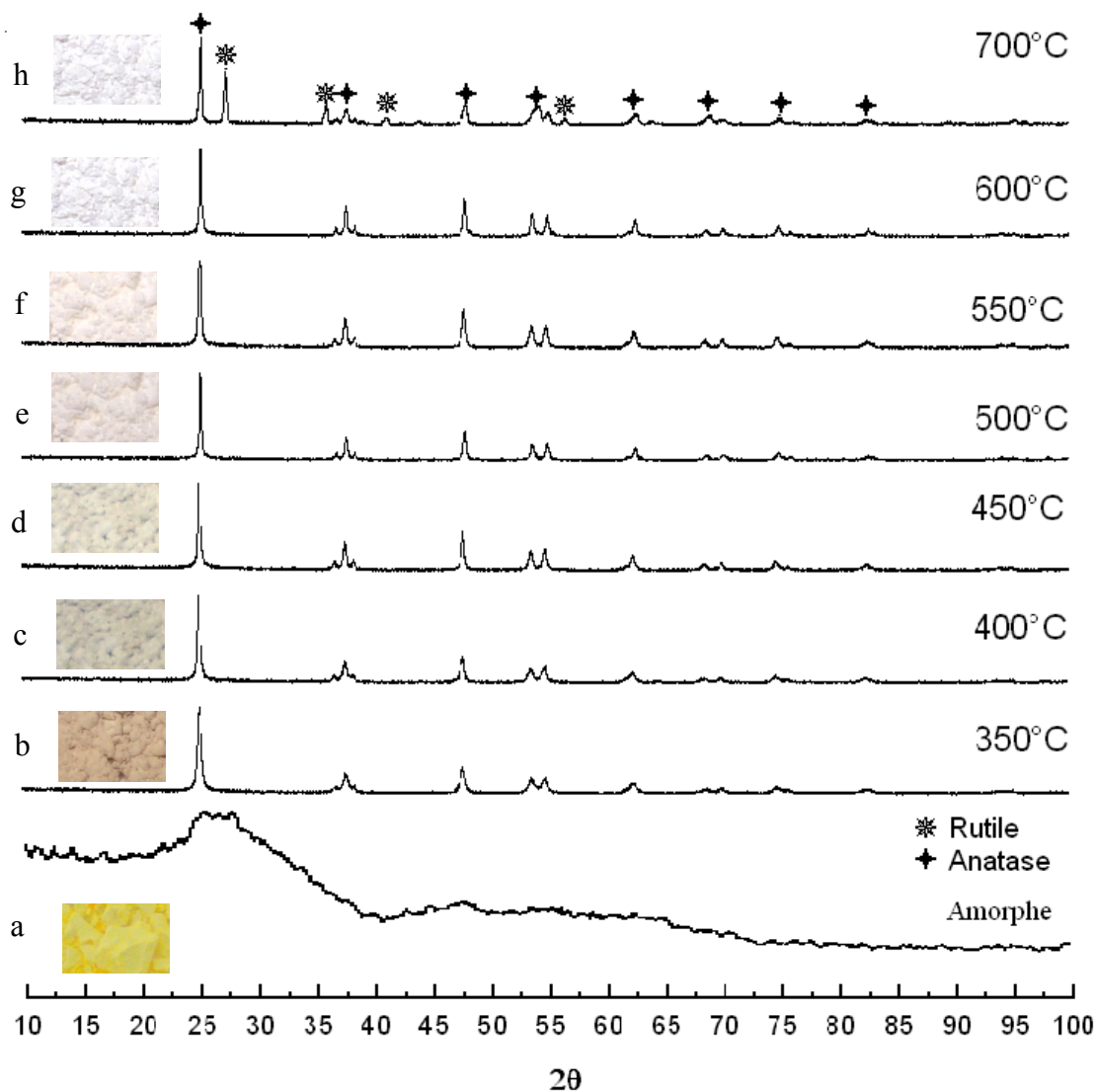


Figure V-12 : Spectres DRX des poudres de $N\text{-TiO}_2$ et photos des échantillons (a, b, c, d, e, f, g, h) en fonction du traitement thermique ($C_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ M}$, $C_{\text{HyU}} = 13\text{mM}$, $H = 2,0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Re = 4500$)

L'effet le plus intéressant est le déplacement du pic exothermique correspondant à la formation de la phase anatase : de 407°C pour le TiO_2 pur à 415°C pour les poudres dopées à l'azote avec 13 mM et 8 mM d'HyU. La transformation de phase anatase \rightarrow rutile semble aussi se déplacer vers les hautes températures pour les échantillons dopés. Ce fait peut indiquer l'effet de stabilisation induit par le dopage et l'incorporation de l'azote dans le volume des nanoparticules élaborées.

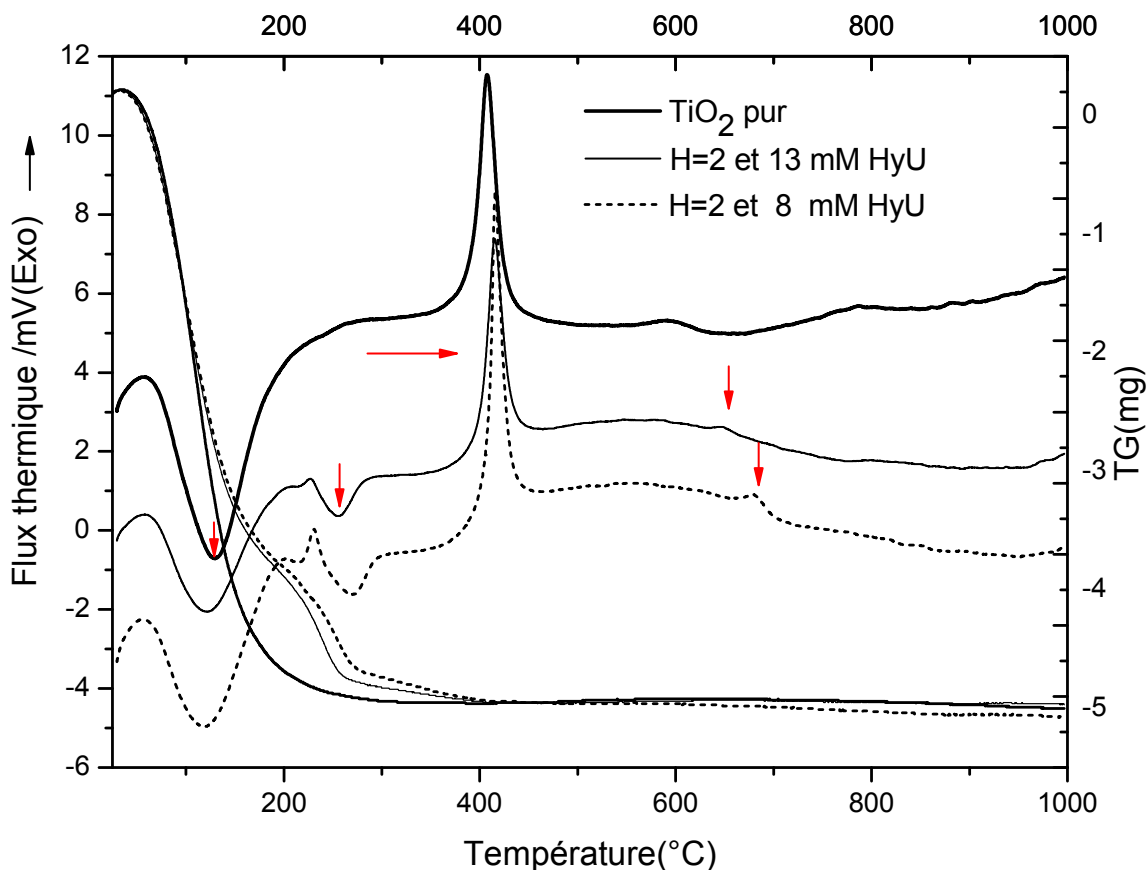


Figure V-13 : Spectres ATD/ATG des poudres de TiO_2 pures et dopées ($C_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ M}$, $C_{\text{HyU}} = 13$ et 8 mM , $H = 2,0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $Re = 4500$)

Afin de vérifier les pertes d'azote dans nos échantillons amorphes dopés, une analyse par la méthode de spectroscopie de masse sous flux d'hélium a été réalisée (collaboration avec l'université Jagiellonian, Cracovie, Pologne); cela consiste à identifier les composés chimiques qui désorbent en fonction de la température de traitement lors des mesures ATD/ATG.

Une courbe représentative des pertes d'oxydes d'azote NO ($m = 30,19$) est représentée dans la figure V-14. Nous constatons une désorption importante de NO à partir de $\sim 300^\circ\text{C}$ jusqu'à

~450°C, cela confirme les résultats de l'analyse XPS, la majorité de l'azote est perdu à des températures $\geq 450^\circ\text{C}$.

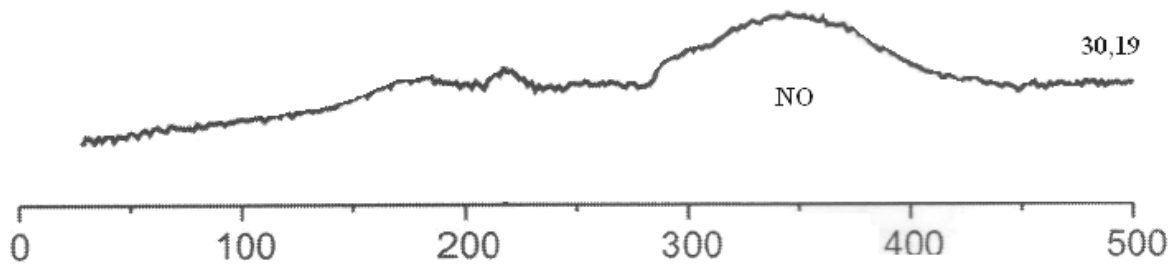


Figure V-14: Spectre de l'analyse par spectroscopie de masse en fonction de la température d'un échantillon de poudre de TiO₂ dopé à 13 mM d'hydroxyurée.

V.2.7 Mécanisme des réactions de nucléation-croissance incluant HyU

Comme l'a montré Rivallin et al. [57], la cinétique d'induction peut être exprimée comme la première dérivée du moment d'ordre deux de la fonction distribution de masse des particules $F(m, t)$:

$$\mu_2(t) = \int_{m^*}^{\infty} m^2 F(m, t) dm \quad (\text{V-12})$$

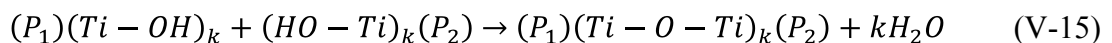
qui est équivalente à l'inverse du temps d'induction :

$$R_{ind} = \tau_{ind}^{-1} \propto \dot{\mu}_2|_{t=0} \quad (\text{V-13})$$

Ce processus appartient à la classe de réaction RLA [53] avec une vitesse exprimée comme suit [208]:

$$R_{ind} = C_{Ti}^6 (H - h^*)^{-5} \quad (\text{V-14})$$

Où le taux d'hydrolyse initial dans la solution réactive $H = C_{H_2O}/C_{Ti}$ doit être supérieur au taux d'hydrolyse critique $h^* = 1,45$. Une explication de l'équation V-14 a été proposée par Rivallin et al. [191] qui ont montré que la réaction de condensation entre plusieurs ($k \geq 2$) sites hydroxylés assure le collage irréversible de deux nanoparticules de TiO₂ en contact (réaction V-15)



Alors que seulement un seul pont oxygène O- reste réversible à la surface d'une nanoparticule; une énergie d'activation du processus d'agrégation $E_a = 0,33 \text{ eV}$ a été avancée [191]. L'hypothèse mise en avant est que la vitesse d'induction (équation V-13) estimée à

partir des mesures du temps d'induction, définit la cinétique de la réaction d'agrégation initiale, qui peut être exprimée comme suit :

$$\frac{d\mu_2}{dt} \propto \frac{dl}{dt} \quad (\text{V-16})$$

Comme le montrent nos résultats (figure V-15), la cinétique de croissance des nanoparticules de TiO₂ en présence d'HyU reflète une tendance similaire et la vitesse d'induction est proportionnelle à la pente initiale des courbes I(t). Nous avons dès lors supposé que le mécanisme d'agglomération des particules proposé par Rivallin et al.[57, 191] est conservé. Nous avons considéré l'expression de la vitesse d'induction afin d'expliquer l'accélération du processus en présence du dopant.

La vitesse du processus de RLA peut être exprimée en termes de fréquence de collisions des particules ν_{coll} , leur temps collisionnel τ_{coll} et la constante de réaction k :

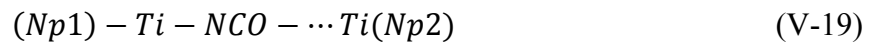
$$R_{ind} = \nu_{coll} \cdot \tau_{coll} \cdot k \quad (\text{V-17})$$

Dans les solutions de l'isopropanol, ν_{coll} est aussi fonction de la température et de la concentration initiale de TTIP, qui ont été maintenues constantes durant ces expériences. Dans le cas où $H \geq 2,0$, la nature des noyaux de TiO₂ ne change pas, ce qui maintient aussi $k = \text{const}$. L'expression V-17 peut être réduite à :

$$R_{ind} = K \cdot \tau_{coll} \quad (\text{V-18})$$

K est une constante.

Nous supposons que l'HyU greffée à la surface d'une nanoparticule peut attirer une autre nanoparticule de TiO₂, en formant une faible liaison avec un atome de titane



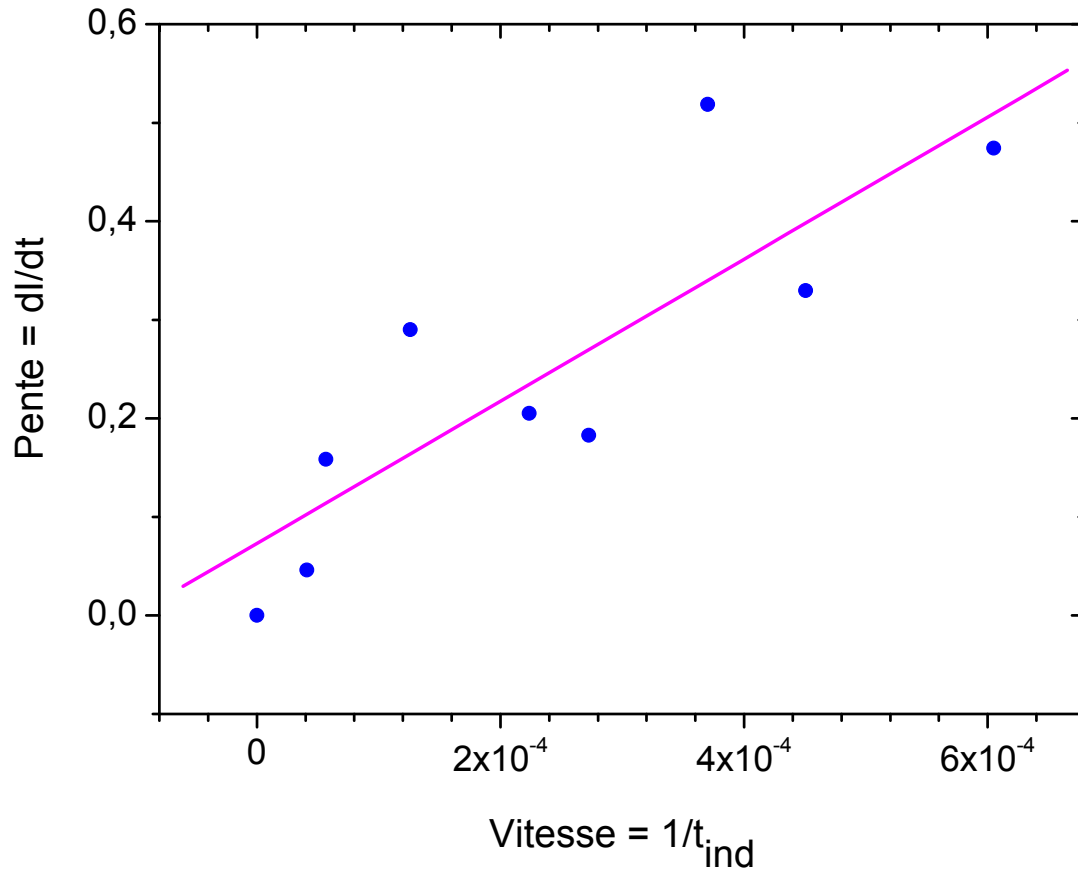


Figure V-15 : Corrélation entre la vitesse d'induction et la pente initiale des courbes $I(t)$ dans la figure V-2.

Cette liaison accroît τ_{coll} . En plus, si l'énergie de liaison du complexe V-19 est δE , sa vitesse de dissociation peut être exprimée comme suit :

$$r_{diss} = \omega \cdot \exp\left(\frac{-\delta E}{kT}\right) \quad (V-20)$$

Et le temps collisionnel du complexe devient :

$$\tau_{coll} = \omega^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-\delta E}{kT}\right) \quad (V-21)$$

Où ω représente la fréquence de dissociation (séparation de particules)

D'une façon similaire, le temps de collision augmente davantage lorsque plusieurs molécules d'HyU (n) réagissent à la surface des particules de TiO₂.

$$\tau_{coll} = \omega^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-n \cdot \delta E}{kT}\right) \quad (V-22)$$

Nous allons relier la valeur n respectivement aux concentrations d'HyU (C_{HyU}) et de TTIP (C_{TTIP}). Nous suggérons que seule une partie des molécules HyU greffées sur une

nanoparticule de TiO₂ peut contribuer à la formation de la liaison. Cette fraction $\gamma = l_{OCNO}/2R_{particule} \approx 0,076$ peut être estimée à partir de la surface de contact entre deux nanoparticules d'un rayon de 2,5 nm et de la longueur du groupe OCNO, $l_{OCNO} \approx 3,8 \text{ \AA}$. Comme les molécules d'HyU ne réagissent qu'avec les sites surfaciques, leur densité de surface est proportionnelle à la concentration des nanoparticules dans les colloïdes. Le nombre de Ti par nanoparticule (n_{Ti}) peut être estimé à partir de la connaissance du rayon de la particule, $r_p = 2,5 \text{ nm}$, la longueur de surface de groupement alcoxy, $l_a = 0,4 \text{ nm}$, et la distance interatomique Ti-Ti, $l_{Ti} = 0,30 \text{ nm}$:

$$n_{Ti} = \left(\frac{(r_p - l_a)}{l_{Ti}} \right)^3 \approx 350 \quad (\text{V-23})$$

Puis nous pouvons obtenir

$$n = \frac{\gamma C_{HyU} n_{Ti}}{2C_{Ti}} = 180 C_{HyU} \quad (\text{V-24})$$

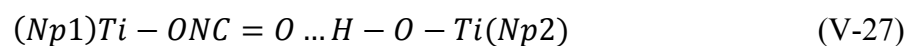
Car nos résultats spectroscopiques montrent que toutes les molécules d'HyU sont adsorbées (paragraphe V.2.2), la concentration de TTIP utilisé dans ces expériences est $C_{TTIP} = 0,146 \text{ M}$. Finalement, à partir des équations V-18, V-22 et V-24 nous obtenons l'expression de la vitesse de réaction :

$$R_{ind} = \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{180 C_{HyU} \cdot \delta E}{kT}\right) \quad (\text{V-25})$$

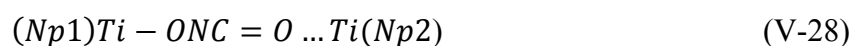
Le fit avec l'équation V-25 des données expérimentales qui sont présentées dans la figure V-4-b avec une échelle semi-logarithmique, aboutit au facteur exponentiel suivant en M⁻¹:

$$\frac{180 \delta E}{kT} = 350 \pm 30 \quad (\text{V-26})$$

Cela donne une estimation pour la faible énergie de liaison du complexe V-19 : $\delta E = 50 \pm 5 \text{ meV}$. Cette dernière valeur est caractéristique de la liaison d'hydrogène. Elle peut se former entre l'atome d'oxygène de la molécule d'HyU; sa double liaison est affaiblie suite au greffage sur la nanoparticule de TiO₂ (Np1), et l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle d'une autre nanoparticule (Np2) :



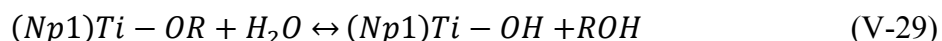
Cela peut être également une liaison entre la double liaison de l'oxygène de l'HyU (Np1) et la surface de l'atome de titane avec quatre coordinations (Np2) :



Une autre observation expérimentale intéressante concerne la dépendance exponentielle de la cinétique d'induction et le taux d'hydrolyse (H) (figure V-4a). Cette dépendance peut être rationalisée dans le cadre du mécanisme proposé V-27 et non V-28.

Selon la différence des pentes des courbes r (C_d , H) dans la figure V-4 (a et b), la cinétique d'induction assistée par l'HyU est presque sept fois plus rapide que celle par l'eau.

Toutefois, le même mécanisme V-27 est responsable de ces deux observations. Ceci peut être expliqué par la réversibilité de la réaction d'hydrolyse



De plus, en raison du mécanisme V-29, la densité surfacique des groupements hydroxyles est plus faible que l'ajout de l'eau dans la solution sol-gel. En prenant en compte les observations expérimentales, environ 12 % de l'eau ajoutée forme une surface hydroxylée et 88 % reste en état libre. Cela définit l'équilibre de la réaction (V-29) qui est fortement déplacé vers la gauche.

Ce résultat confirme l'action « catalytique » des molécules d'eau dans le processus sol-gel. En effet, l'eau maintient par la réaction V-29 les hydroxyles de surfaces, qui retiennent deux nanoparticules pendant un temps nécessaire pour la production d'un nombre critique k de liaisons condensées Ti-O-Ti ($k = 2$ selon Rivallin et al. [57, 191]). Compte tenu de sa faible constante d'équilibre, une contribution de la réaction d'hydrolyse V-29 dans l'énergie d'activation de la cinétique d'induction $E_a = 0,33$ eV ne peut être exclue [191].

V.3 Conclusion

Des nanoparticules de TiO₂ dopées à l'azote ont été préparées avec la méthode sol-gel en utilisant comme précurseur le tétraisopropoxyde de titane. La solution de dopant (HyU) est injectée pendant le stade de nucléation. Le mélange turbulent des fluides réactifs, injecté à un nombre de Reynolds élevé, supérieur ou égal 4500, permet des conditions de réactions homogènes dans le volume du réacteur, et une synthèse de population monodisperse de clusters et nanoparticules dopés.

Le dopage induit une coloration jaune vif des nanocolloïdes due à la bande d'absorption dans le domaine spectrale 380-550 nm, et accélère la cinétique d'agrégation des nucléis et sous-nucléis (clusters). Les analyses FTIR, Raman et absorption UV-visible ont mis en évidence la formation du complexe $HyU-TiO_2$. La cinétique des réactions s'accélère à cause du long temps collisionnel entre deux nanoparticules, induisant la formation d'une faible liaison = O...Ti. Le groupement OCN lié aux atomes de titane produit un affaiblissement de sa double

liaison C=O et un renforcement des liaisons CN et NO. Le taux de dopage par l'HyU atteint ~10 % molaire sans signe visible de saturation.

L'analyse de DRX montre que le dopage n'influe pas sur la nature cristalline de la maille de TiO_2 . Mais il influe sur la température d'apparition des phases cristallines comme le montre l'analyse ATD/ATG. Le dopage déplace l'apparition de ces phases vers les plus hautes températures. Cela confirme l'incorporation de l'azote de la maille cristalline du TiO_2 .

Les mesures XPS mettent en évidence la décomposition du pic caractéristique de l'azote N (1s) sur trois composantes : 398 eV (N1), 400 eV (N2) et de 401,5 eV (N3). N2 montre une forte sensibilité à l'ajout de HyU, ce qui permet de supposer l'incorporation interstitielle des groupements NO dans le TiO_2 . Les liaisons Ti-N (396 eV) ne se forment pas. Ces mesures ont également montré une relative fragilité de l'azote incorporé : des pertes importantes ont été observées pour les températures de calcination supérieure à 400°C. Ces résultats ont été confirmés par les mesures de spectrométrie de masse lors des mesures ATD/ATG. Les mesures EXAFS (Ti K-edge : 4,966 keV) confirment une conservation de la structure anatase ainsi qu'une diminution du nombre de coordination de O lors du traitement thermique de N- TiO_2 .

Nomenclature
Notations

A	<i>Concentration de l'isopropanol (M)</i>
c_{Ti}	<i>Concentrations de TTIP (M)</i>
c_{H_2O}	<i>Concentrations de H_2O (M)</i>
c_{HyU}	<i>Concentrations de l'HyU (M)</i>
D_f	<i>Dimension fractale des particules</i>
d	<i>Dilution</i>
E_a	<i>Energie d'activation (eV)</i>
H	<i>Taux d'hydrolyse</i>
h^*	<i>Taux d'hydrolyse critique</i>
I	<i>Intensité de la lumière</i>
k_{eq}	<i>Constante d'équilibre</i>
k'_{eq}	<i>Constante d'équilibre</i>
k	<i>Constante de la réaction</i>
K	<i>Constante</i>
l_a	<i>Longueur de surface de groupement alkoxyde (nm)</i>
l_{Ti}	<i>Distance interatomique de Titane (m)</i>
m_0	<i>Nombre total de chaque site</i>
R_{ind}	<i>Vitesse réactionnelle du processus d'induction (s^{-1})</i>
r_p	<i>Rayon de particules considérées (m)</i>
r	<i>Vitesse d'induction (s^{-1})</i>
r_c	<i>Rayon du corps de TiO_2</i>
R	<i>Rayon moyen des particules (m)</i>
m_p	<i>Masse des particules (kg)</i>
N_s	<i>Azote en substitution</i>
N_i	<i>Azote interstitiel</i>
N_p	<i>Concentration des particules</i>
N	<i>Concentration de l'HyU-TiO_2 (M)</i>
n_{Ti}	<i>Nombre d'atomes de titane par nanoparticule</i>
n	<i>Concentration des sites de TiO_2 disponibles pour la complexation (M)</i>
n_0	<i>Nombre des molécules d'HyU initialement injectées dans un volume unitaire de la solution</i>

t	<i>Temps (s)</i>
t_{ind}	<i>Temps d'induction (s)</i>
r_{diss}	<i>Vitesse de dissociation</i>
T	<i>Température (K)</i>
t_{acc}	<i>Temps d'accumulation (s)</i>

Symboles grecs

α	<i>Coefficient d'absorption (cm^{-1})</i>
$\alpha_{0d=1}$	<i>Absorption du complexe avant dilution.</i>
μ_i	<i>Moment d'ordre i</i>
ν_i	<i>Fréquence de vibration du groupement i</i>
σ^2	<i>Variance</i>
φ	<i>Fraction de surface des atomes de titane</i>
ν_{coll}	<i>Fréquence de collision des particules</i>
τ_{coll}	<i>Durée de vie de la collision (s)</i>
ω	<i>Fréquence de dissociation</i>
δE	<i>Energie de liaisons (eV)</i>

Chapitre VI

Elaboration de nanodépôts dopés et tests photocatalytiques dans le visible

Chapitre VI : Elaboration de nanodépôts de TiO₂ dopés et tests photocatalytiques dans le Visible

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthode de préparation de nanodépôts dopés, en se basant sur les études cinétiques réalisées respectivement dans le chapitre IV et V. Les nanodépôts réalisés sont ensuite testés en photocatalyse sous rayonnement visible en utilisant le réacteur photocatalytique à lit fixe (paragraphe II-3-2 du chapitre II).

VI.1 Elaboration de nanodépôts de TiO₂ dopés

VI.1.1 Principe de la méthode de préparation des nanodépôts

Nous avons utilisé le réacteur sol-gel à micromélange rapide pour la synthèse des nanodépôts. Comme nous l'avons montré lors de nos études cinétiques, cette voie de synthèse de TiO₂ permet de préparer des sols d'une taille respective de 2, 3,2 et 5,2 nm de diamètre. Cette synthèse est caractérisée par une nucléation très rapide, qui est suivie d'une longue période de croissance qui correspond au temps d'induction. A la fin de cette période, les sols précipitent et ceci rend le processus de dépôt impossible. Il est donc important de réaliser la fixation des nanoparticules sur le support pendant la période d'induction (figure VI-1). En effet, pendant cette période les nanoparticules ont une haute réactivité chimique et une relative stabilité face à l'agglomération. Ceci permet donc la réalisation de fortes liaisons entre les nanoparticules et les sites actifs à la surface des substrats.

VI.1.2 Choix et traitement de surface du support

Comme le montre la figure VI-2, nous avons réalisé des couches minces sur différents supports (billes et plaques de verre, granulés de silice et d'alumine). Notre choix de support pour les tests photocatalytiques s'est porté sur des billes en verre borosilicaté ($D = 1 \text{ mm}$, $d = 2,4 \text{ g/cm}^3$). Cela est dicté d'une part, par la forme sphérique la plus adaptée à notre réacteur photocatalytique tubulaire et d'autre part, le verre est un matériau qui présente des sites -OH surfaciques permettant une bonne adhésion de nos sols à sa surface.

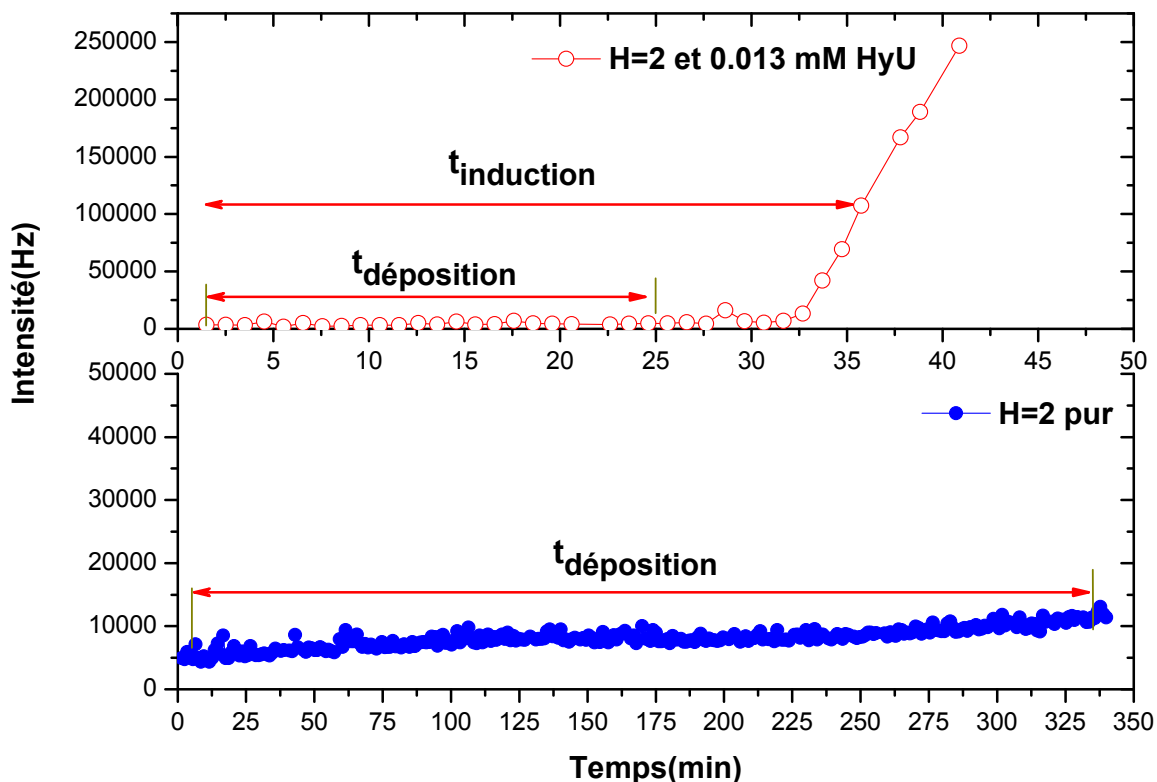


Figure VI-1: Evolution de l'intensité de la lumière diffusée par les nanoparticules de TiO₂ pures et dopées pendant la période d'induction.

Afin d'éviter toute contamination de la solution sol-gel par des impuretés, mais surtout pour préparer la surface des supports à accepter les nano-sols, un traitement par une méthode chimique de ceux-ci est nécessaire. De l'acide sulfurique concentré (98%) est utilisé pour éliminer les impuretés présentes à leur surface (notamment réduire la quantité de sodium, connu pour être un inhibiteur de la photocatalyse), mais surtout pour augmenter le pourcentage des groupements surfaciques Si-OH, indispensables à la réalisation des liaisons avec le support. Les billes de verre sont nettoyées selon le protocole ci-dessous :

- i) Trempage dans de l'acide sulfurique concentré pendant une heure à 80°C
- ii) Rinçage à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution de rinçage devienne neutre.
- iii) Séchage à l'étuve pendant 24 h à 80 °C.

Les billes sont conservées dans des flacons hermétiquement fermés et sont utilisées au maximum un mois après leur traitement pour assurer leur propreté.

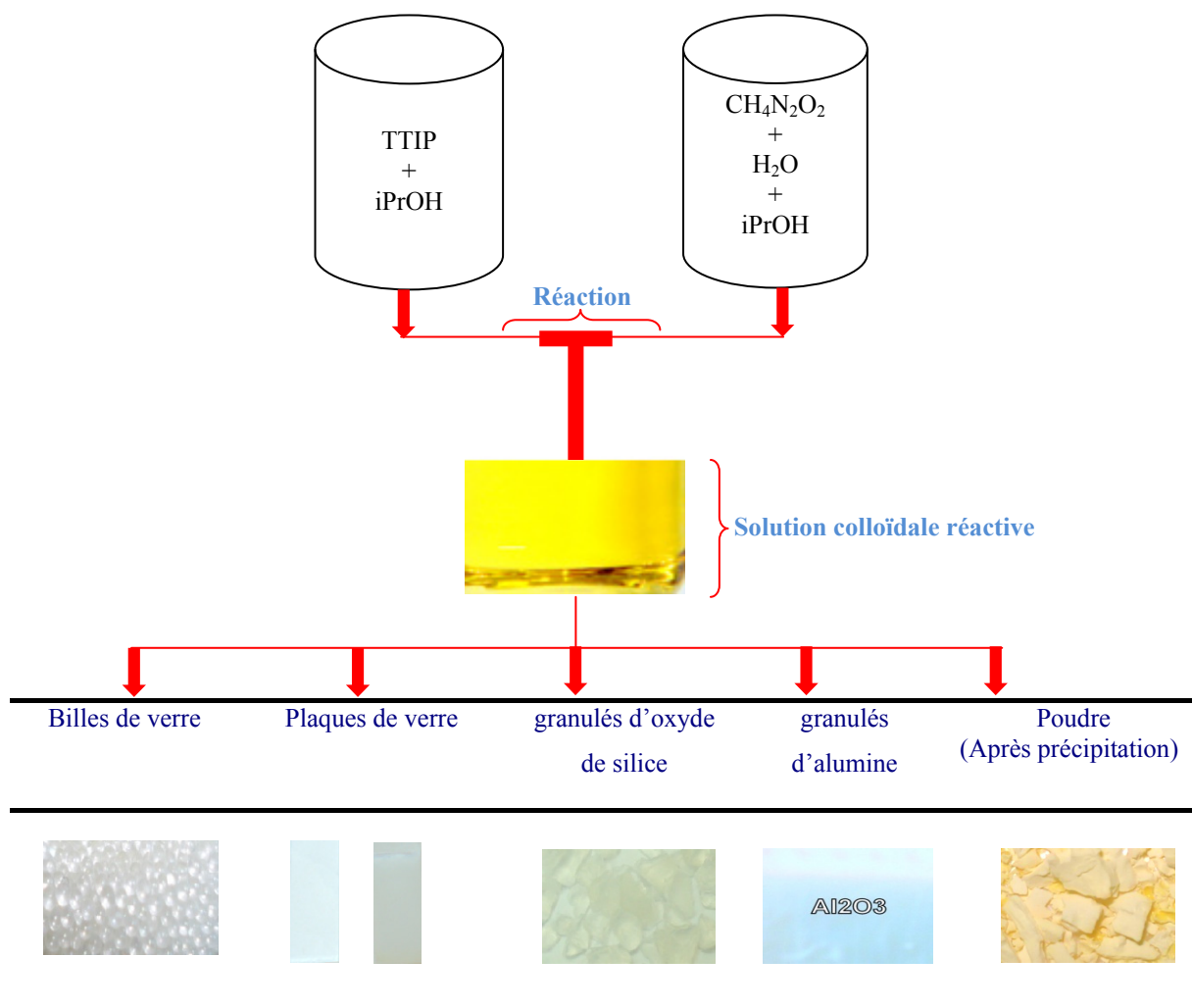


Figure VI-2: Schéma synoptique de la méthode de préparation de couches minces sur différents supports.

VI.1.3 Etapes de préparation des nanodépôts

Plusieurs étapes sont nécessaires pour la préparation des nanodépôts dopés à l'azote :








- Les billes propres sont introduites dans le réacteur (40g) pour la réalisation de l'immobilisation des nanoparticules de TiO₂. Cette fixation a lieu grâce à des réactions chimiques avec les sites actifs surfaciques. Cette propriété est importante car elle permet d'avoir une haute stabilité mécanique des dépôts grâce à cette adhésion qui est chimique et non pas physique comme celle obtenue par les méthodes classiques. On les retire après 25 minutes de contact avec la solution colloïdale réactive. A la fin de cette période, le réacteur est transféré avec son contenu dans la boîte à gants pour séparer les billes de la solution colloïdale et éviter ainsi tout contact avec l'humidité atmosphérique.

- b) Filtration sur papier filtre dans la boîte à gants. Celle-ci permet d'une part, la séparation entre le liquide et le solide et d'autre part, l'absorption du liquide qui reste à la surface du substrat. Un rinçage supplémentaire à l'alcool peut également être opéré afin d'éliminer l'excédent de liquide qui reste encore à la surface des billes. Ces billes sont prêtes à l'emploi après 24 heures de séchage dans la boîte à gants.
- c) Les billes de verre sont ensuite séchées dans l'étuve à 80°C, puis traitées thermiquement (O₂ (20%)/N₂) à différentes températures dans un four électrique CARBOLITE (BHRF7/45B) comme le montre le tableau VI-1.

Cette méthode de préparation présente deux avantages principaux :

- 1) La réalisation de liaisons chimiques fortes entre le photocatalyseur et le support donne de bonnes propriétés mécaniques (manipulation facile du matériau sans précautions particulières).
- 2) Une grande surface spécifique obtenue grâce aux nanodépôts.

Tableau VI-1 : Traitement thermique (4heures) des échantillons de nanodépôts de TiO₂ dopés à l'azote sur des billes de verre (H = 2,2, 13 mM d'HyU, T = 20°C et Re = 4500)

Amorphe	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
						

VI.2 Caractérisation des nanodépôts

VI.2.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations réalisées au microscope électronique à transmission nous permettent de mettre en évidence la dispersion des nanoparticules dans le milieu poreux du support. Le substrat nanoporeux d'oxyde de silice (granulés) a été choisi pour cette étude. Afin d'éviter la contribution du précipité de TiO₂ sur la surface du substrat (suite à l'agglomération des nanoparticules de TiO₂), seule la partie centrale du volume du grain a été analysée. Dans le but d'identifier les nanoparticules de TiO₂ avec le MET, un traitement thermique a été effectué à 450°C (apparition de la phase anatase). La figure VI-3 met en évidence des cristallites non agglomérés (cercle blanc discontinu) de taille de 4 à 10 nm, ces derniers sont entourés par une matrice amorphe de silice possédant un contraste gris. La distance entre les plans cristallins mesurés à partir de cette image est $\delta_1 = 0,354\text{--}0,358$ nm, elle caractérise la maille cristalline du polymorphe anatase du TiO₂ (101) légèrement déformée. Toutefois, en tenant en compte de la petite taille des cristallites et la barre d'erreur des mesures $\sim 1,3\%$, nous ne pouvons pas écarter complètement la contribution de la phase brookite (120). En outre, une distance entre les plans cristallins caractérisant la phase rutile (110) $\delta_2 = 0,324$ nm a été également observée dans une image MET.

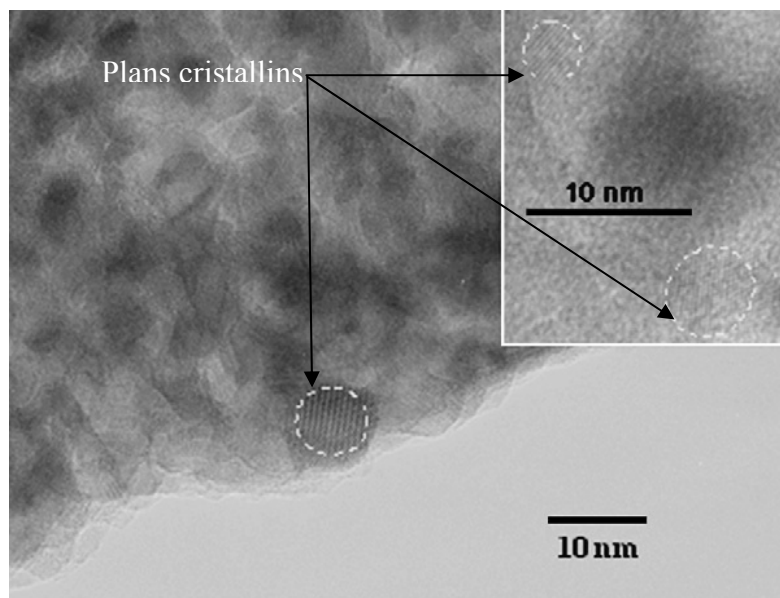


Figure VI-3 : Image MET du support d'oxyde de silice imprégné avec les nanoparticules de TiO₂ ($H = 2,46$, 20°C , $Re = 4500$, traitement thermique à 450°C (4h)) [209].

La taille des plus petits cristallites observés dans les nano-pores du substrat est de ~5nm. Elle est légèrement plus petite que celle des oxo-particules de TiO₂ colloïdales (rayon hydrodynamique de 2R=6nm). La surface des groupements isopropoxy des particules du précurseur peut expliquer cette différence. De plus, les longueurs caractéristiques des liaisons Ti-O, O-C et C-H sont respectivement 0,18, 0,15 et 0,10 nm, et l'angle de Ti-O-C est de l'ordre de 142°. La largeur de la couche organique est alors de l'ordre de 0,40 nm, ce qui explique la taille inférieure des cristallites de 0,8 nm.

Ce résultat montre que les nanoparticules de TiO₂ sont dispersées dans la matrice nanoporeuse du support et ne s'agglomèrent pas après traitement thermique.

VI.2.2 Surface spécifique (BET)

Les mesures de la surface spécifique ont été réalisées par l'adsorption de l'azote à l'aide d'un appareil de BET (Coulter SA3100). Les nanodépôts sur les billes de verre ont été préparés à partir d'une solution colloïdale de TiO₂ dopé avec H=1,6 et 13mM d'hydroxyurée. Le lot de billes ainsi préparées est partagé en plusieurs échantillons, puis traité thermiquement à différentes température de 350 à 600°C (4h) (tableau VI-1).

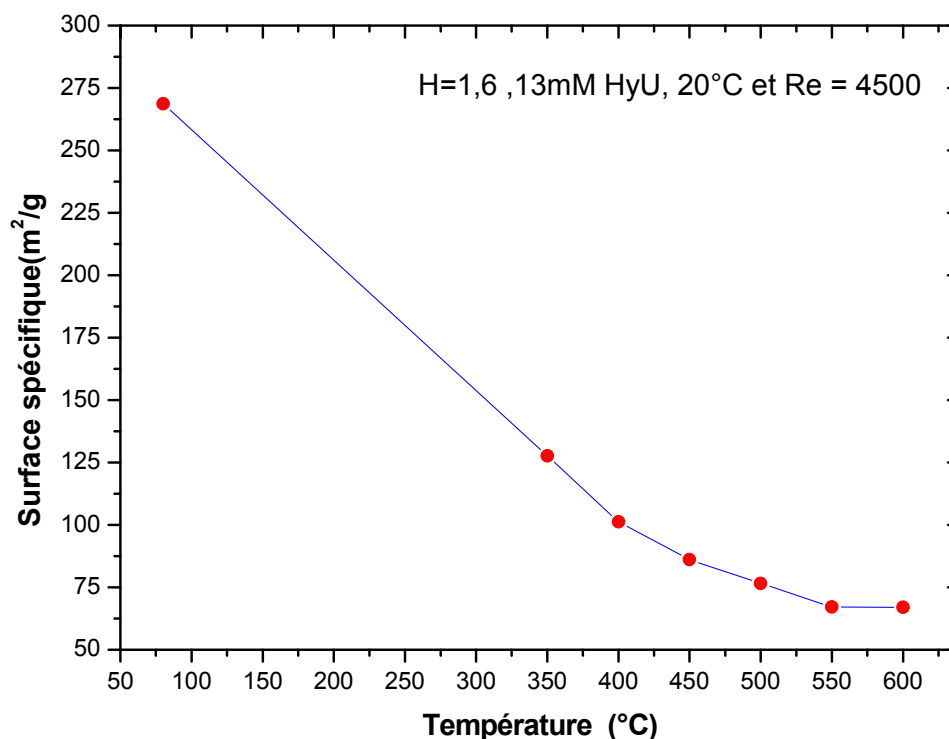


Figure VI-4 : Evolution de la surface spécifique des nanodépôts dopés en fonction de la température de traitement thermique.

La figure VI-4 montre l'évolution de la surface spécifique des nanodépôts en fonction de la température de traitement thermique, celle-ci varie d'une manière inversement proportionnelle à la température. Ces valeurs sont en accord avec celles généralement citées dans la littérature, pour ce type de matériau, 183 m²/g [127]. Nous notons que la surface spécifique du TiO₂ pur mesurée par Benmami et al. [55] est supérieure à nos valeurs (480 m²/g). Cet écart peut être expliqué par un processus d'agrégation des nanoparticules suite à l'incorporation du dopant comme nous l'avons montré dans le chapitre V, formant ainsi de gros agrégats avec de faible surface spécifique. Cette observation a été également rapportée dans la littérature par Gu et al. [127], qui a travaillé sur le dopage du TiO₂ avec le triéthylamine par la méthode sol gel. Il faut noter que les surfaces spécifiques d'une poudre amorphe de TiO₂ dopée et celle de Degussa P25 (catalyseur de référence) sont respectivement de 316 et 50 m²/g.

VI.2.3 Dosage chimique

Les différents lots de nanodépôts préparés sur billes de verre ont été dosés chimiquement afin de connaître la masse exacte de TiO₂ déposé. Nous avons procédé par solubilisation de 4 g de billes de verre préalablement imprégnées par le TiO₂ dans 20ml d'acide sulfurique (98%), on chauffe à 80°C pendant 2 heures [210]. La solution obtenue est filtrée avec un filtre de 100µm, puis diluée avec de l'eau distillée et complexée avec de l'eau oxygénée (H₂O₂ à 45 %), pour former une solution de couleur jaune. La détermination de la concentration du titane dans la solution est réalisée par spectroscopie UV-Visible (Cary 300, Varian). La courbe d'étalonnage est présentée en annexe III (figure A-III).

Un test à blanc avec des billes vierges a été réalisé, celui-ci ne montre aucune bande d'absorption spécifique à celle du titane. Le tableau VI-2 récapitule les résultats de dosage chimique des nanodépôts dopés.

Tableau VI-2: Résultats du dosage chimique des nanodépôts dopés.

TiO₂ dopé 13 mM HyU (C_{TIP} = 0,146M)				
H	Abs (u.a.)	C _{Ti} (M)	g TiO ₂ /g de bille	Epaisseur de la couche (nm)
1,25 (Lot1)	0,173	7,45·10 ⁻⁴	1,16·10 ⁻³	117,01
1,6 (Lot 2)	0,132	6,00·10 ⁻⁴	1,01·10 ⁻³	93,30
2,2 (Lot 3)	0,157	6,88·10 ⁻⁴	1,03·10 ⁻³	104,01

VI.3 Tests photocatalytiques dans le Visible

Dans ce qui suit nous présenterons uniquement les résultats des tests photocatalytiques de dégradation du trichloroéthylène (TCE) sous rayonnement visible des nanodépôts dopés (tableau VI-1). Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau VI-3. Une période de stabilisation de la concentration du polluant à l'entrée du réacteur est nécessaire, les fluctuations de cette dernière sont $\leq 5\%$. Toutefois des difficultés de stabilisation ont été constatées avec ce système de bullage de l'air dans le TCE. Nous avons instauré un temps de stabilisation minimal d'environ 60 minutes comme le montre la figure VI-5. Le taux de conversion η (%) est calculé selon la relation VI-1:

$$\eta_{conv} = \frac{C_E - C_S}{C_E} \times 100 \quad (\text{VI-1})$$

Un test à blanc sur des billes de verre vierges a été réalisé pour montrer qu'aucun effet de photolyse n'est observé à la longueur d'onde des lampes utilisées. Aucun changement de la concentration du polluant n'a été observé à l'entrée et à la sortie du réacteur pendant le fonctionnement des lampes. Ceci prouve que seul le photocatalyseur est responsable de la diminution de la concentration du TCE (figure A-VII de l'annexe VII)

Tableau VI-3: Conditions expérimentales des tests photocatalytiques

Récapitulatif des conditions expérimentales de photocatalyse	
Concentration de TCE (ppm)	500
Longueur de remplissage du réacteur (cm)	12
Débit du mélange gazeux (ml/min)	250
Puissance des lampes (W)	45
Température du réacteur (°C)	32°C (lampes allumées)
Diamètre interne du réacteur (mm)	6
Humidité (%)	20

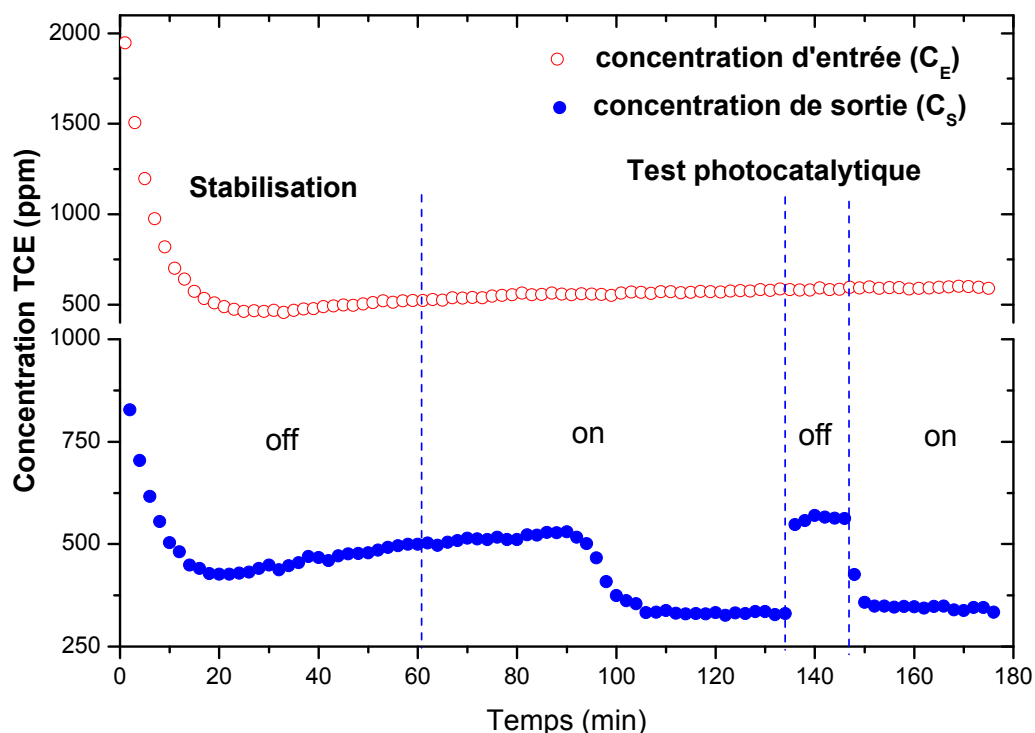


Figure VI-5 : Evolution de la concentration du polluant à l'entrée et à la sortie du réacteur pendant le test photocatalytique.

Nous avons étudié l'effet du taux d'hydrolyse, de la température du traitement thermique et du taux de dopage sur le taux de conversion.

VI.3.1 Résultats et discussion

La figure VI-6 montre l'allure générale des courbes de résultats photocatalytiques, après l'étape de stabilisation les lampes sont allumées. Nous avons observé les courbes de première exposition de l'ensemble des lots préparés. La première exposition est caractérisée par deux période I et II :

- I. Une première période d'inactivité qui varie entre 10 à 20 minutes; celle-ci correspond au temps nécessaire à l'activation de la surface du semi-conducteur.
- II. La deuxième période correspond à l'accroissement du taux de conversion jusqu'à atteindre un maximum, puis il se stabilise, nous appelons cette période de stabilité la phase stationnaire.

Les échantillons sont caractérisés principalement par la période initiale d'inactivité que nous appelons la période d'activation de la surface du catalyseur ; c'est le temps qui sépare l'allumage des lampes et l'apparition de la première activité photocatalytique; il varie entre 10 à 20 minutes. Nous pouvons constater que la concentration à l'entrée est stable tout au long de

la période du test (figure VI-5). L'effet observé sur la variation du taux de conversion est dû donc essentiellement à l'effet photocatalytique exercé par le matériau lui-même.

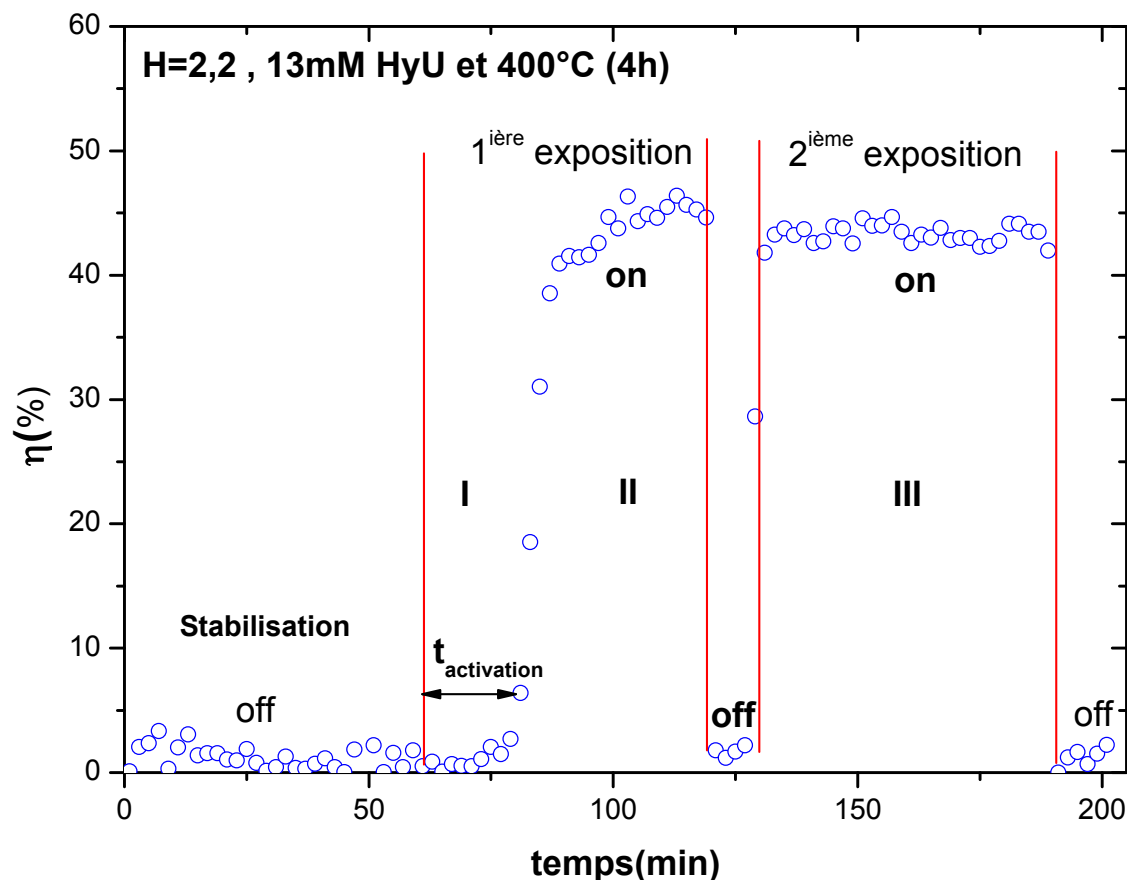


Figure VI-6 : Exemple de courbe de résultat des tests photocatalytiques des nanodépôts.

Lors de la deuxième exposition de l'échantillon (figure VI-6), aucune période d'activation n'est constatée, le semi-conducteur dégrade instantanément le polluant, le taux de conversion atteint directement son seuil maximal de la première exposition et se stabilise à ce niveau. Après la première étape d'exposition, tous les échantillons des lots testés développent le même comportement, aucune période d'activation n'est observée.

Ce phénomène d'activation a été observé par Benmami et al. [55, 211] lors des tests des couches minces pures de TiO₂ amorphe avec le même polluant. En revanche, aucune période d'activation n'est observée pendant les tests des mêmes couches traitées thermiquement à 400°C (4h), comme le montre la figure VI-7.

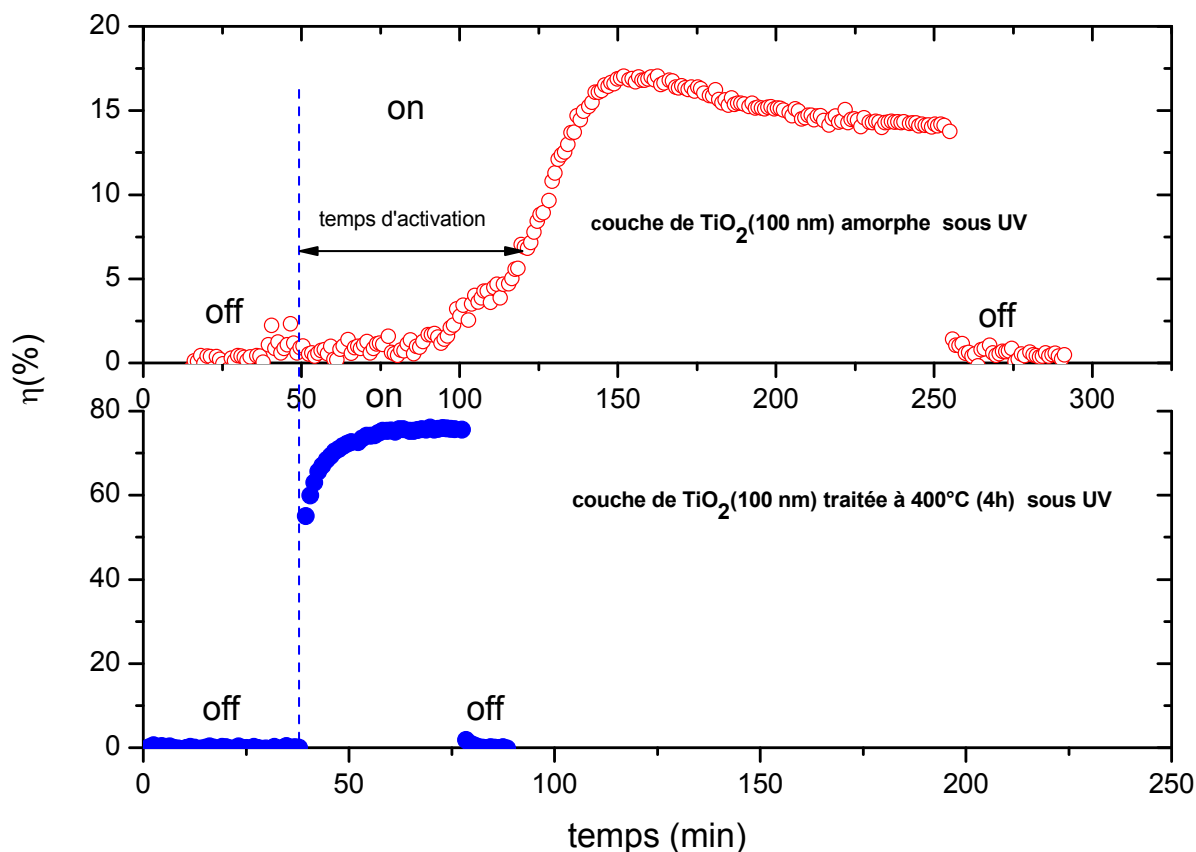


Figure VI-7 : activité photocatalytique sous rayonnement UV des couches minces de TiO₂ pures : amorphes et cristallines (400°C) [55, 211].

Ce phénomène est aussi observé dans nos travaux de collaboration avec l'université de technologie de Graz en Autriche [212], concernant les résultats photocatalytiques de dégradation du TCE sous rayonnement UV-A (350 ± 15 nm) avec des substrats vierges d'oxyde de silice (air sec), où nous avons constaté l'effet d'autocatalyse pendant la dégradation du polluant. Cela est dû à la réaction en chaîne des radicaux du chlore (Cl^*), qui se forment à la surface du substrat, suite à la formation des intermédiaires réactionnels chlorés ; le chlore moléculaire provient de la décomposition du chlorure de dichloroacétyle (DCAC, C_2HCl_3O), qui se forme à partir du TCE, les expériences ont montré que ce dernier se forme même sans UV-A sur l'oxyde de silice.

Toutefois, la photolyse directe du TCE est insignifiante avec les rayonnements UVA, elle se fait avec les photons UV-C ($\lambda \leq 220$ nm) [213]. L'hypothèse avancée est l'existence d'une forte interaction entre le TCE et le support, ce qui change l'état énergétique de la molécule dans le sens de diminution de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation.

Dans nos expériences, nous avons travaillé sous lampes visibles (1,2% UV), en présence de vapeur d'eau (20%), la présence de vapeur d'eau influence considérablement sur les produits de

réaction [213], formant ainsi du Cl₂, acide chlorhydrique (HCl) et le dioxyde de carbone(CO₂). Nous supposons qu'il existe de fortes interactions entre le TCE et les nanoparticules de N-TiO₂ déposées sur les billes de verre, ce qui pourrait induire un déplacement important de l'absorption vers le visible, et former ainsi les radicaux du chlore qui amorceront les réactions. Cela peut expliquer la période d'inactivation observée ci-dessus.

Nous avons aussi considéré la possibilité d'une activation thermique. En effet, la température du réacteur augmente de 23 à 32°C pendant les 35 premières minutes de fonctionnement des lampes (figure VI-8), mais la période d'activation peut varier de quelques minutes à 20 minutes en fonction des lots. Cette observation écarte l'effet d'une éventuelle activation thermique.

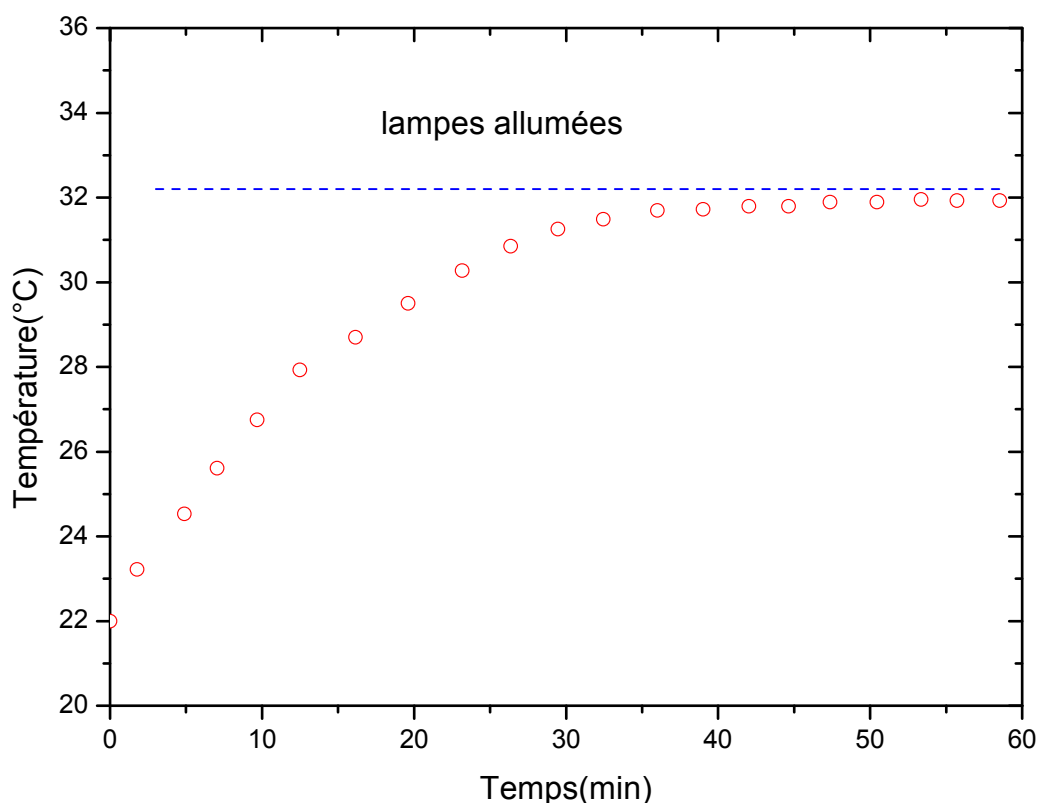


Figure VI-8 : Evolution de la température dans le réacteur photocatalytique.

Au travers de ces premiers résultats, nous avons montré que les nanodépôts de TiO₂ dopés à l'azote sont actifs sous rayonnement visible. Maintenant nous présenterons l'influence de certains paramètres sur cette activité pour en déterminer les facteurs limitants.

VI.3.1.1 Effet du taux d'hydrolyse

Les trois lots préparés correspondent à $H = 1,25, 1,6$ et $2,2$, ces derniers représentent des domaines cinétiques où la taille des nanoparticules de TiO₂ est de 2,0, 3,2 et 5,2 nm (cf. chapitre IV, paragraphe IV.3.3). Nous avons procédé au dopage des nanoparticules de chaque domaine cinétique avec une concentration de 13mM d'hydroxyurée. La figure VI-9 montre l'évolution du taux de conversion en fonction de H pour quatre températures de traitement thermique (300, 400, 450 et 500 °C).

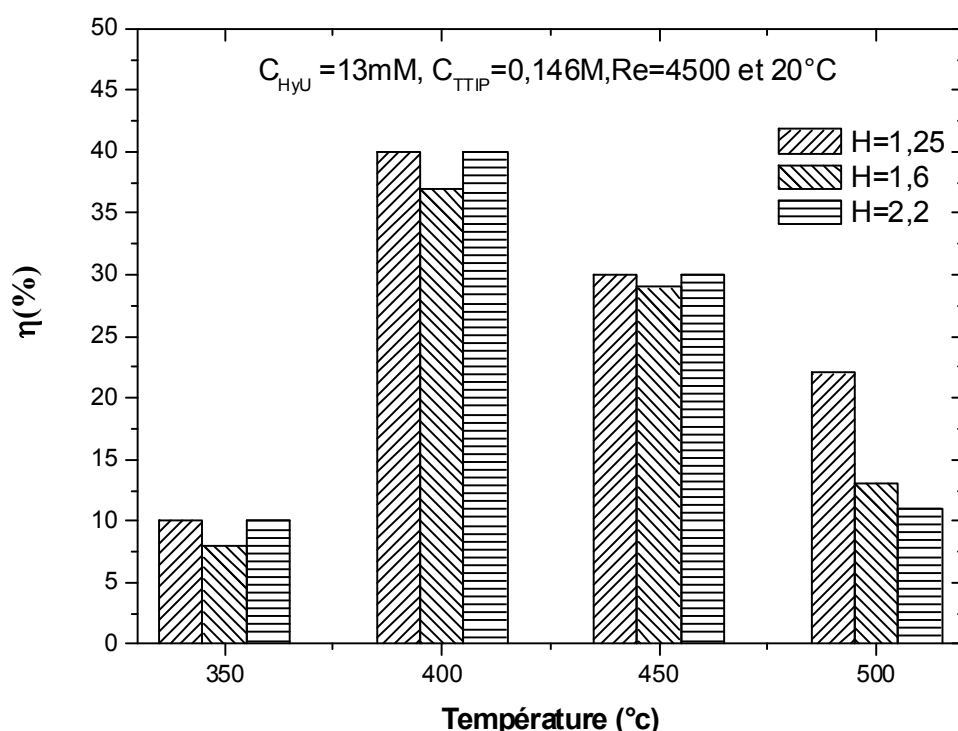


Figure VI-9 : Effet du taux d'hydrolyse et de la température de traitement sur le taux de conversion.

Les écarts du taux de conversion η entre les échantillons à différents taux d'hydrolyse aux températures de 350, 400 et 450 °C ne sont pas significatifs ($\leq 5\%$). L'écart important a été observé à 500°C: l'échantillon à $H = 1,25$ développe la plus grande activité (22%) par rapport à $H = 1,6$ et $2,2$, avec un écart respectif de 40 et 50 %. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la taille des nanoparticules diminue la surface spécifique, ce phénomène est accentué par l'augmentation de la température. Le taux d'hydrolyse n'a pas une influence significative sur le rendement photocatalytique.

VI.3.1.2 Effet température de traitement thermique

La figure VI-9 montre l'évolution du taux de conversion en fonction des différentes températures de traitement thermique (O₂(20%)/N₂). Le taux de conversion varie en fonction de la température de calcination. Nous constatons que le taux de conversion est maximal à 400°C (~ 40%). Cette tendance est la même pour tous les échantillons testés comme le montre la figure VI-10.

Nos résultats DRX (cf. chapitre V, paragraphe V.2.6) montrent qu'à partir 350°C, nous constatons l'apparition d'un ordre structural. A cette température la présence d'une phase amorphe reste considérable ; cependant, les domaines cristallins sont petits, ce qui ne permet pas le transport efficace des charges vers l'interface solide-polluant ce qui explique le faible taux de conversion (10%). L'augmentation de la cristallinité de l'échantillon (400°C) augmente considérablement le taux de conversion (4fois) jusqu'à son optimum. Puis, il diminue au-delà à 450°C et 500°C avec des rapports respectifs de ~1,3 et ~2 fois (figure VI-10).

L'effet de la température du traitement sur le taux de conversion sous rayonnement ultraviolet a été déjà largement décrit dans la littérature [214, 215] . Les auteurs rapportent une diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de température, ce qui est lié à l'augmentation croissante de la taille des cristallites. La diminution de la surface spécifique doit donc avoir une conséquence négative sur l'activité photocatalytique du matériau car la surface disponible à l'adsorption diminue. Nos mesures de BET sur les nanodépôts dopés confirment cette tendance (figure VI-4). Mais, dans notre cas, la surface spécifique des nanodépôts diminue seulement de 101 m²/g à 400 °C à 76 m²/g à 500°C, tandis que leur activité photocatalytique diminue de ~ 2 fois. Ce résultat semble prouver que la variation de la surface spécifique n'est pas le facteur limitant de l'activité photocatalytique dans le visible. La migration d'impuretés comme les ions Na⁺ et Si⁴⁺ du support vers les couches proches du semi-conducteur quand on chauffe le support à des températures supérieures à 400°C contribue aussi à la diminution de cette activité. Ce phénomène est également rapporté comme étant la cause de la baisse de l'activité photocatalytique sous rayonnement ultraviolet au-delà de 400°C [25, 214]. Cette migration d'impuretés participe également à l'augmentation du nombre de pièges non sélectifs au sein du photocatalyseur et en conséquence augmente la probabilité de recombinaison des couples électrons-trous.

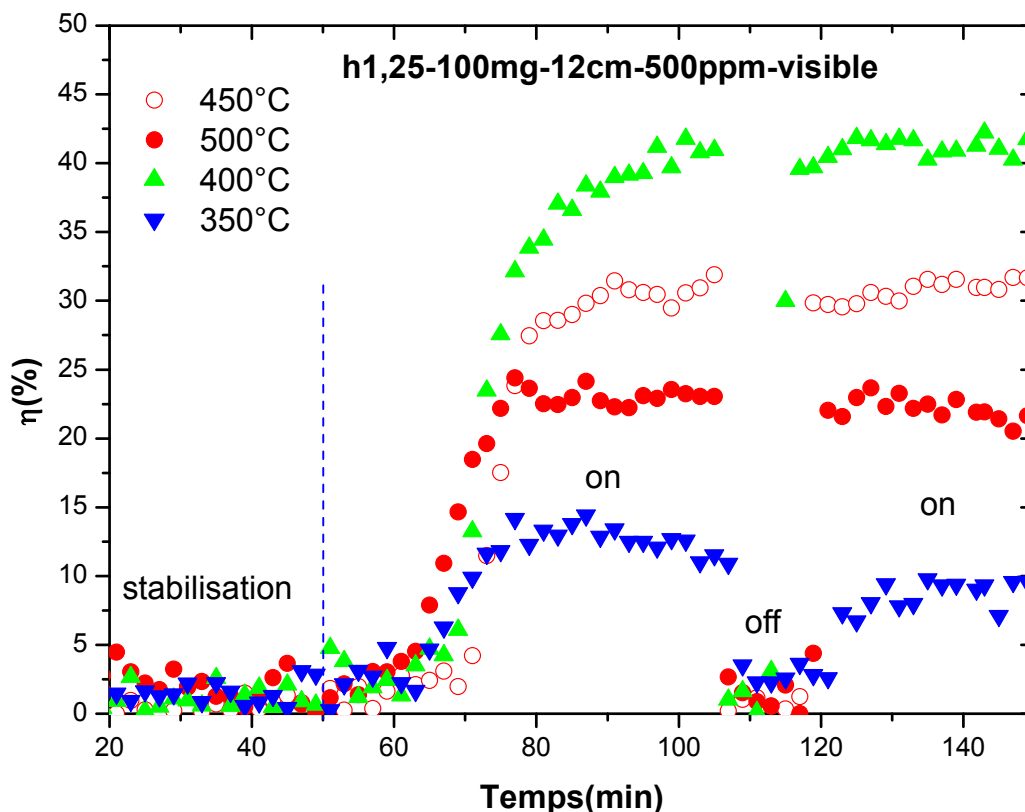


Figure VI-10 : Effet de la température de traitement sur le taux de conversion ($H = 1,25$, 13 mM HyU , $C_{TIP} = 0,146 \text{ M}$, $Re = 4500$)

Nous avons montré dans le chapitre IV que la quantité d'azote dans les matériaux dopés est très sensible au traitement thermique. En effet, les résultats d'XPS (deux dernières colonnes du tableau V-6 du chapitre V) indiquent que le rapport molaire de N/Ti varie de 0,149 de l'échantillon d'HyU-TiO₂ non traité thermiquement (13 mM d'HyU) à 0,014 suite au traitement thermique à une température $\geq 450^\circ\text{C}$. Cette perte d'azote peut influencer négativement sur le taux de conversion sous rayonnement visible.

Les résultats que nous avons obtenus corroborent ceux rapportés dans la littérature [123, 152, 165]. En effet, Matsumoto et al. [123] a montré que la quantité d'azote dans les nanomatériaux N-TiO₂ dépend fortement de la température de traitement (300 à 500°C); la majorité de l'azote se perd entre 300 et 350°C. À partir de 400°C et jusqu'à 500°C la diminution est moins marquée et la quantité d'azote reste pratiquement constante. Il faut noter que cette diminution est plus marquée dans le milieu contenant l'oxygène, ce phénomène est accéléré par l'oxydation de l'azote.

Nous pouvons constater que le traitement thermique est un paramètre clé de l'activité photocatalytique des nanodépôts de N-TiO₂. Nos résultats montrent que la température de 400°C est optimale pour l'activité photocatalytique dans le visible.

VI.3.1.3 Effet du taux de dopage

Pour étudier cette effet, nous avons préparé trois autres lots, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais à différentes quantités de dopant; 40, 60 et 80 mg. Ces nanodépôts sont traités thermiquement (O₂ (20%)/N₂) à une température de 400°C (4h). la figure VI-11 montre l'évolution du taux de conversion en fonction de la quantité de dopant ajoutée pour différents H.

Nous ne constatons pas un écart significatif entre les différents échantillons. Les variations du taux de conversion en fonction de la quantité de dopant à H = 1,6 et 2,2 sont aléatoires; nous ne constatons pas de corrélation entre la quantité de dopant et l'activité photocatalytique.

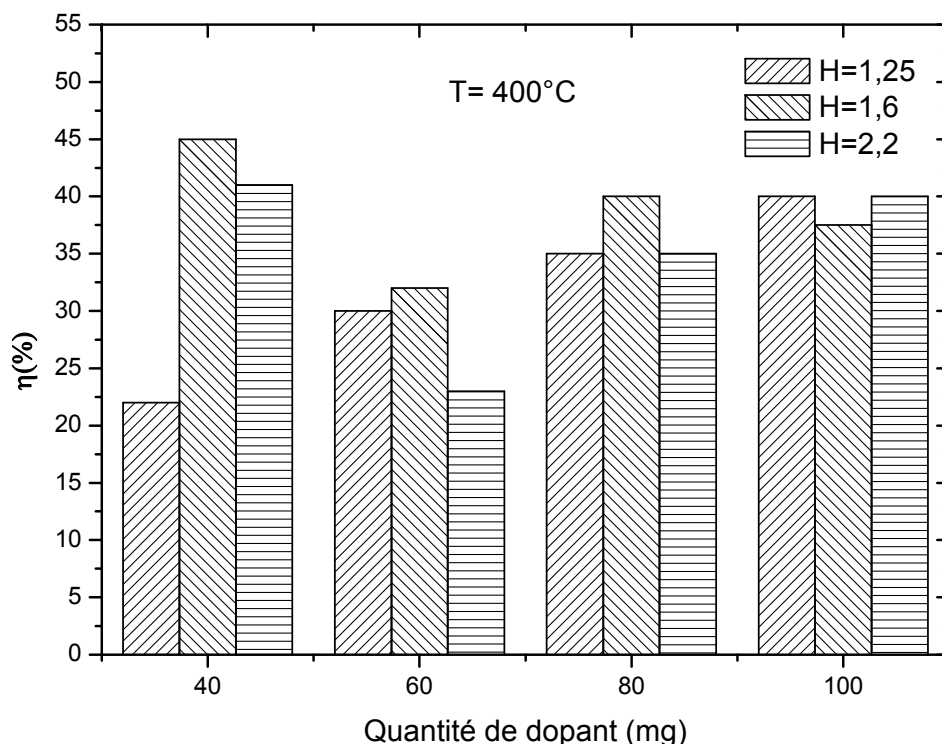


Figure VI-11: Effet du taux de dopage à l'azote sur le taux de conversion

Cependant, à H=1,25, l'activité photocatalytique dans le visible augmente avec l'augmentation de la quantité de dopant, comme le montre le figure VI-12, cela peut être expliqué par la taille des nanoparticules qui sont les plus petites (2 nm), qui retiennent mieux l'azote par rapport aux autres à H = 1,6 (3,2 nm) et H = 2,2 (5,2 nm) ; suite à leur grande réactivité avec le dopant.

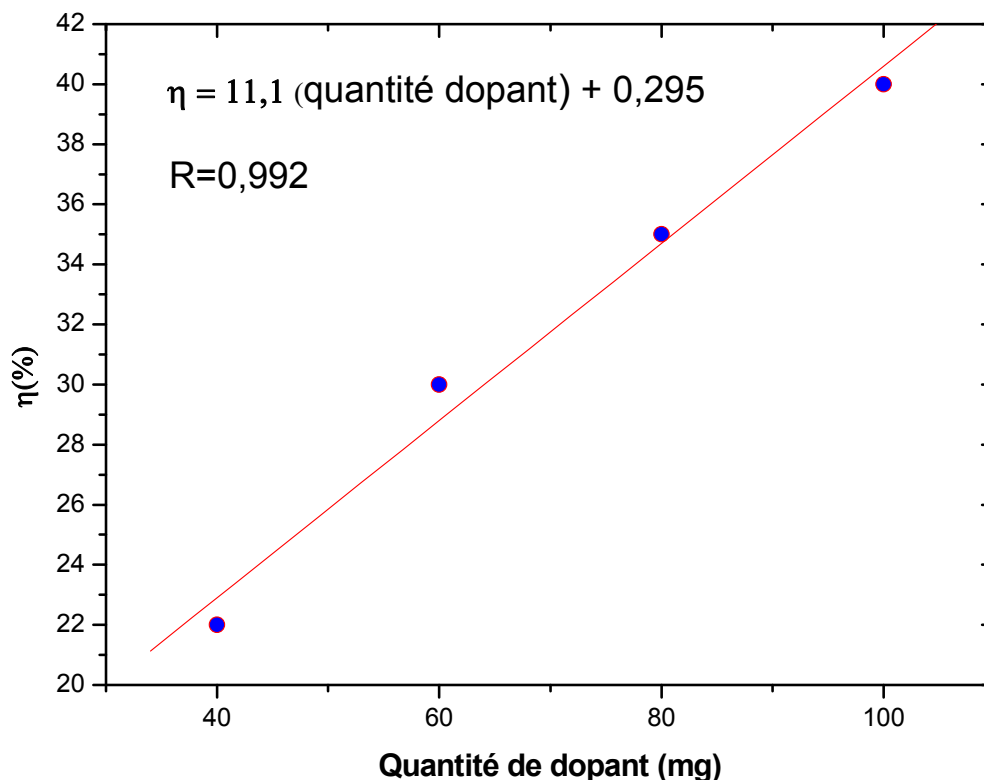


Figure VI-12 : Corrélation entre l'activité photocatalytique et la quantité de dopant à $H=1,25$.

VI.4 Conclusion

La synthèse et l'immobilisation des nanoparticules dopées à l'azote sur différents supports sont réalisées dans le réacteur sol-gel à micromélange rapide, grâce à la maîtrise des tailles et des cinétiques de croissance des nanoparticules pures et dopées.

Notre travail consistait dans un premier temps à la synthèse de nanodépôts de TiO₂ dopés à l'azote sur des billes de verre, et à les caractériser photocatalytiquement sous rayonnement visible. Les résultats préliminaires montrent que nos nanodépôts sont actifs sous rayonnement visible, le taux de conversion avoisine les 40 %.

Dans un deuxième temps nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur cette activité : taux d'hydrolyse, température de traitement thermique et quantité de dopant.

Nos résultats montrent que le taux d'hydrolyse n'influe pas d'une façon significative sur le taux de conversion. Par contre, la température influe sensiblement sur le taux de conversion, l'activité maximale de tous nos échantillons est obtenue à une température de traitement thermique de 400°C.

Nous avons mis en évidence une dépendance proportionnelle entre le taux de dopage et l'activité photocatalytique dans le visible à $H = 1,25$, qui pourrait être liée à une meilleure rétention de l'azote par les plus petites nanoparticules de TiO₂ de 2 nm.

Le contrôle de l'homogénéité et de la quantité de dopant (traitement thermique) à l'azote paraît être la clé de la synthèse d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible.

Conclusion générale & perspectives

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé une méthode de dopage homogène à l'échelle nanométrique des nanoparticules de TiO_2 dans un réacteur sol-gel à micromélange rapide. Le dopage à l'azote a été réalisé par une injection de l'hydroxyurée (HyU) dans le T de mélange du micromélangeur lors de l'étape de nucléation-croissance. Des applications en photocatalyse hétérogène sous rayonnement visible ont été visées.

Afin de trouver le régime optimal de fonctionnement du réacteur sol-gel, permettant d'avoir la plus grande monodispersité, nous avons étudié l'effet d'injection des fluides réactifs dans le T de mélange à grands nombres de Reynolds compris entre 10^3 et 10^4 sur la distribution de taille des nanoparticules. Cette étude expérimentale a été complétée par une modélisation hydrodynamique d'écoulement turbulent des fluides. Une estimation de la vitesse de la réaction d'hydrolyse-condensation dans nos conditions expérimentales a été également obtenue. L'étude cinétique de la nucléation-croissance des nanoparticules de TiO_2 pur en fonction du taux d'hydrolyse (H) a abouti à la définition de plusieurs domaines cinétiques de clusters/nanoparticules de TiO_2 . Ces résultats nous ont servi de base pour réaliser un dopage à l'azote au stade de nucléation-croissance sur chacun des domaines cinétiques préalablement définis. L'influence d'ajout du dopant HyU sur la cinétique d'induction a été analysée. La formation d'un complexe N- TiO_2 a été mise en évidence par plusieurs méthodes de caractérisation.

Des nanodépôts de N- TiO_2 ont été réalisés sur différents supports (bille et plaques de verre, grains d'oxyde de silice nanoporeux). Les tests photocatalytiques dans le visible ont été conduits dans un réacteur tubulaire continu à lit fixe, en utilisant comme support des billes de verre borosilicatées de 1 mm de diamètre. Le polluant modèle utilisé est le trichloroéthylène (TCE) en phase gaz. L'effet de la température de traitement thermique, du taux d'hydrolyse et du taux de dopage sur l'activité photocatalytique a été prospecté.

La qualité de mélange des réactifs est un paramètre clef pour le contrôle de la taille moyenne et de la polydispersité des nanoparticules de TiO_2 dans le procédé sol-gel. Le réacteur sol-gel à micromélange rapide permet l'écoulement turbulent des fluides réactifs pour des nombres de Reynolds supérieurs à 500. Il a été montré qu'un bon micromélange (dans des conditions expérimentales de $C_{\text{Ti}} = 0,146$ M, $H = 1,9$ et $T = 20^\circ\text{C}$) nécessite un nombre de Reynolds supérieur ou égal à 4400 ; ceci permet de générer des particules monodisperses de $R = 2,0$ nm.

Afin de comparer avec les résultats expérimentaux, une modélisation numérique avec le modèle $k-\varepsilon$ du processus hydrodynamiques d'écoulement des fluides dans le T de mélange a été réalisée à l'aide d'un code fluidyn-NSNT (*Transoft International*). Ces calculs ont confirmé qu'une meilleure monodispersité des nanoparticules obtenue dans nos expériences correspond à une meilleure qualité de mélange. En particulier, une déviation des concentrations locales de TTIP et de l'eau, alimentant les réactions d'hydrolyse-condensation (sol-gel), conduit à une forte polydispersité du colloïde qui se manifeste par de fortes fluctuations des cinétiques d'induction. A un nombre de Reynolds optimal de $4,4 \cdot 10^3$ les nanoparticules sont monodisperses, l'échelle de Kolmogorov est alors de $\sim 3 \mu\text{m}$. En supposant qu'un nombre de Damköhler $Da = \tau_{\text{phys}}/\tau_{\text{chem}} \sim 1$ est atteint dans ces conditions, les calculs ont également permis une meilleure estimation du taux réactionnel d'hydrolyse-condensation $\sim 1,0 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

A l'aide du réacteur sol-gel opérant dans les conditions optimales, nous avons effectué une étude cinétique de nucléation-croissance des clusters et nanoparticules de TiO_2 à un taux d'hydrolyse H , compris entre 1,0 et 2,6. Quatre domaines cinétiques de nucléation-croissances ont été mis en évidence :

(I). $H < 1,45$

(II). $1,45 \leq H \leq 1,75$

(III). $1,75 < H \leq 2,0$

(IV). $H > 2,0$

Les plus petits clusters stables C(1) ayant un $R = 0,95 \pm 0,1 \text{ nm}$ apparaissent dans le domaine I. Leur structure est attribuée à celle de type Keggin observée pour les clusters Ti_{17} -oxo-alcoxy par Steunou et al. [47]. L'autre cluster stable C(2) avec $R = 1,6 \pm 0,05 \text{ nm}$ apparaît dans le domaine II. Il est produit suite à la condensation de cinq clusters C(1). Le domaine III est caractérisé par la croissance saturée des clusters : ils s'agglomèrent en courtes chaînes linéaires (dimension fractale $D_f \approx 1$) : leur taille limite dépend de H . A $H \geq 2,0$ (domaine IV) les nuclei de $R = 2,6 \text{ nm}$ se forment et subissent une croissance accélérée (connue comme l'étape d'induction). A travers cette étude nous avons mis en évidence pour la première fois le caractère hiérarchique de la croissance sol-gel de TiO_2 lié à l'étape de nucléation. La possibilité de synthèse sélective des clusters et de nanoparticules de TiO_2 a été démontrée, ce qui présente une perspective intéressante pour le contrôle des propriétés requises des nanomatériaux pour les applications photocatalytiques.

Le dopage à l'azote des nanoparticules de TiO_2 a été réalisé au stade de nucléation-croissance, correspondant aux différents domaines cinétiques sol-gel (I-IV), en injectant le dopant (hydroxyurée) dans le T de mélange. Le dopage induit une coloration jaune vif des nanocolloïdes due à la bande d'absorption dans le domaine spectral 380-550 nm, et accélère les cinétiques d'induction. Les analyses FTIR, Raman et absorption UV-visible ont mis en évidence la formation d'un complexe stable HyU- TiO_2 en surface, qui accélère l'agrégation des clusters et des nanoparticules. Ceci s'explique par une augmentation du temps collisionnel entre deux clusters/nanoparticules due à de faibles liaisons $=\text{O}\dots\text{Ti}$. Le groupement OCN lié aux atomes de Ti produit un affaiblissement (par rapport à HyU) de la double liaison $\text{C}=\text{O}$ et un renforcement des liaisons CN et NO. Le taux de dopage atteint $\sim 10\%$ molaire sans signe visible de saturation; la faible solubilité de l'hydroxyurée dans l'isopropanol limite celui-ci ($\sim 0,0134 \text{ M}$ à 20°C).

L'analyse de DRX montre que le dopage n'influe pas sur la nature cristalline de la maille de TiO_2 . Cependant, il influe sur la cinétique de cristallisation, comme le montre l'analyse ATD/ATG : le dopage déplace l'apparition des phases cristallines vers les plus hautes températures (par exemple, de 400 à 415°C pour la phase anatase). Les mesures XPS mettent en évidence la décomposition du pic caractéristique de l'azote N (1s) sur trois composantes : 398 eV (N1), 400 eV (N2) et de $401,5 \text{ eV}$ (N3). N2 montre une forte sensibilité à l'ajout de HyU, ce qui permet de supposer l'incorporation interstitielle des groupements NO dans le TiO_2 . Les liaisons Ti-N (396 eV) ne se forment pas. Ces mesures ont également montré une relative fragilité de l'azote incorporé : des pertes importantes ont été observées pour les températures de calcination supérieure à 400°C . Ces résultats ont été confirmés par les mesures de spectrométrie de masse lors des mesures ATD/ATG. Les mesures EXAFS (Ti K-edge : $4,966 \text{ keV}$) confirment une conservation de la structure anatase ainsi qu'une diminution du nombre de coordination de O lors du traitement thermique de N- TiO_2 .

Les nanoparticules dopées à l'azote ont été immobilisées sur différents supports (bille et plaques de verre, grains d'oxyde de silice nanoporeux) dans le réacteur sol-gel. Les tests photocatalytiques montrent que ces nanodépôts sont actifs sous rayonnement visible. La température influe sensiblement sur le taux de conversion, l'activité maximale de tous nos échantillons est obtenue à une température de traitement thermique de 400°C .

Le contrôle de l'homogénéité, de la nature et de la rétention du dopant lors du traitement thermique sont des facteurs clefs de la synthèse d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible.

Perspectives de ce travail

Ce travail pourrait se poursuivre dans plusieurs directions.

(1) La modélisation peut être approfondie en utilisant d'autres méthodes de calculs, comprenant en particulier le couplage hydrodynamique - réactivité chimique. La méthode de simulation des grandes échelles (LES) peut apporter plus d'information concernant le micromélange local. Toutefois, pour une résolution directe de ce problème, la méthode de simulation numérique directe (DNS) paraît être incontournable. L'introduction des réactions chimiques dans le modèle serait très importante pour avoir une vision d'ensemble de la compétition entre les phénomènes physiques de mélange et ceux de la cinétique réactionnelle.

(2) Le dopage à l'azote au stade de nucléation croissance montre des résultats préliminaires présentant un fort potentiel pour l'application en photocatalyse dans le visible. Cependant, il serait intéressant de faire une étude approfondie sur l'influence des différents paramètres sur cette activité notamment le traitement thermique, la nature et le prétraitement des supports, les polluants et les lampes utilisées. Il serait également important de réaliser un dopage (cationique et anionique) avec d'autres molécules potentiellement intéressantes.

(3) Une autre perspective intéressante consiste en l'utilisation de l'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 amorphes [211]. En effet, nous avons fait une étude de faisabilité de dépôts métalliques nanostructurés sur ces couches minces en se basant sur le phénomène de réduction des sels métalliques induite par l'action photocatalytique des couches minces amorphes, suite à leurs irradiation avec des rayonnement UV-A. Nous avons réussi à déposer des clusters nanométriques d'argent [216] et d'or sur une plaque de verre couverte d'une couche de TiO_2 amorphe de 5 nm d'épaisseur (voir annexe VIII). Ces matériaux composites peuvent présenter un intérêt pour la dépollution des effluents gazeux avec une activation par plasma (procédé plasma-catalyse).

Les résultats de ce présent mémoire ont été présentés dans différents congrès, séminaires et Workshops nationaux et internationaux. Ils sont également publiés dans plusieurs revues internationales.

Publications internationales

1. **Azouani, R.**, Mokrani, L., Benmami, M., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Kanaev, A. Preparation and chemical deposition of pure and doped TiO₂ sols: application to nanocoatings for reactive gas cleaning, *Chem. Eng. Trans.* 2007, 11, 77.
2. **Azouani, R.**, Soloviev, A., Benmami, M., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Kanaev, A. Stability and Growth of Titanium-oxo-alkoxy Ti_xO_y(OiPr)_z Clusters, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 16243-16248.
3. Pucher, P., Benmami, M., **Azouani, R.**, Krammer, G., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Kanaev, A. Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst, *Applied Catalysis A: General* 332, 2007, 297–303.
4. Benmami, M., **Azouani, R.**, Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Chhor, K., Kanaev, A. Elaboration de nanodépôts photocatalytiques d'oxyde de titane, *Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 96 – 2007*.
5. Zolotavin, P., Permenova, E., Sarkisov, O., Nadtochenko, V., **Azouani, R.**, Portes, P., Chhor, K., Kanaev, A. Two-photon luminescence enhancement of silver nanoclusters photodeposited onto mesoporous TiO₂ film, *Chemical Physics Letters*, 457, 2008, 342–346.
6. Pucher, P., Krammer, G., **Azouani, R.**, Chhor, K., Kanaev, A., UV-A-induced autocatalytic oxidation of TCE in fixed-bed reactor with transparent silica-gel adsorbent, *Applied Catalysis A: General*, 345, 2008, 58–64.
7. **Azouani, R.**, Michau, A., Hassouni, K., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Kanaev, A. Elaboration of pure and doped nanosized TiO₂ in sol-gel reactor with rapid micromixing: applications to nanocoatings, *Chem. Eng. Trans*, 2009.
8. **Azouani, R.**, Michau, A., Hassouni, K., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Kanaev, A. Elaboration of pure and doped TiO₂ nanoparticles in sol-gel reactor with turbulent micromixing: application to nanocoatings and photocatalysis, *Chemical Engineering Research and Design: Part A*, 2009, **accepté**.

9. **Azouani, R.**, Tieng, S., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Kanaev, A. Elaboration de TiO₂ dopé à l'azote dans un réacteur sol-gel à micromélange turbulent. Applications à la photocatalyse, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2009.
10. Tieng, S., **Azouani, R.**, Bocquet, J.-F., Kanaev, A., Chhor, K. Activité photocatalytique des films nanostructurés de Fe(III)-TiO₂ obtenus par dopage dynamique de clusters et nanoparticules de TiO₂, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2009.
11. **Azouani, R.**, Tieng, S., Michau, A., Hassouni, K., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Kanaev, A. Elaboration of doped and composite nano-TiO₂, *Chem. Eng. Trans.* 2009, 17, 981-986.
12. **Azouani, R.**, Tieng, S., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Eloy, P., Gaigneau, E. M., Klementiev K., Kanaev, A. V. TiO₂ doping by hydroxyurea at the nucleation stage: towards new photocatalyst in the visible spectral range. **soumis à J. Phy. Chem. Chem. Phy., 2009.**

Congrès et écoles thématiques

1. Benmami, M., **Azouani, R.**, Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Chhor, K., Kanaev, A. Elaboration de nanodépôts photocatalytiques d'oxyde de titane. **Congrès de la société Française du Génie des procédés**, Saint Etienne du 09 au 11 octobre 2007, article et poster.
2. **Azouani, R.**, Bocquet, J.-F., Chhor, K., Kanaev, A. Elaboration of pure and N-doped nanostructured TiO₂ photo-catalyst in sol gel reactor with rapid micromixing. **Journées Jeunes Chercheurs Nanochimie CNano-Ile de France** 11 Janvier 2008, présentation de poster.
3. **Azouani, R.**, Bocquet, J.-F., Chhor, K., Kanaev, A. Elaboration of pure and N-doped nanostructured TiO₂ photo-catalyst in sol gel reactor with rapid micromixing. **Ecole d'été Nanosciences Ile-de-France**, 24-29 Juin 2007, Château du Tremblay, Place de l'église, 78490, Le Tremblay-sur-Mauldre. Présentation de poster.
4. **Azouani, R.**, Bocquet, J.-F., Chhor, K., Kanaev, A. Elaboration of pure and N-doped nanostructured TiO₂ photo-catalyst in sol gel reactor with rapid micromixing. **Doctoriales Cergy-Pontoise**, Centre de formation et de rencontres internationales (CPCV Île-de-

- France) 7 rue du Château de la Chasse 95390 du 16 au 21 novembre 2008 « **Le monde économique et social s'ouvre aux doctorants** ». Présentation de poster.
5. Kanaev, A., **Azouani, R.**, Hassouni, K., Rozes L., Pasquiers, S. PROJET NanoCat : Nanomatériaux à base de TiO₂ pour procédé de dépollution « plasma-catalyse ». **Journée de conférences C'Nano IdF** : présentation de l'état d'avancement des projets financés dans le cadre du programme de recherche 2007. Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92 295 Châtenay-Malabry, 03 février 2009. Présentation de poster.
 6. **Azouani, R.**, Bocquet, J.-F., Chhor, K., Kanaev, A. Elaboration of pure and N-doped nanostructured TiO₂ photo-catalyst in sol gel reactor with rapid micromixing. **Winter School, Cost Action D41, Surfaces and Interfaces: Methods to Characterize Oxide Surfaces**. Fritz-Haber-Institut der Max-Planck- **Inorganic Oxides** Gesellschaft, Berlin, Germany, February 23-27, 2009, Présentation de poster.
 7. **Azouani, R.**, Tieng, S., Chhor, K., Kanaev, A., Doped and composite nano-TiO₂: Elaboration and Photosensitivity. **Meeting of the COST D41 Working Group 2: Oxides Surface Chemistry**. Kraków, Poland, April 30th-May 2nd, 2009, présentation orale.
 8. **Azouani, R.**, Michau, A., Hassouni, K., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Kanaev A. Elaboration of Doped and composite nano-TiO₂”, **The Ninth International Conference on Chemical and Process Engineering** 10-13 May 2009 Rome, Italy (Icheap2009), article et présentation orale.
 9. **Azouani, R.**, Tieng, S., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Kanaev, A. Elaboration de TiO₂ dopé à l'azote dans un réacteur sol-gel à micromélange turbulent. Applications à la photocatalyse, **Congrès de la société Française du Génie des procédés**, Marseille du 12 au 14 octobre 2009, article et présentation orale.
 10. Kanaev, A., **Azouani, R.**, Benmami, M., Chhor, K., Bocquet, J.F., « Réacteur Sol-Gel: élaboration de nanodépôts d'oxyde de titane photocatalytiques, **Colloque Sol-Gel 2007** (5-6 février 2007 Tours, France), présentation orale.
 11. **Azouani, R.**, Mokrani, L., Benmami, M., Chhor, K., Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Kanaev, A. Preparation and chemical deposition of pure and doped TiO₂ sols: application to nanocoatings for reactive gas cleaning, **Icheap-8**, June 2007 Ichia, Italy, article et présentation orale.
 12. **Azouani, R.**, Chhor, K., Bocquet, J.-F., Vignes, J.-L., Kanaev, A., "Elaboration of pure and doped nanosized TiO₂ in sol-gel reactor with rapid micromixing: application to

- nanocoatings", **17th International Symposium on Industrial Crystallization – ISIC 17**, Maastricht (The Netherlands), September 14-17, 2008, présentation orale.
13. Kanaev, A, **Azouani, R.**, Chhor, K., Bocquet, J.-F, Michau, A., Hassouni, K., Eloy, P., Gaigneau, E. M., Klementiev, K., Zajac, D., Villareal, T. L., Gomez, R. “Photoactive pure and N-doped TiO₂ nanocoatings elaborated by sol-gel process”, **COST D41 Annual Meeting**, 16-18 October 2008, Barcelona, Spain, présentation orale.
14. **Azouani, R.**, Tieng, S., Chhor, K., Kanaev, A. « Elaboration of doped and composite nano-TiO₂ », **colloque Franco-Indien of Nanoscience and Nanotechnologies**, Ansal Institute of Technology, Gurgaon, India, 12-15 Octobre, 2009, présentation orale.
15. **Azouani R.**, Tieng S., Chhor K., Bocquet J.-F., Kanaev A.V., Eloy P. and Gaigneaux E. M.: « TiO₂ doping by nitrogen at the nucleation stage: towards new photocatalyst in the visible spectral range », **COST D41 Annual Meeting, Inorganic Oxides: Surfaces and Interfaces**, 22-24 October, 2009, Paris, présentation orale.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., et al., *Science* 2001. **293**(5528): p. 269 - 271.
2. Zhang, H. and Banfield, J.F., *J.Phys.Chem.B*, 2000. **104**: p. 3481.
3. Chrétien, A. and Freundlich, W., *Masson et Cie*, 1963. **9**: p. 1-8.
4. Rajeshwar K. and *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. **25 (12)**: p. 1067-1082.
5. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Et Bahnemann D.W., *Chem. Rev.*, 1995. **95**: p. 69 - 96.
6. Fujishima A., Hoshimoto K. Et Toshiya W. and Bkc, Inc, 1999. Japon.
7. Grätzel, M., *CRC press: Boca Raton, FL*, 1989.
8. Bach, U. , Lupo, D., Comte, P., Moser, J.E., et al., *Nature*, 1998. **395**: p. 583-585
9. Fujishima A. , Honda K. , *Nature*, 1972. **238**: p. 37-38.
10. Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A., *Surface Science Reports*, 2008. **63**(12): p. 515-582.
11. Herrmann, J.M. , *Catalysis. Today*, 1999. **53**: p. 115-129.
12. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., *Chem. Rev.*, 1995. **95**: p. 69 - 96.
13. Serpone, N., Lawless, D. and Pellizzetti, E., E. Pelizzetti (ed), *Kluwer Academics Publishers*, 1996: p. 657-673.
14. Rajeshwar, K., *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. **25 (12)**: p. 1067-1082.
15. Litter, M.I., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999. **23**: p. 89-114.
16. Ngaotranawiwat, P. , Tatsuma, T. , Saitoh, S., Ohko, Y. , et al., *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 2003. **5**: p. 3234-3237.
17. Ohko, Y. , Saitoh, S., Tatsuma, T. , and Fujishima, A. , *J. Electrochem. Soc.* , 2001. **148** p. B24-B28.
18. O'regan, B. and Grätzel, M., *Nature*, 1991. **353**: p. 737-740.
19. Naoi, K., Ohko, Y. and Tatsuma, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004. **126**: p. 3664-3668.
20. Ohko, Y. , Tatsuma, T. , Fujii , T., Naoi , K., et al., *Nature Mater.*, 2003. **2**: p. 29-31.
21. Menzel, F. , Reinert, T. , Vogt, J., and Butz, T. . *Nucl. Instr. Meth. Phys.Res. B*, 2004. **219-220**: p. 82-86.
22. Anpo, M. , Shima, T. , Kodama, S. , and Kubokawa, Y. , *J. Phys. Chem.*, 1987. **91**: p. 4305-4310.
23. Xu, N., Shi, Z., Fan, Y. , Dong, J., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999. **38**: p. 373-379.
24. Wang, C.C. and Zhang, J.Y., *Nanostruct. Mater*, 1997. **9**: p. 583.
25. Maira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y. , Yue, P. L. , et al., *Journal of Catalysis*, 2000. **192**: p. 185-196.
26. Prevot J.C, Gallet.C, Bertaud.Y, Lerbs.M, Kermarrec. M, Zeller.C., *La Lettre de l'Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux*, 2003. **Numéro 5**.
27. Soloviev, A., *Procédé Sol-Gel : étude par diffusion de la lumière de la cinétique de croissance des particules pendant l'hydrolyse-condensation de l'isopropoxyde de titane (IV)*, in *Thèse de l'université Paris 13*. 2000.
28. Livage, J., *Revue verre* 2000. **6**(n°5).
29. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*. Academic Press. 1990.
30. Sanchez C. Et Ribot F., *New Journal of Chemistry*, 1994. **18**: p. 1007-1047.
31. Livage J., *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*, R. Bruce King., 1994. **8**: p. 3836-3851.
32. Keefer, K. D., Clark, D.E. , Brinker, C.J., and Ulrich, D., *North-Holland, New York, Better Ceramics Through Chemistry*, 1984.

33. Sallard, S., *Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels.*, in *Laboratoire de Photophysique Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, ENS-Cachan/CNRS/UMR 8531*. 2004, Ecole Normale Supérieure de Cachan.
34. Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C., *Progress in Solid State Chemistry*. Pergamon Press, 1988. **18(4)**: p. 259-341.
35. Söhnle, O. and Garside, J., Butterworth-Heinemann, 1992.
36. Lamer, V.K. and Dinegar, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950. **72 (11)**: p. 4847-4854.
37. Overbeek, J.T., J.W. Goddwin, *The royal society of Chemistry*, London, 1982: p. 1-21.
38. Boukari, H., Lin, J.S. and Harris, M.T., *J. Colloid Interface Sci.*, 1997. **194**: p. 311-318.
39. Barringer, E. A. and Bowen, H. K., *Langmuir*, 1985. **1**: p. 420.
40. Harris, M.T. and Byers, C.H., *Non-Cryst. Solids*, 1988. **103**: p. 49-64.
41. Berlung, K.A., Tallant, D.R. and Dosch, R.G., *Science of Ceramic Processing*, Ed by L.L. Hench, D.R. Ulrich, 1986.
42. Blanchard, J., Doeuff, S., Maquet, J., and Sanchez, C., *New. J. Chem.*, 1995. **19**: p. 929-941.
43. Hartel, R.W. and Berlung, K.A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986. **73**: p. 633.
44. Blanchard, J., Ribot, F., Sanchez, C., Bellot, P.V., et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 2000. **265**: p. 83-97.
45. Day, V.W., Eberspacher, T.A., Klemperer, W.G., and Park, C.W., *J. Am. Soc.*, 1993. **229**: p. 391.
46. Campana, C.F., Chen, Y., Day, V.W., Klemperer, W.G., et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996. **1**: p. 691-702.
47. Steunou, N., Kickelbick, G., Boubekur, K., and Sanchez, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999: p. 3653-3655.
48. Steunou, N., Robin, F., Boubekur, K., Ribot, F., et al., *Inorganica Chimica Acta* 1998. **279**: p. 144-151.
49. Blanchard, J., Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1997.
50. Rozes, L., Steunou, N., Fornasier, G., and Sanchez, C., *Monatshefte Für Chemie*, 2006. **137**: p. 501-528.
51. Chappell, J.S., Procopio, L.J. and Birchall, J.D., *J. Mat. Sci. Letters*, 1990. **9**: p. 1329.
52. Soloviev, A., Tufeu, R., Ivanov, D., and Kanaev, A., *J. Mater. Sci. Letters*, 2001a. **20**: p. 905.
53. Soloviev, A., Tufeu, R., Sanchez, C., and Kanaev, A., *J. Phys. Chem. B*, 2001b. **105**: p. 4175.
54. Rivallin, M., *Evolution de sols nanométriques d'oxydes de titane durant l'induction d'une précipitation de type sol-gel en réacteur à mélangeur rapide: Mesures Granulométriques in-situ et modélisation*. 2003, Ecole des mines de Paris.
55. Benmami, M., *Elaboration d'oxyde de titane nanométrique par voie Sol-Gel: mise en forme et application en photocatalyse*, in *Institu Galilé*. 2006, Université Paris 13.
56. Schaefer, D. W., Wilcoxon, J.P., Keefer, K.D., Bunker, B.C., et al. *Origin of porosity in synthetic materials*. in *Proceedings, Physics and chemistry of porous media II*. 1987. American Inst. of Physics.
57. Rivallin, M., Benmami, M., Kanaev, A., and Gaunand, A., *Chemical Engineering Research and Design*, 2005. **83(1)**: p. 67-74.
58. Baldyga, J., Bourne, J.R. and Zimmermann, B., *Chem. Eng. Sci.*, 1994. **49(12)**: p. 1937-1946.
59. Hartridge, H. and Roughton, F.J.W., *Proc. Roy. Soc. London A*, 1923. **104**: p. 376-394.
60. Pohorecki, R. and Baldyga, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1983. **22**: p. 398-405.

61. Li , K.T. and Toor, H.L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1986. **25**: p. 719-723.
62. Rousseaux , J.M., *Conception, Mise en oeuvre et Modélisation de Réacteurs pour la Précipitation de Particules à Propriétés Contrôlées. Application à la Pseudo-Bœhmite*. 2000, *Institut National Polytechnique de Lorraine.: Lorraine*.
63. Brown, R. G. W., *Applied Optics*, 1987. **26** (22): p. 4846-4851.
64. Brown, R. G. W., *Applied Optics*, 2001. **40**(24): p. 4004-4010.
65. Rička, J., *Applied Optics*, 1993. **32**(15): p. 2860-2875.
66. Dhadwal, H. S., Khan, R. R. and Suh, K., *Applied Optics*, 1993. **32**(21): p. 3901-3904.
67. Gisler, T., Rügler, H., Egelhaaf, S., Tschumi, J., et al., *Applied Optics*, 1995. **34**(18): p. 3546-3553.
68. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Ohashi, N., *Chem. Mater.* , 2005. **17**: p. 2596.
69. Gonzalez, R.J., Zallen, R. and Berger, H., *Phys. Rev. B* 1997. **55** p. 7014.
70. Kominami, H., Murakami, S.Y., Kato, J.I., and Ohtani, B., *J. Phys. Chem. B*, 2002. **106**: p. 10501.
71. Ohtani, B., Zang, S.W., Nishimoto, S., and Kaguja, T., *J. Photochem. Photobiol A* 1992. **64**: p. 223.
72. Serpone, N., *J. Phys. Chem. B* 2006. **110**: p. 24287-24293.
73. Taoda, H., *Book on Photocatalysis Nikan Kougyou*, Tokyo, 2002: p. 124.
74. Mills, A. and Hunte, S.L., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* , 1997. **108**.
75. Choi , W., Termin, A. and Hoffmann, M.R., *J. Phys. Chem. B*, 1994. **98**: p. 13669.
76. Li, D. and Haneda, H., *Chemosphere* 2003. **51**: p. 129.
77. Li, D. and Haneda, H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* , 2003. **155**(171).
78. Wang, X.H. , Li, J.G., Kamiyama, H. , Moriyoshi, Y., et al., *J. Phys. Chem. B*, 2006. **110** p. 6804
79. Zhu, J.F. , Deng, Z.G. , Chen, F. , Zhang, J.L. , et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006. **62** p. 329-335.
80. Ambrus, Z., Balázs, N., Alapi, T., Wittman, N., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. **81**(1-2): p. 27-37.
81. Wang, C.Y., Pagel, R., Dohrmann, J. K. , and Bahnemann, D. W. , *C. R. Chimie*, 2006. **9**.
82. Lukác, J., Klementová, M., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **74**(1-2): p. 83-91.
83. Fan, C., Xue, P. and Sun, Y., *Journal of Rare Earths*, 2006. **24**(3): p. 309-313.
84. Gracien, E. B. , Shen, J. , Sun, X.R. , Liu, D. , et al., *Thin Solid Films*, 2007. **515**(13): p. 5287-5297.
85. Garzella, C. , Bontempi, E. , Depero, L.E. , Vomiero, A., et al., *Sensors Actuators B*, 2003. **93** p. 495-502.
86. Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U., and Larbot, A., *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. **23**: p. 1457-1464.
87. Yamashita, H. , Harada, M. , Misaka, J. , Takeuchi, M. , et al., *J. Synchrotron Radiat.*, 2001. **8**: p. 569.
88. Di Paola, A., Marci, G. , Palmisano, L. , Schiavello, M., et al., *J. Phys. Chem. B*, 2002. **106**: p. 637.
89. Sato, S., *Chemical Physics Letters*, 1986. **123**(1-2): p. 126-128.
90. Morikawa, T. , Asahi, R. , Ohwaki, T. , Aoki, K. , et al., *Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters*, 2001. **40** (6 A): p. 561-563.
91. Lindgren, T., Mwabora, J. M., Avendano, E., Jonsson, J., et al., *J. Phys. Chem. A*, 2003. **107**: p. 5709.
92. Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., *J. Phys. Chem. B*, 2003. **107**: p. 5483.
93. Diwald O., Thompson T. L., Zubkov T., Goralski E. G., et al., *J. Phys. Chem. B* 2004. **108**: p. 6004.

94. Yang, S. W. and Gao, L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004. **87**: p. 1803.
95. Di Valentin, C., Pacchioni, G. and Selloni, A., *Phys. Rev. B*, 2004. **70**: p. 08511.
96. Sakthivel, S. and Kisch, H., *Angew. Chem.*, 2003. **115**: p. 5057.
97. Khan, S. U. M., Al-Shahry, M. and Ingler, W. B., *Science*, 2002. **297**: p. 2243.
98. Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., *Chem. Lett.*, 2003. **32**: p. 772.
99. Noworyta, K. and Augustynski, J., *Electrochem. Solid.-State. Lett.*, 2004.
100. Umabayashi T., Yamaki T., Tanaka S., Asai K., *Chem. Lett.*, 2003. **32**: p. 330.
101. Umabayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., and Asai, K., *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**(454).
102. Umabayashi, T., Yamaki, T., Yamamoto, S., Miyashita, A., et al., *J. Appl. Phys.*, 2003. **93**: p. 5156.
103. Dong-Gen Huang, S.J. L., Jun Min, L., Zhi, D., and Leslie, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology : A*(Chemistry 184), 2006: p. 282-288.
104. Yun, H., Li, J., Chen, H.B., and Lin, C.J., *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(24): p. 6679-6685.
105. Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., et al., *Chemical Physics* 2007. **339** p. 44-56.
106. Yates, H.M., Nolan, M.G., Sheel, D.W., and Pemble, M.E., *Journal of Photochemistry and Photobiology* 2006. **A**(Chemistry 179): p. 213-223.
107. Orlov, A., Tikhov, M.S. and Lambert, R. M., *C. R. Chimie* 2006. **9**: p. 794-799.
108. Zhou, H., Tesfamichael, T., Bell, J.M., and Prince, K., *Materials Science and Engineering B* 2006. **126**: p. 44-48.
109. Batzill, M., Morales, E.H. and Diebold, U., *Phys. Rev. Lett.*, 2006. **96**: p. 026-103.
110. Ghicov, A., Macak, J.M., Tsuchiya, H., Kunze, J., et al., *Nano Lett.*, 2006. **6** p. 1080
111. Okada, M., Yamada, Y., Jin, P., Tazawa, M., et al., *Thin Solid Films* 2003. **445**: p. 217-221.
112. Guillot, J., Fabreguette, F., Imhoff, L., Heintz, O., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2001. **177**: p. 268-272.
113. Nakamura R., Tanaka T. and Nakato Y., *J. Phys. Chem. B* 2004. **108**: p. 10617-10620.
114. Gandhe, A. R. and Fernandes, J. B., *Journal of Solid State Chemistry*, 2005. **178**(9): p. 2953-2957.
115. Kosowska, B., Mozia, S., Morawski, A. W., Grzmil, B., et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2005. **88**: p. 269-280.
116. Reddy, K. M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M. M., et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2005. **178**: p. 3352-3358
117. Yuan, J., Chen, M., Shi, J., and Shanguan, W., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. **31**(10): p. 1326-1331.
118. Sathish, M., Viswanathan, B. and Viswanath, R.P., *Applied Catalysis B: Environmental* 2007. **74**: p. 307-312.
119. Peng, F., Cai, L., Yu, H., Wang, H., et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. **181**(1): p. 130-136.
120. Miyauchi, M., Ikezawa, A., Tobimatsu, H., Irie, H., et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004. **6**: p. 865-870.
121. Ozaki, H., Fujimoto, N., Wamoto, S., and Inoue, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **70**(1-4): p. 431-436.
122. Yin, S., Ihara, K., Aita, Y., Komatsu, M., et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006. **179**(1-2): p. 105-114.
123. Matsumoto, T., Iyi, N., Kaneko, Y., Kitamura, K., et al., *Catalysis Today*, 2007. **120**(2): p. 226-232.
124. Wang, Y. Q., Yu, X. J. and Sun, D. Z., *Journal of Hazardous Materials*, 2007. **144**(1-2): p. 328-333.

125. Yu, H., Zheng, X., Yin, Z., Tag, F., et al., Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007. **15**(6): p. 802-807.
126. Liu, C., Tang, X., Mo, C., and Qiang, Z., Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(4): p. 913-919.
127. Gu, D.E., Yang, B.C. and Hu, Y.D., Catalysis Communications, 2008. **9**(6): p. 1472-1476.
128. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Naoki, O., Materials Science and Engineering B, 2004. **117**(1): p. 67-75.
129. Pradhan, S.K. and Reucroft, P.J., J. Cryst. Growth 2003. **250**: p. 588-594.
130. Sakthivel, S., Janczarek, M. and Kisch, H., J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 19384.
131. Sato, S., Nakamura, R. and Abe, S., Appl. Catal. B 2005. **284**: p. 131.
132. Chen, X. and Burda, C., J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 15446.
133. Sakatani, Y., Nunoshige, J., Ando, H., Okusako, K., et al., Chem. Lett., 2003. **32**: p. 1156.
134. Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., et al., J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 11414.
135. Lin, Z., Orlov, A., Lambert, R.M., and Payne, M.C., J. Phys. Chem. B 2005. **109**: p. 20948.
136. Diwald O., Thompson T.L., Goralski E.G., Walcks.D., et al., J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(52).
137. Diwald, O., Thompson, T. L., Zubkov, T., Goralski, E. G., et al., *J. Phys. Chem. B* 2004. **108**: p. 6004.
138. Thompson, T.L. and Yates Jr., J.T., Chem. Rev. 106, 2006: p. 4428.
139. Nakano, Y., Morikawa, T., Ohwaki, T., and Taga, Y., Appl. Phys. Lett., 2005. **86**: p. 132104.
140. Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A., Japanese. J. Appl. Phys., 2005. **44** p. 8269-8285.
141. Hurum, D.C., Agrios, A.G., Gray, K.A., Rajh, T., et al., J. Phys. Chem. B, 2003 **107**: p. 4545.
142. Nambu, A., Graciani, J., Rodriguez, J.A., Wu, Q., et al., J. Chem. Phys. 125, 2006: p. 094706.
143. Belver, C., Bellod, R., Stewart, S.J., Requejo, F.G., et al., Applied Catalysis B: Environmental 2006. **65**: p. 309-314.
144. Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W., and Freeman, A., J. Phys. Rev. B, 2000. **61**: p. 7459.
145. Kamisaka, H., Adachi, T. and Yamashita, K., *J. Chem. Phys.*, **2005**. **123**: p. 084704.
146. Thomas, A. G., Flavel, W. R., Stockbauer, R., Patel, S., et al., *Phys. Rev. B* **2003**. **67**: p. 035110.
147. Torres, G.R., Lindgren, T., Lu, J., Granqvist, C. G., et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004. **108**: p. 5995.
148. Zhao, J., Chen, C. and Ma, W., *Top. Catal.*, 2005. **35**: p. 267.
149. Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Ohashi, N., *Res. Chem. Intermed.*, 2005. **31**: p. 331.
150. Colon, G., Hidalgo, M. C., Munuera, G., Ferino, I., et al., *Appl. Catal., B: Environ*, 2006. **63**: p. 45.
151. Jing, L., Xu, Z., Sun, X., Shang, J., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2001. **180**(308).
152. Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **42**(4): p. 403-409.
153. Gole, J. L., Stout, J. D., Burda, C., Lou, Y., et al., *J. Phys. Chem. B*. **108**: p. 1230.
154. Lisachenko, A. A., Kuznetsov, V. N., Zacharov, M. N., and Michailov, R. V., *Kinet. Catal.*, 2004. **45**: p. 189.

155. Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000. **161**: p. 205.
156. Kuznetsov, V.N. and Serpone, N., *J. Phys. Chem. B*, 2006. **110(50)**: p. 25203-25209.
157. Emeline, A.V., Kuznetsov, N. V., Rybchuk, V.K., and Serpone, N., *International Journal of Photoenergy* 2008. **258394**
158. Lisachenko, A. A. and Mikhailov, R. V. , *Tech. Phys. Lett.*, 2005. **31**: p. 21.
159. Claus, P., Brueckner, A., Mohr, C., and Hofmeister, H. J. , *Am. Chem.Soc.* , 2000. **122**: p. 11430.
160. Chen, J., Lin, L.B. and Jing, F.Q. , *J. Phys. Chem. Solids* 2001. **62**: p. 1257.
161. Lu, T.C., Wu, S.Y., Lin, L.B., and Zheng, W.C. , *Physica B: Cond.Matter*, 2001. **304**: p. 147.
162. Zhu, X., Li, Q., Ming, N., and Meng, Z. , *Appl. Phys. Lett.* , 1997. **71**: p. 867.
163. Asahi, R. and Morikawa, T., *Chemical Physics*, 2007. **339(1-3)**: p. 57-63.
164. Kobayakawa, K., Murakami, Y. and Sato, Y. , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005. **170(2)**: p. 177-179.
165. Sathish, M. , Viswanathan, B. , Viswanath, R., Chinnakonda, P. , et al., *Chem. Mater.* , 2005. **17**: p. 6349-6353.
166. Van De Hulst, H.C., Wiley, NY., 1957.
167. Fürth, R. , Barth, Leipzig, 1931. **7**: p. 635.
168. Daniels, F. and Alberty, R.A. , Wiley, New York, 1955: p. 650.
169. Cummins, H.Z., in *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Ed. Plenum Press, 1974: p. 285-330.
170. Pecora, R., *J. Chem. Phys.*, 1964. **40**: p. 1604-1614.
171. Glauber, R.J., *Phys. Rev.*, 1966. **131**: p. 2766-2766.
172. Alberici, R.M. and Jardim, W.F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997. **14**: p. 55-48.
173. Yamazaki, S., Matsunaga, S. and Hori, K., *Water Research*, 2001. **35**: p. 1022-1028.
174. Keshmiri, M., Troczynski, T. and Mohseni, M., *Journal of Hazardous Materials*, 2006. **128(2-3)**: p. 130-137.
175. Luo, Y. and Ollis, D.F., *Journal of Catalysis*, 1996. **163**: p. 1-11.
176. Amama, P.B., Itoh, K. and Murabayashi, M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. **217(109-115)**.
177. Liu, H., Cheng, S., Zhang, J., Cao, C. , et al., *Chemosphere*, 1997. **35 ((12))**: p. 2881-2889.
178. Bałdyga, J. and Pohorecki, R., *The Chem. Eng. J.* , 1995. **58**: p. 183-195
179. Schwarzer, H.-C. and Peukert, W., *AIChE J.*, 2004. **50(12)**: p. 3234-3247.
180. Wang, L. and Fox, R.O., *AIChE J.*, 2004. **50(9)**: p. 2217-2232.
181. Jacobson, M.Z. and Seinfeld, J.H., *Atm. Environ.* , 2004. **38**: p. 1839-1850.
182. Artelt, C. , Schmid, H.-J. and Peukert, W. , *Chemical Engineering Science* 2006. **61** p. 18 - 32.
183. Gradlet, J. , Schwarzer, H.C. , Schwertfirm, F., Manhart, M. , et al., *Chemical Engineering and Processing* 2006. **45** p. 908-916.
184. Marchisio, D.L., Rivautella, L. and Barresi, A.A., *AIChE J.*, 2006. **52(5)**: p. 1877-1887.
185. Schwarzer, H.-C., Schwertfirm, F., Manhart, M., Schmid, H.-J., et al., *Chem. Eng. Sci.* , 2006. **61**: p. 167-181.
186. Boussinesq, J. , *Théorie de l'écoulement tourbillonnant*, in *Mémoire présenté par la division savante, Paris*. 1877.
187. Le Neindre, B., *Traité Constantes physico-chimiques*. Techniques de l'Ingénieur, ed. S.e.T. Edition T.I. Vol. K. 1990. 1.
188. Parks, G.S. and Kelley, K.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1925. **47**: p. 2089-2097.
189. Le Goff, P., *Génie Chimique*, 1970. **103**: p. 1805.

190. Pierre, A. C., Kluwer Int. Ser. in Sol-Gel Processing: Technology and Applications; Kluwer, 1998.
191. Rivallin, M., Benmami, M., Gaunand, A., and Kanaev, A., *Chemical Physics Letters*, 2004. **398**(1-3): p. 157-162.
192. Day, V. W., Fredrich, M. F., Thompson, M. R., Klemperer, W.G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981. **103**: p. 3597.
193. Steunou, N., Ribot, F., Boubekour, K., Maquet, J., et al., *New J. Chem.*, 1999. **23**: p. 1079.
194. Marugan, J., Hufschmidt, D., Sagawe, G., Selzer, V., et al., *Water Res.*, 2006. **40**: p. 833-839.
195. Vicsek, T., *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Singapore, 1989.
196. Kolb, M., Jullien, R. and Botet, R., *Phys. Rev. Letters*, 1983. **51**: p. 1123.
197. Brown, W. D. and Ball, R. C., *J. Phys., A*, 1985. **18**: p. L517.
198. Stewart, J. E., *J. Chem. Phys.*, 1957. **26**: p. 248.
199. Yamaguchi, A., Miyazawa, T., Shimanouchi, T., and Mizushima, S., *Spectrochem. Acta*, 1957. **10**: p. 170.
200. Morat, C. and Rassat, A., *Tetrahedron*, 1972. **28**: p. 735.
201. Penland, R. B., Mizushima, S., Curran, C., and Quagliano, J. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957. **79**.
202. Pickering, M., *J. Chem. Educ.*, 1985. **62**: p. 442.
203. Wang, X., Meng, S., Zhang, X., Wang, H., et al., *Chem. Phys. Lett.*, 2007. **444**: p. 292.
204. Saha, N. C. and Tomkins, H. G., *J. Appl. Phys.*, 1992. **72**: p. 3072.
205. Benmami, M., Chhor, K. and Kanaev, A., *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**: p. 19766.
206. Manzini, I., Antonioli, G., Lottici, P. P., Gnappi, G., et al., *Physica B*, 1995. **208-209**: p. 607.
207. Rino, J. P. and Studart, N., *Phys. Rev. B*, 1999. **59**: p. 6643.
208. Soloviev, A., Jensen, H., Sogaard, E. G., and Kanaev, A., *J. Mater. Sci.*, 2003. **38**: p. 3315.
209. Pucher, P., Benmami, M., Azouani, R., Krammer, G., et al., *Applied Catalysis A: General*, 2007. **332**(2): p. 297-303.
210. Coronado, J.M., Zorn, M.E., Tejedor-Tejedor, I., and Anderson, M.A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **43**: p. 329-344.
211. Benmami, M., Chhor, K. and Kanaev, A. V., *Chemical Physics Letters*, 2006. **422**(4-6): p. 552-557.
212. Pucher, P., Krammer, G., Azouani, R., Chhor, K., et al., *Applied Catalysis A: General*, 2008. **345**: p. 58-64.
213. Buckley, J.A., Cater, S.R. and Safamadeh-Amirl, A. in *Proceedings of the First International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation Ontario, Canada*. 1994.
214. Guillard, C., Beaugireaud, B., Dutriez, C., Herrmann, J.M., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. **39**: p. 331-342.
215. Tanaka, K., Capule, M.F.V. and Hisanaga, T., *Chemical Physics Letters* 1991. **187**: p. 73-76.
216. Zolotavin, P., Permenova, E., Sarkisov, O., Nadtochenko, V., et al., *Chemical Physics Letters*, 2008. **457**(4-6): p. 342-346.
217. Gandhe, Aditi R., Naik, S. P. and Fernandes, J. B., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **87**(2): p. 103-109.
218. Xu, J.C., Liu, W.M. and Lia, H.L., *Materials Science and Engineering: C*, 2005. **25**(4): p. 444-447.

219. Nosaka, Y., Matsushita, M., Nishino, J., and Nosaka, A. Y., *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005. **6**(2): p. 143-148.
220. Yin, S. , Aita, Y. , Komatsu, M. , and Sato, T. , *Journal of the European Ceramic Society* 2006. **26**: p. 2735-2742.
221. Kang, I.C. , Zhang, Q. , Kano, J. , Yin, S. , et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007. **189**(2-3): p. 232-238.

Annexes

Annexes

Annexe I : Principaux travaux sur le dopage à l'azote

Annexe II : ACF de l'isopropanol pur

Annexe III: Courbes d'étalonnages de la quantité de titane dans les
Nanodépôts par spectrométrie UV.

Annexe IV: Spectres d'analyses XPS des nanodépôts

Annexe V: Courbes d'étalonnages des débitmètres d'eau et d'air.

Annexe VI: Etalonnage chromatographique de la concentration du
TCE

Annexe VII: Test photocatalytique à blanc des billes vierges.

Annexe VIII: Préparation de matériaux nano-composites d'argent et
d'or

Tableau A-I: Récapitulatif bibliographique des principaux travaux sur le dopage à l'azote.

Réf.	Méthode de préparation	dopant	Précurseur de titane	Traitement thermique (°C)	Phase cristalline	Test photocatalytique (UV & V)	Modèle polluant
[89]	Calcinations Ti(OH) ₄ + NF ₄ OH	NF ₄ OH	Ti(OH) ₄	400	Jaune	434 nm.Cette activité est occultée à la présence des NO _x	Co, C ₂ H ₅
[1]	Bombardement Ionique N ₂ /Ar	N ₂	-	550 Sous azote N ₂	TiO _{2-x} N _x , Jaune vif Absorbe :λ≤500nm N 1s XPS (eV):400 et 402⇒γ-N ₂ chimisorbé 396⇒β-N atomique	Actifs sous rayonnement visible	bleu méthylène (MB) Acétaldéhyde Phase gazeuse
[114]	Calcination TiCl ₃ +HNO ₃ +Urée	urée	0.5M HNO ₃ et 15% TiCl ₃	450 (3h)	TiO _{2-x} N _y Rutile Coloration jaunâtre	100mL de la solution de MB (0,012 g/l, pH 7.5) et 0,4 g de catalyseur Rayonnement solaire	bleu méthylène (MB)
[217]	Calcination TiCl ₃ +HNO ₃ +Urea+ Acide oxalique	urée	0.5M HNO ₃ à 15% TiCl ₃	450°C (3h)	TiO _{2-x} N _y Rutile Coloration jaunâtre Anatase en présence d'acide oxalique	100mL de la solution de MB (0,012 g/L, pH 7,5) et 0,4 g de catalyseur Rayonnement solaire	bleu méthylène (MB)
[152]	Sol-gel Ti(SO ₄) ₂ 28%NH ₃ aqueux rinçage avec H ₂ O et NaOH	NH ₃ NaOH 0.2 % d'azote dans la structure finale	Ti(SO ₄) ₂	400 (1h) (de 100 à700)	Antase & rutile Jaune Vif	Diodes émettant à 470 nm, pas d'émission ≤425 nm activité photocatalytique optimale à 400°C.	Acetone(540p pm) en phase gazeuse
[115]	Calcination TiO ₂ +NH ₃	NH ₃ gazeux	TiO _{2-x} H ₂ O (procédé sulfate)	200-800 sous NH ₃ gazeux	Anatase 100 à 700°C Rutile à 800°C (présence de l'azote n'a aucune influence sur la Structure Cristalline) Jaune (augmente en fonction de T°C)	lampe (Philips) 100W(385W/m ²) (λ= 470nm)	Phénol, azo-dye (Reactive Red 198) (phase liquide)

[128]	Pyrolyse à jet	Urée, guanidine fluor d'ammonium (0.2 M)	TiCl ₄ (0.03 M)	900	Anatase Poudre NTO Jaune vif.	lampe Xe 150W (λ _{max} = 470 nm, filtre à 420 nm) NH ₄ F est le plus actif dans le visible.(synergie entre dopage azote et fluore)	CH ₃ CHO CHCl = CCl ₂ Phase gazeuse
[218]	Polymérisation In-Situ	Polyaniline (Aniline et ammonium peroxodisulfate)	TiO ₂ Sol-Gel	Pas de traitement thermique	TiO ₂ /polyaniline Formation de ponts d'hydrogene	Pas de test	Pas de test
[164]	Calcination Ti(OH) ₂ + Urée	Urée	TTIP+H ₂ O hydrolyse ↓ Ti(OH) ₂	400 (60min)	Anatase Blanc jaunâtre à jaune vif en fonction de l'ajout de l'urée	lampe fluorescente 10W (filtre > 410 nm).	Solution aqueuse de KI pour la formation des I ³⁻
[116]	Traitement Thermique	NH ₃ Gazeux	Méthode Hydrothermal à 120 °C pendant 10 h avec TiCl ₄	600 (3h)	TiO _{2-x} N _x Jaunâtre XPS (N2p) 396,32eV Absorbance 385nm et 495nm	Pas de test	Pas de test
[165]	Method chimique	NH ₃ en solution	15% chlorure de titane + 50 mL de Na ₂ S (51.2 mol)+ NH ₃	400(meilleur) 500 600 (4h)	Anatase N-TiO ₂ N-Ti-O N 1s à 398,2 eV Abs 550 nm	lampe Hg 400 W, en utilisant des filtres à 365, 405, 436,et 546 nm.	méthylène bleu(100 ppm en solution)
[219]	Method chimique	Urée Guanidine carbonate Guanidine hydrochloride	TiO ₂ Dégussa	350 450 550 (1h)	XPS: N-Ti⇒ 396 eV N-O ⇒ 400 eV	lampe Hg haute pression, 500 W >420nm	Propanol-2 Acetone
[107]	N ⁺ bombardement nitrification suivie d'une oxidation	N ⁺ N ₂	Croissance contrôlée par oxydation de titane sous vide	200	TiO ₂ N ⁺ TiN ₂ Anatase Le dopage se localise à la surface N 1s à 396,6 eV	Pas de test	Pas de test

[108]	Bombardement atomique N ⁺ 40 keV	N ⁺	TiO ₂ commercial déposé sur un substrat de verre conducteur (SnO ₂ : F) pour former un film	400 700 (4h) Sous air	Anatase +Brookite La concentration de N diminue en f(T(°C)), Pas d'apparition de rutile même à T>700°C	Pas de test Red-shift observé	Pas de test
[106]	CVD	NH ₃	Tétrachlorure de titane(TiCl ₄) et Ethyl acetate(CH ₃ CO OCH ₂ CH ₃)sur substrat de verre	600 650 700 757	N-doped TiO ₂ Film transparents 40 à 130 nm Anatase Dopage de 1,5 à 5 %.	lampe à arc en xenon (75 W) filtre 400nm pas d'activité dans le visible, diminution de celle dansUV	Acide stéarique
[117]	Calcination à différentes températures	Urée	TiCl ₄ + H ₂ O+NH ₄ OH	350–700	Anatase à 500°C et Rutile à 600°C Redshift de 388 à 600 nm(urée/TiO ₂ = 0,1 à 5.0)	Xe lamp (300 W). Filtre à 400nm	Decomposition de l'eau (Water splitting) Formation de H ₂
[220]	Méthode hydrothermal à 190°C	hydroxylamine (NH ₂ OH) hexa méthylène tétramine (HMT, C ₆ H ₁₂ N ₄) urée ((NH ₂) ₂ CO) Thio-urée ((NH ₂) ₂ CS)	TiCl ₃	190	Rutile+ Anatase Brookite Rutile Rutile TiO _{2-x} N _y Grande stabilité thermique 2,24% N XPS	Lampe à mercure à haute pression450W + filtre optique	NO, taux de dégradation : 25 % (λ>500nm) et 86% (λ>290nm).
[72]	Synthèse sur l'origine du rétrécissement de la bande interdite Dopage anionique	Les vacances en oxygène créent les centres colorés (F, F ⁺ , F ⁺⁺ et Ti ³⁺) responsables de l'absorbance sous rayonnement visible, et non pas le rétrécissement de la bande interdite.					
[105]	Sol-gel	NH ₄ Cl, NH ₃ , N ₂ H ₄ , NH ₄ NO ₃ et HNO ₃ (NH ₄ Cl meilleurs resultats)	isopropoxyde de titane (IV) dans l'alcool isopropylique	500 (1h)	N-TiO ₂ Anatase Coloration jaunâtre pale	Lampe visible (il ne précise pas la nature) 437 nm	Méthylène bleu solution aqueuse

[121]	Méthode glycothermale (300°C)	Tri-méthyle borate, acétate tétrahydrate de magnésium, Tri-isopropoxyde d'aluminium, tri-éthyle phosphate, diacétyl-acétonates de zinc, tri-acétyl-acétonates de gallium + Nitrification avec NH ₃	Titane tétra-isopropoxyde dans 1,4-butane diol (réaction glycothermale)	sous air 500 (30min) sous NH ₃ 600 (1h)	Anatase jaune 400–550 nm XPS : 396 eV 400 eV (N/Ti=0,1)	lampe xénon (300 W) filtre à <400nm	Acétaldéhyde Phase gazeuse Suivi de la quantité du CO ₂ issue de la dégradation.
[104]	Sol-Gel dip-coating sur le support 316L stainless steel	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ HCl	EAcAc EtOH tétra- <i>n</i> -butyl titanate sol-gel	450 (2h)	Anatase N-TiO ₂ S-TiO ₂ Cl-TiO ₂ XPS: 402et 400 eV, (Ninterstitiel et chemisorbé N2)	C'est des revêtements anticorrosion, des tests ont été réalisés dans un milieu corrosif : solution à 0,5MNaCl sans control de pH, avec des tests électrochimiques. Il s'avère que N-TiO ₂ forme un film dense et uniforme impliquant une très nette amélioration de sa résistance à la corrosion.	
[221]	Réaction mécanique-chimique entre gaz & solide (Grinding in gaseous NH ₃)	NH ₃	Poudre de titane anatase commercial	200 (1h)	Rutile et srilinkite XPS : N-TiO ₂ 396 eV ⇒Ti -N 400 eV ⇒N - O Pure TiO ₂ : 400 eV ⇒N ₂ adsorbé	Lampe en mercure à haute pression 450W + filtres à : >290 nm >400 nm >510 nm	Monoxyde d'azote NO
[118]	décomposition Thermique du complexe Ti-mélamine (mélamine dans eau +ethanol)	Mélamine	isopropoxyde de titane dans ethanol sol-gel	400 500 600 700	Anatase (500°C) Rutile XPS : 396,2eV ⇒ Ti-N 398,4 eV⇒N-Ti-O 400 eV ⇒Ti-N-O 401,5 eV⇒NO, NO ₂	Lampe Hg (400 W)+ filtre pour les λ< 390 nm	Bleu de méthylène en solution aqueuse dégradation ~40%

[163]	Sol-gel Bombardement ionique (N ₂ (40%)/Ar) Traitement thermique	NH ₃ NH ₄ OH N ₂	TiO ₂ commercial et TiCl ₄	500 550 600	XPS N1s (eV): 396 398 400 402 Comparer avec les résultats théoriques de simulation(DFT)	Actifs sous rayonnement visible	Pas de détails
[123]	Méthode Sol-gel	Ammoniac en solution (28 %) (contact avec TiO ₂ pendant 2 h a 60 °C)	tetraisopropoxyd e de titane Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄ + Acide Iso-stéarique	O ₂ (20%)/N ₂ N ₂ 300, 350, 400,450, 500 (2h)	Anatase. Jaune vif L'absorbance corrèle avec la concentration d'azote mais pas avec l'activité photocatalytique.	20 diodes bleues le spectre d'émission est centré à 470 nm maximum à 400 °C	Bleu de méthylène en solution aqueuse
[119]	Mélangé de P25 et l'urée Et P25 + NH ₃ gazeux	Urée (mélanger dans l'éthylène glycol) puis four microonde 135°C pendant 30 min	P25 (Degussa)	300(2h) 600(3h)	Anatase Rutile Jaune Dopage interstitiel (hypo- nitrite (N ₂ O ₂) ²⁻)et substitutionnel	lampe Xe (1000 W) filtre λ < 400 nm (solution de nitrate sodium 1M)	Solution de Méthyle Orange (MO) et phénol (dopage interstitiel plus actif que substitutionnel)
[124]	Sol-gel	Solution d'ammoniac (NH ₃ ·H ₂ O) (25%)	Tétra-butyle titanates ((Ti(OBu) ₄)	350 (1h)	Anatase TiO _{2-x} N _x Absorption: 400–525 nm XPS: 396eV⇒Ti-N 400eV⇒N ₂ chimisorbé	Lampe Xe (125W) (distribution énergétique identique à celle du soleil) λ=344,365,500 et 600 nm	solution d'acide benzoïque
[125]	Sol-gel	Chlorure d'ammonium NH ₄ Cl	Tétra-butyle titanate (Ti(OBu) ₄) Ajout goutte à goutte de NH ₄ Cl	300 400 500 600 700	400°C } Anatase 500°C } 600°C } Rutile 700°C }	Lampe UV à mercure (30W) Lampe Xénon 500W(visible+ filtre 400nm)	Bleu de méthylène sous UV 4-chlorophénol dans le visible

[157]	<p>Revue sur le dopage du TiO₂ à la fois avec les métaux et les non-métaux, en se focalisant sur les principaux travaux de recherche sur synthèse de la deuxième génération de photocatalyseurs actifs dans le visible. notamment le dopage à l'azote :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Différentes méthodes de synthèse utilisées (sol-gel, hydrothermal, CVD, Calcination, ...etc.) ; 2. Analyse XPS de ces catalyseurs issus de différentes préparations ; 3. Origine de l'absorption dans le visible ? 						
[126]	Sol-gel	Ce(NO ₃) ₃ +Urée (co-dopage)	Tétra-butyle titanate (Ti(OBu) ₄)	500 (2h)	Anatase cristallites de CeO ₂ absorbance 477–539 nm	Lampe Hg (300 W) avec un filtre à λ<400nm	Méthyle Orange
[127]	Sol-gel	Ions de Vanadium Tri-éthylamines (co-dopage)	Tétra-butyle titanate [Ti(OBu) ₄]	Non précisé	Anatase XPS : V–N–TiO ₂ (2,76eV) V–TiO ₂ (2,91eV) N–TiO ₂ (2,92eV) (jaune) Taille 4–5 nm	Lampe Xénon 400 W	Bleu de méthylène solution aqueuse

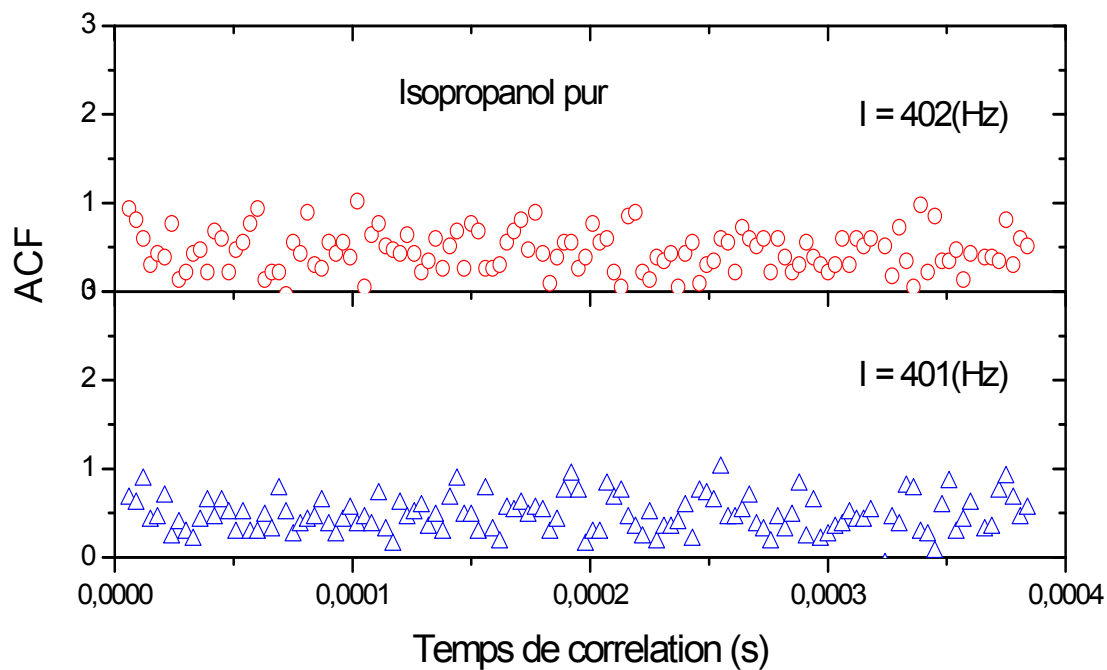


Figure A-II : Mesure de la fonction ACF de l'isopropanol.

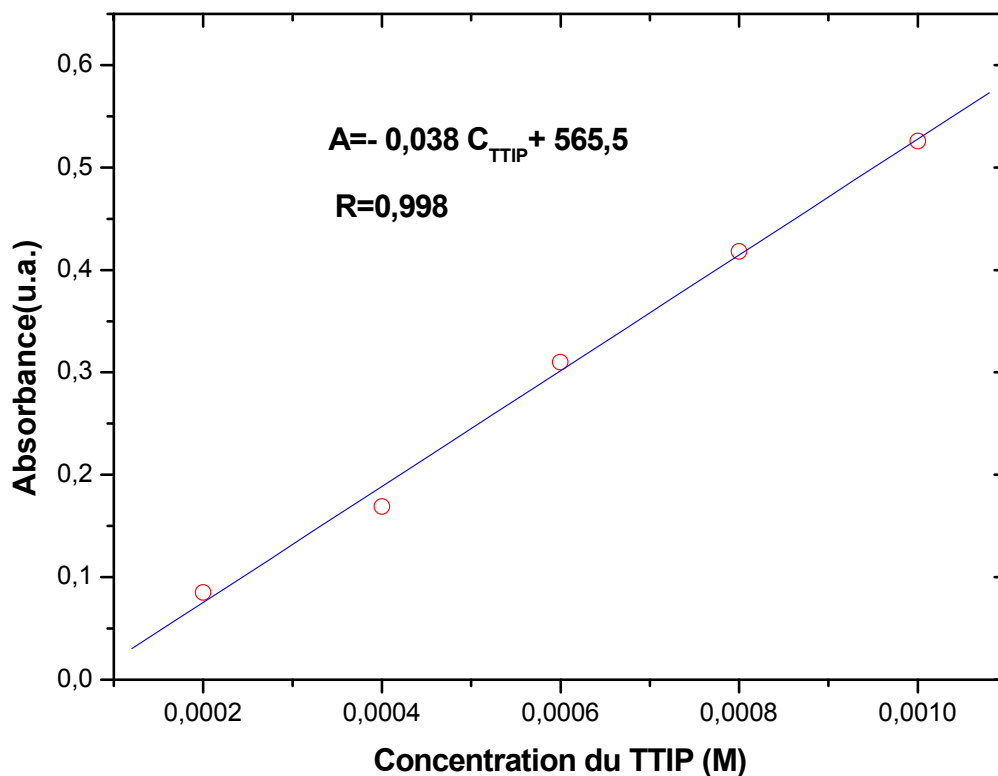


Figure A-III : Courbe d'étalonnage dosage de la quantité de titane réalisée par spectrophotométrie.

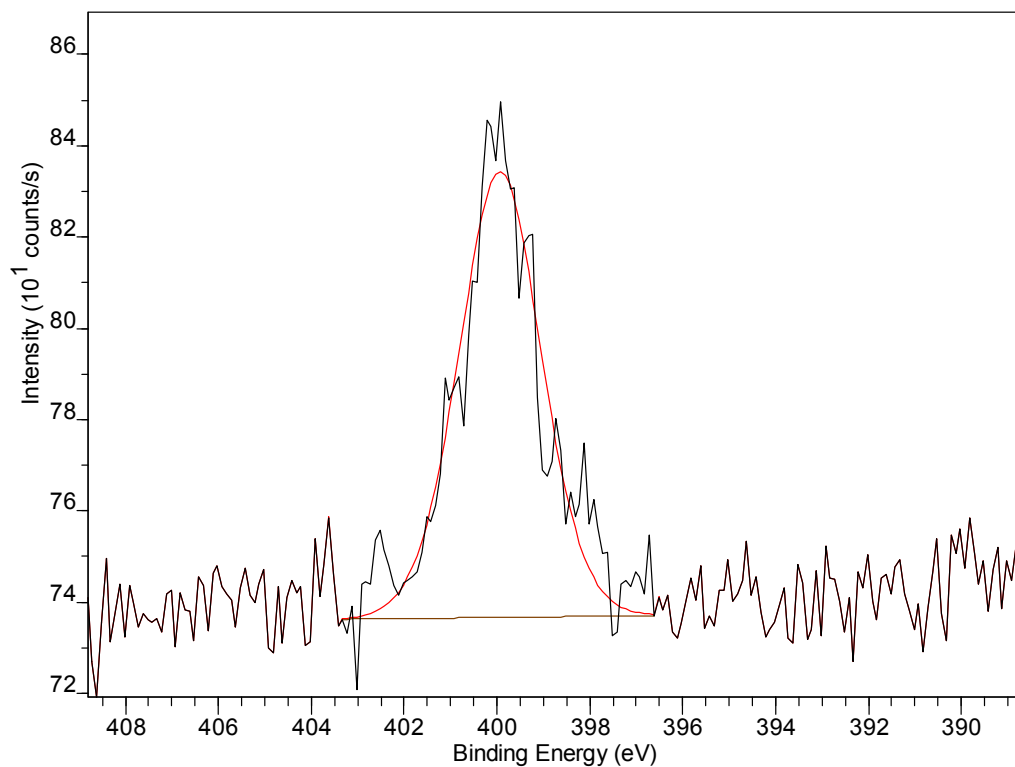


Figure A-IV-1 : Spectre XPS de l'azote $1s$ de l'échantillon amorphe de référence (TiO_2).

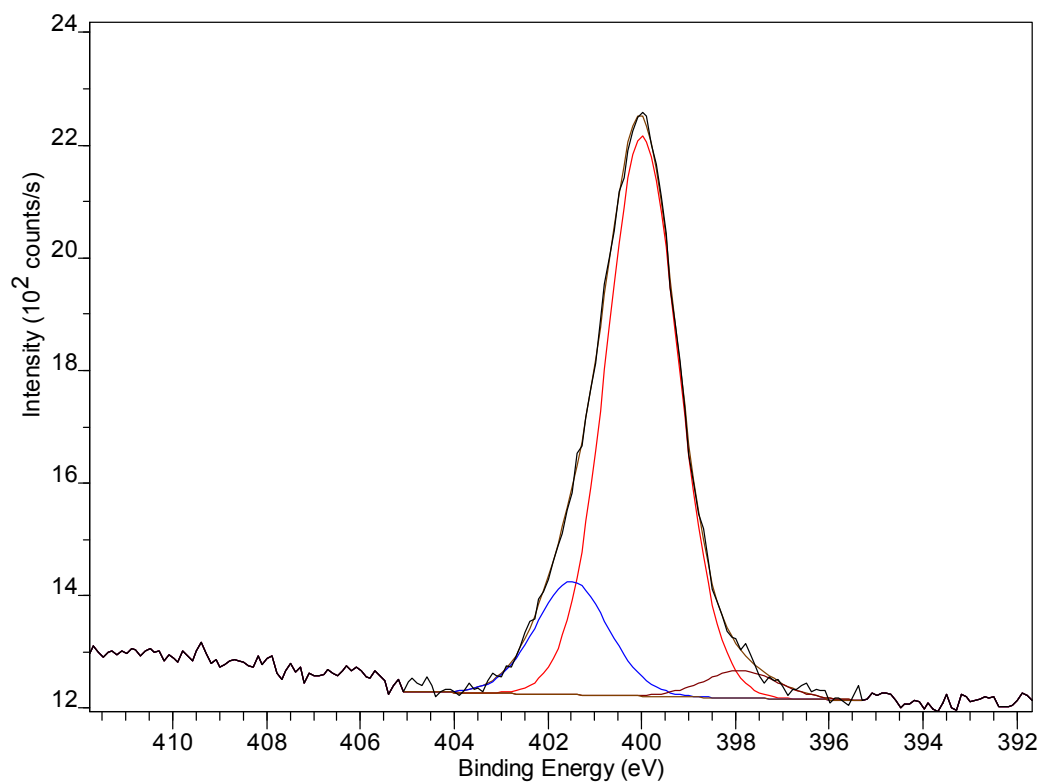


Figure A-IV-2 : Spectre XPS de l'azote $1s$ de l'échantillon amorphe dopé ($H = 2$ et $C_{\text{HyU}} = 13 \text{ mM}$)

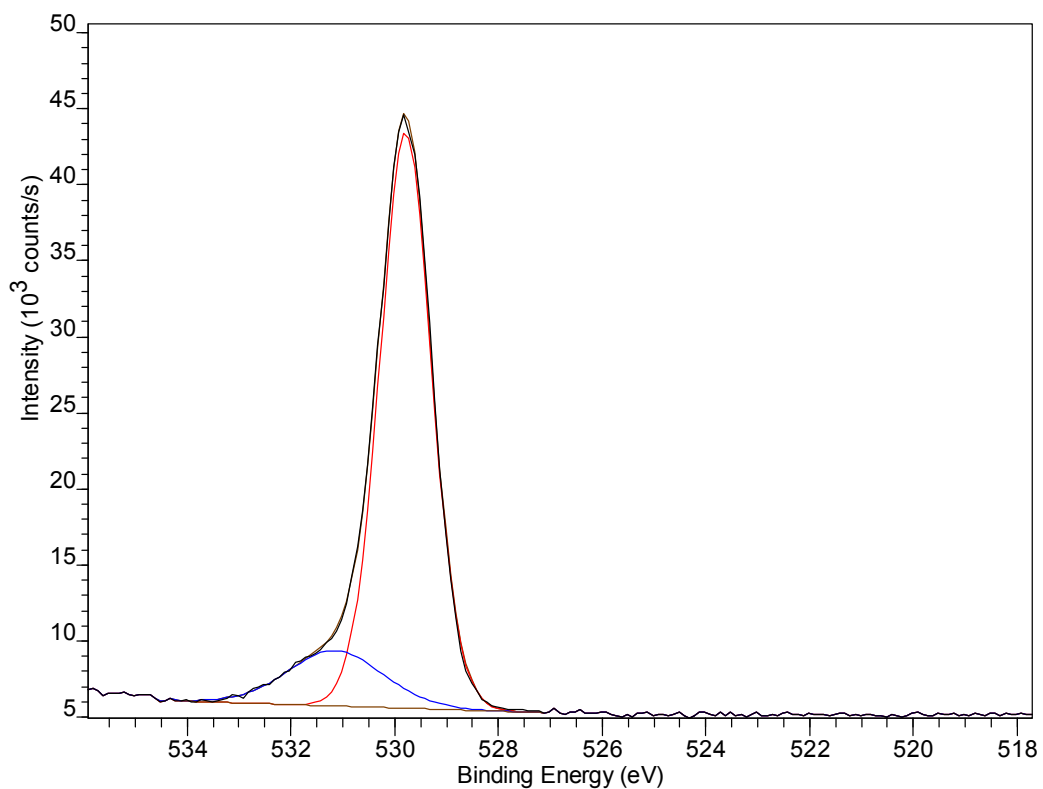


Figure A-IV-3 : Spectre XPS de l'oxygène de l'échantillon de référence (TiO_2).

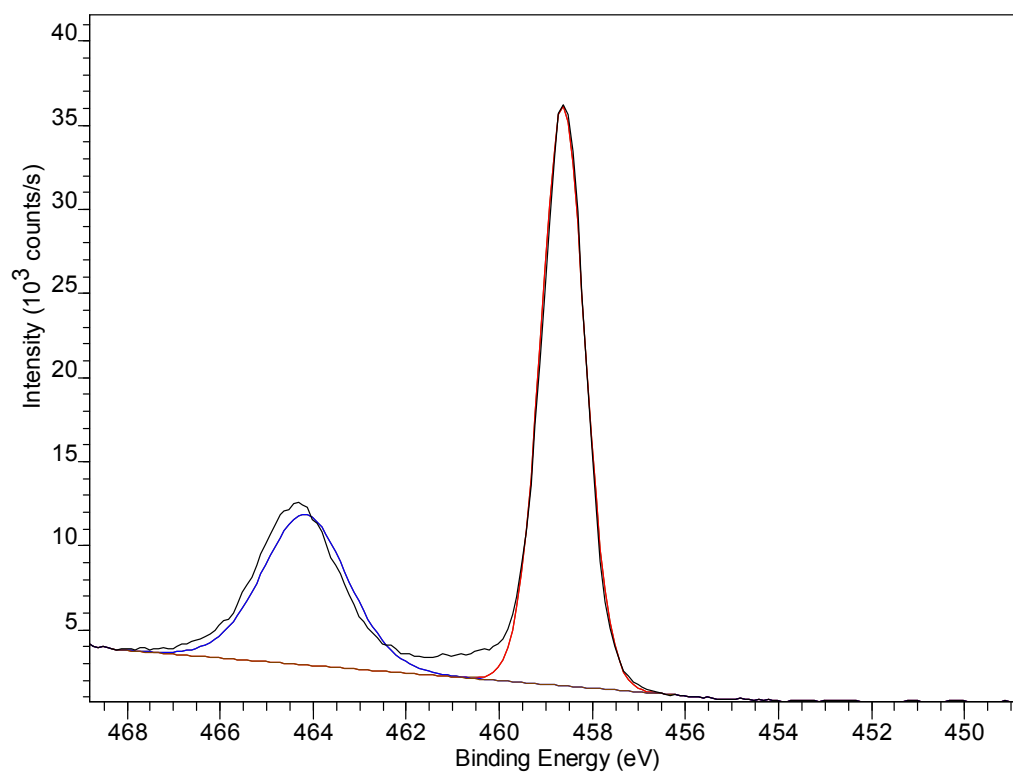


Figure A-III-4 : Spectre XPS de $\text{Ti}2p$ de l'échantillon de référence (TiO_2).

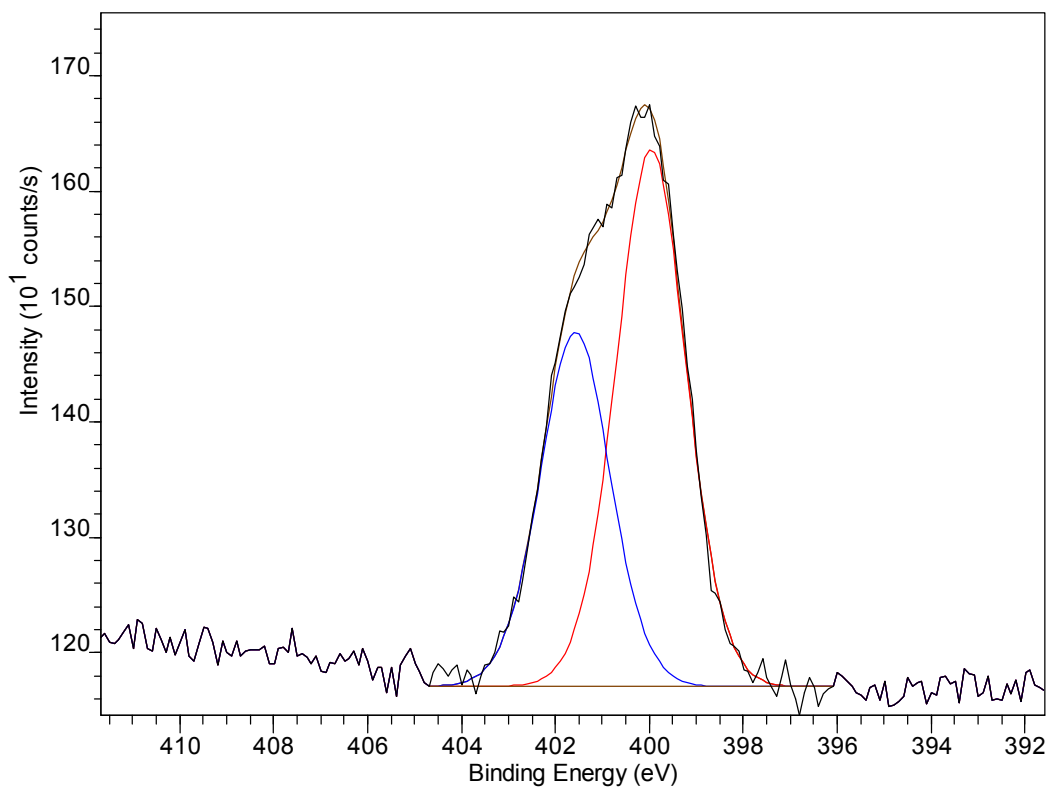


Figure A-IV-5 : Spectre XPS de l'azote N1s de l'échantillon amorphe dopé à l'azote ($H = 2$ et $C_{HyU} = 11 \text{ mM}$).

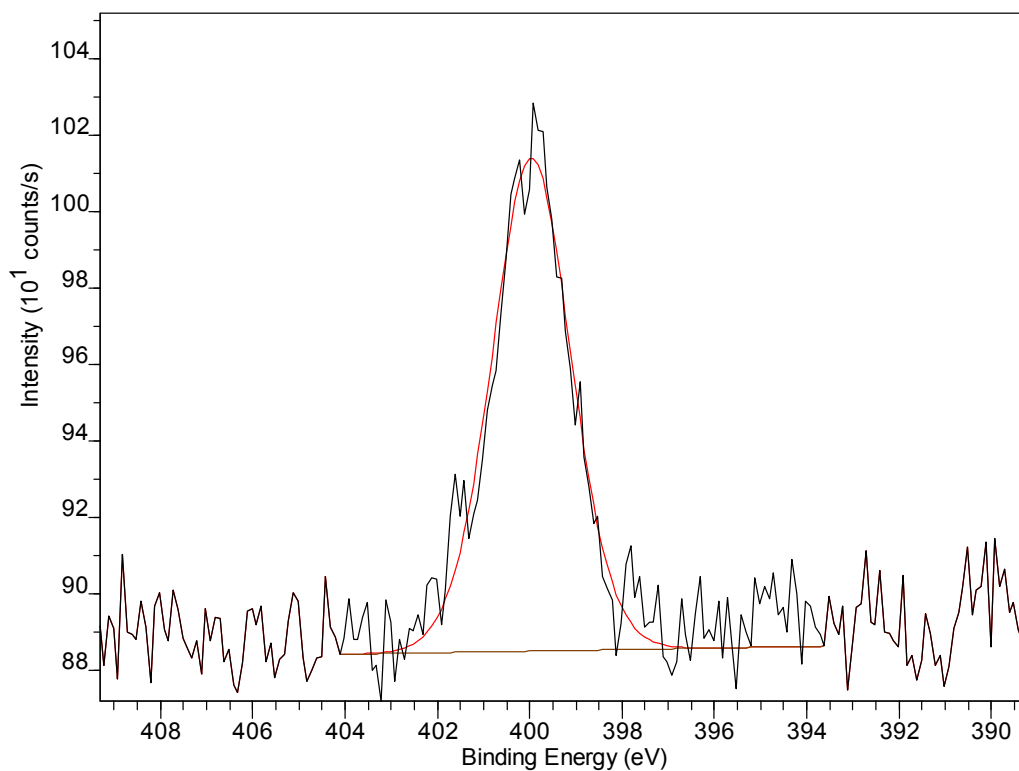


Figure A-IV-6 : Spectre XPS de l'azote N1s de l'échantillon amorphe dopé à l'azote ($H = 2$ et $C_{HyU} = 8 \text{ mM}$).

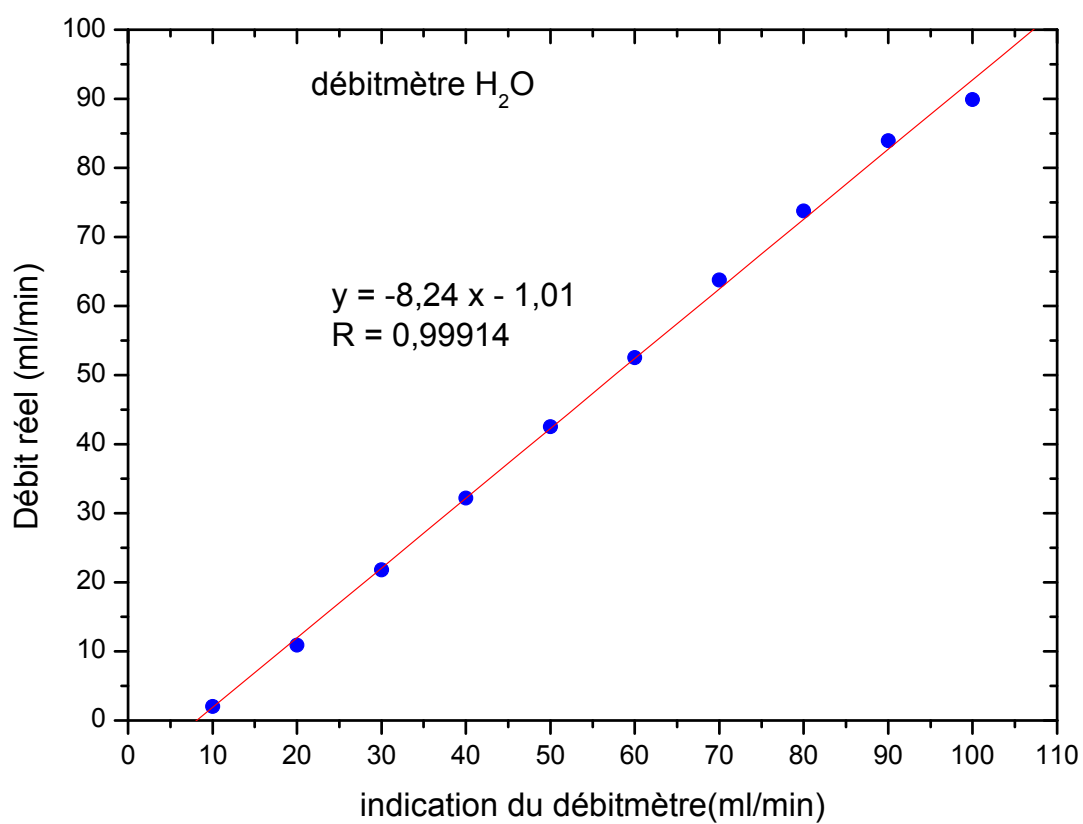
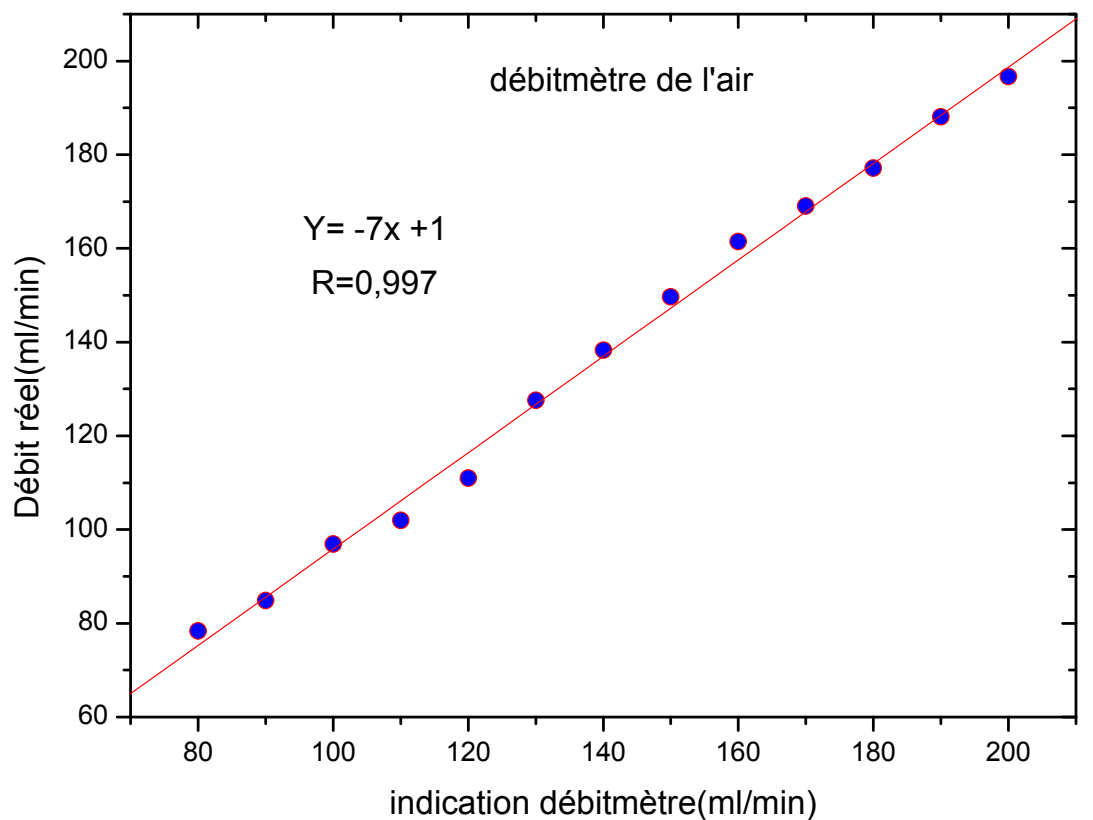


Figure A-V : Courbes d'étalonnage des débitmètres d'eau et d'air.

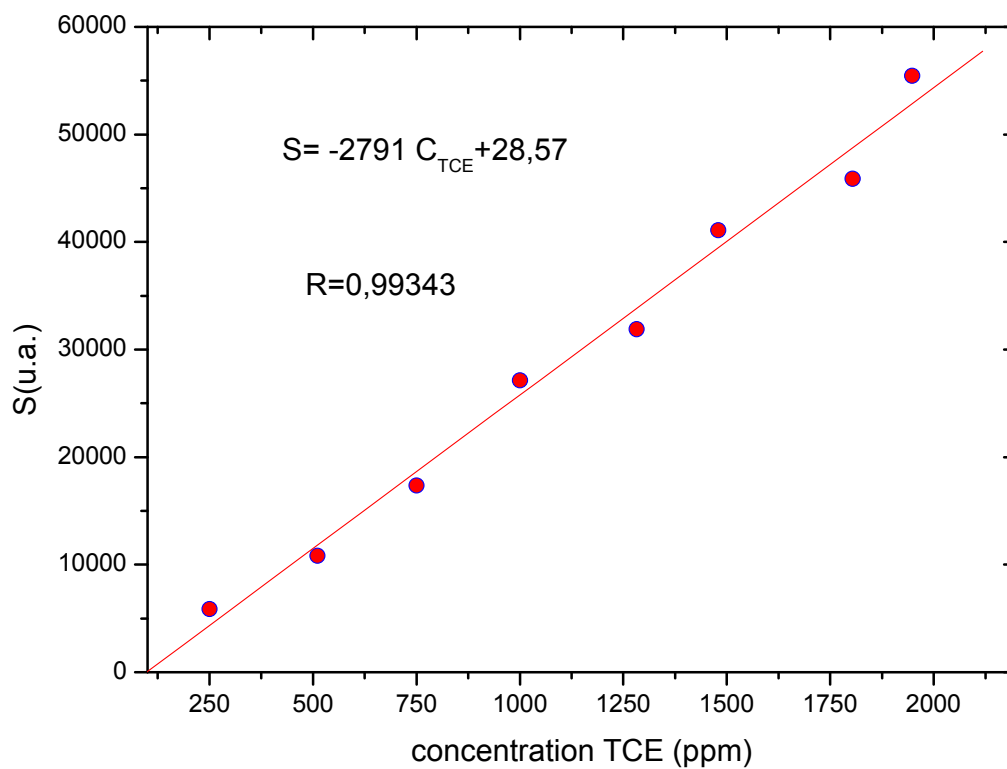


Figure A-VI : Courbe d'étalonnage de la surface des pics chromatographiques en fonction de la concentration massique du TCE (ppm massique).

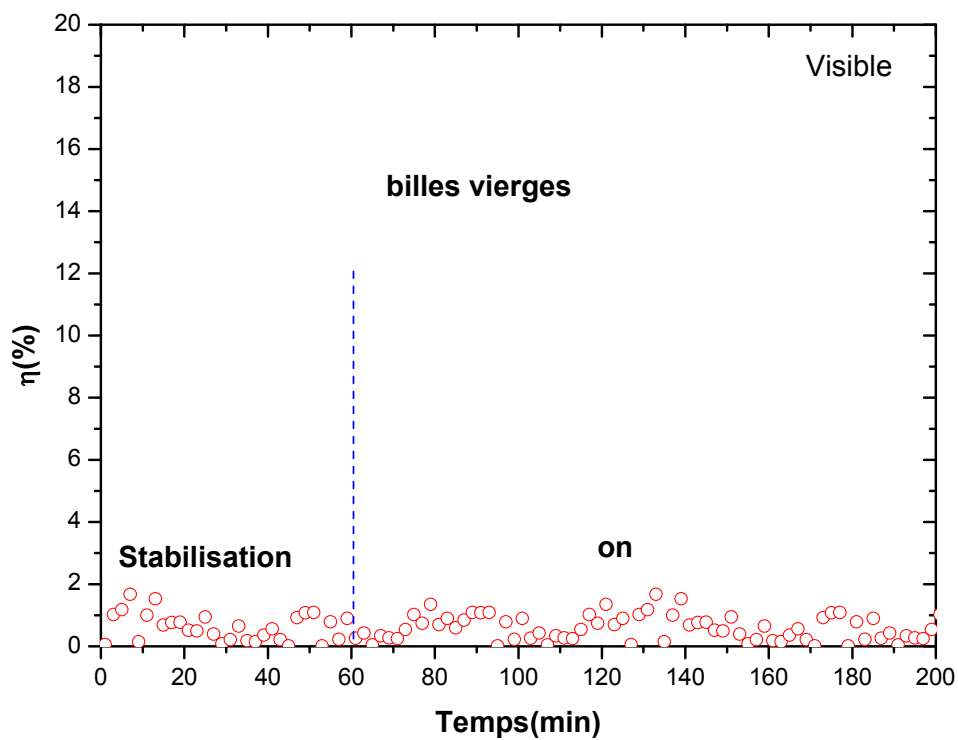


Figure A-VII : Test photocatalytique à blanc des billes vierges sous rayonnement visible.

Préparation de matériaux nano-composites d'argent et d'or

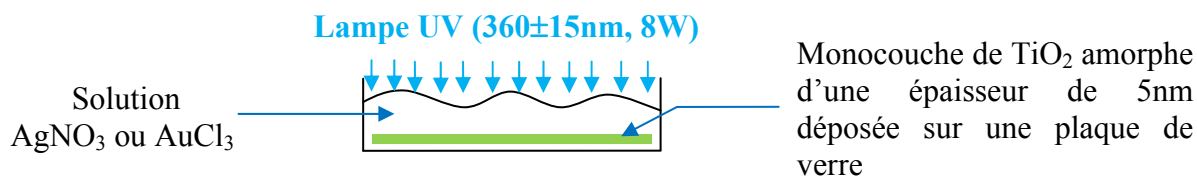


Figure A-VIII-1 : Schéma Synoptique de dispositif expérimental utilisé pour la préparation de matériaux nano-composites d'argent et d'or.

La plaque de verre avec une monocouche de TiO_2 amorphe est immergée dans une solution de sels d'argent ou d'or (AgNO_3 et AuCl_3 à 0,1 mM) comme le montre la figure A-VIII-1. L'ensemble irradié avec une lampe UV à 362 nm (3 J/cm^2). Un recouvrement homogène de la surface avec les nanoparticules d'argent est observé comme le montre la figure A-VIII-2 (a) représentant l'image SEM (LEO S360); la taille moyenne de celles-ci est de 15 nm. La fluorescence de cet échantillon est représentée dans la figure A-VIII-2 (b), cette dernière est amplifiée suite à l'effet plasmonique.

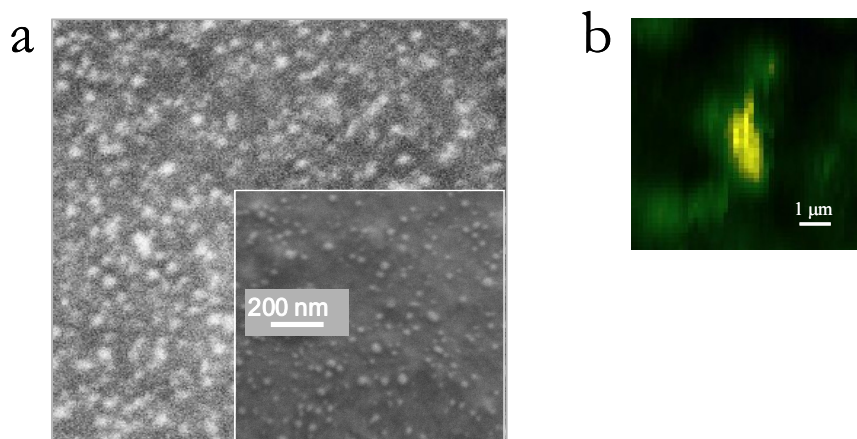


Figure A-VIII-2: image SEM du nano-composite de $\text{Ag}_N\text{-TiO}_2$ (a), image de fluorescence (b) [216]

Résumé

Ce travail de thèse est consacré à la synthèse par méthode sol-gel de nanoparticules de TiO₂ (précurseur de tétraisopropoxyde de titane) dopées à l'azote de taille contrôlée pour des applications en nanodépôts et en photocatalyse. Les colloïdes métastables sont préparés dans un réacteur à micromélange rapide (turbulent). Des mesures de granulométrie in-situ permettent le suivi de la cinétique de formation des nanoparticules. L'effet du processus de mélange des réactifs sur la distribution de taille a été analysé en utilisant le modèle hydrodynamique k-ε. L'étude de la cinétique de nucléation-croissance a mis en évidence que le modèle de croissance hiérarchique est aussi valable pour les sub-nucleis (clusters). Différents domaines cinétiques de stabilité et de croissance ont été mis en évidence.

Les nanoparticules de TiO₂ dopées à l'azote ont été préparées par injection d'hydroxyurée (HyU) dans la zone réactionnelle pendant l'étape de nucléation. Le dopage accélère la cinétique des réactions et induit une coloration jaune vif des nanocolloïdes, due à une nouvelle bande d'absorption dans le domaine spectral de 380-550nm. Cela a été expliqué par la formation d'un complexe stable d'HyU-TiO₂, qui lie deux nanoparticules à travers le groupe NCO. Les mesures FTIR, Raman, absorption UV-visible et XPS confirment la formation du complexe. En particulier, les mesures XPS suggèrent la formation de NO interstitiel (pic à 400eV). Les nanodépôts dopés ont été préparés sur des billes de verre, et traités thermiquement afin d'obtenir la phase anatase active photocatalytiquement. Les mesures XPS, ATG-MS et EXAFS montrent que la température de traitement thermique est cruciale pour la rétention de dopant dans les matériaux préparés. Les tests photocatalytiques ont été réalisés sur la dégradation du trichloréthylène en phase gaz sous rayonnement visible. L'influence du taux d'hydrolyse, de la quantité de dopant et de la température de traitement sur l'activité photocatalytique a été étudiée.

Mots clés : Sol-gel, Nanoparticules du dioxyde de titane, Micromélange, Dopage à l'azote, Nanodépôts, Photocatalyse hétérogène.

Abstract

This PhD work is devoted to elaboration of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles of controlled size for applications in nanocoatings and photocatalysis. The metastable colloids are prepared in a sol-gel reactor with rapid (turbulent) micro-mixing and in-situ particles granulometry, starting from titanium tétraisopropoxyde precursor. The effect of the fluids mixing on the particle size distribution was analysed using hydrodynamic k-ε modeling. The study of the nucleation-growth kinetics has evidenced that the hierarchical growth mechanism is also valid for the sub-nucleus units (clusters). Different domains of the cluster stability and growth kinetics have been discovered.

The nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles were prepared by hydroxyurea (HyU) injection into the reaction zone at the nucleation stage. The doping accelerates the reaction kinetics and induces strong yellow coloration of the nanocolloid, due to a new absorption band in the spectral range of 380-550 nm. This has been explained by the formation of a stable HyU-TiO₂ complex, which bounds two nanoparticles through the NCO group. FTIR, Raman, UV-visible absorption and XPS measurements confirm the complex formation. In particular, the XPS measurements suggest formation of the interstitial NO (400 eV peak). The doped nanocoatings were prepared on glass beads and thereafter were subjected to calcination in order to achieve most catalytically active anatase polymorph. The XPS, ATG-MS and EXAFS measurements indicate that the calcination temperature is critical for the dopant retention in the prepared material. The photocatalytic tests were performed on trichloroethylene degradation in gas phase under visible light illumination. The influence the hydrolysis ratio, HyU molar loading and calcination temperature on photocatalytic activity was studied

Keywords: Sol-gel process, Titanium oxide nanoparticles, Micromixing, Nitrogen doping, Nanocoatings, photocatalysis.
