



HAL
open science

Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible

Mehdi Ismail

► **To cite this version:**

Mehdi Ismail. Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL; Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (Tunisie), 2011. Français. NNT : 2011INPL087N . tel-01538935

HAL Id: tel-01538935

<https://theses.hal.science/tel-01538935>

Submitted on 14 Jun 2017

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES ET DE TECHNOLOGIE (Tunisie)

ÉCOLE DOCTORALE: Sciences et Technologies pour l'Ingénieur

Laboratoire Traitement des Eaux Usées

Centre de Recherches et des Technologies des Eaux

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE (France)

ÉCOLE DOCTORALE: Ressources Procédés Produits Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)

THESE DE DOCTORAT

EN CO-TUTELLE

Présentée et soutenue publiquement le 15/11/2011

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits (France), Chimie Appliquée (Tunisie)

Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible

Par

Mehdi ISMAIL

Directeur de Thèse en France : Orfan ZAHRAA

Directrice de Thèse en Tunisie : Latifa BOUSSELMI

Maître de Conférences, HDR (INPL-France)

Maître de Conférences, HDR (CERTe-Tunisie)

Composition du jury :

Président du jury : Brahim BESSAÏS

Rapporteurs : François GARIN

Narjes BATIS née HARROUCH

Examineur : Abdelkrim BOUZAZA

Professeur (Directeur de CRTE-Tunisie)

DR- CNRS (LMSPC Strasbourg-France)

Professeur (INSAT Tunis-Tunisie)

Maître de Conférences (ENSCR Rennes-France)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée conjointement à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) au sein du laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) et au Centre de Recherches et des Technologies des Eaux, Laboratoire Traitement des Eaux Usées (LTEU).

Je remercie infiniment les directeurs de ces deux laboratoires, les professeurs Ahmed GHRABI et Abdennaceur HASSEN (LTEU) et le professeur Gabriel WILD (LRGP), pour avoir accepté de m'accueillir dans les laboratoires qu'ils dirigent. Je remercie aussi tout le personnel scientifique, technique et administratif (Nathalie et Raja) de ces deux laboratoires.

Je remercie mes deux directeurs de thèse monsieur Orfan ZAHRAA et madame Latifa BOUSSELMI de m'avoir proposé ce sujet, pour leurs conseils, et pour toutes les démarches qu'ils ont entreprises afin de me permettre d'effectuer cette thèse en co-tutelle.

Je tiens à remercier aussi professeur Naceur DJEDIDI pour son soutien.

Je tiens à associer à mes remerciements tous les thésards et stagiaires m'ayant apporté leur soutien ou leur compagnie (Nidhal, Guillaume, Hayet, Adnene, Jessica, Abouloubaba, Abdlekrim, Julie, Atef, Lobna, Faouzi, Mouna....).

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail et pour leurs précieux conseils. J'ai bien apprécié à la foi leur rigueur scientifique et leur indulgence face à mes erreurs dans mes estimations scientifiques.

Ce travail a pu être mené grâce au soutien financier du ministère de l'enseignement supérieur tunisien et surtout de l'agence universitaire de la francophonie (AUF). Ce soutien a été très précieux pour moi. Je les remercie infiniment.

A la mémoire de mon père
A ma mère et ma femme, que dieu les protège
A mon frère et mes sœurs
A mes grands parents
A tous mes ami(e)s

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	10
CHAPITRE I: Etude bibliographique.....	14
1. Photocatalyse hétérogène	15
1.1. Le photocatalyseur : Semi-conducteurs	15
1.1.1. Terminologie.....	15
1.1.2. Conduction dans un semi-conducteur	16
1.2. Principe de la Photocatalyse	17
1.2.1. Définition et principe d'excitation du photocatalyseur	17
1.2.2. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites.....	19
1.2.2.1. Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline.....	19
1.2.2.2. Piégeage des électrons par un accepteur.....	20
1.2.3. Exemples d'applications en lit fixe pour le traitement de l'eau.....	20
1.3. Choix du semi-conducteur pour la photocatalyse	21
1.4. Le photocatalyseur TiO_2	23
1.4.1. Méthodes d'obtention des cristaux du dioxyde de titane	23
1.4.2. Propriétés physicochimiques du TiO_2	24
1.4.2.1. Les variétés allotropiques de TiO_2	24
1.4.2.2. La surface spécifique du TiO_2	26
2. Dopage d'un semi-conducteur pour les applications photocatalytiques	26
2.1. Principe	26
2.2. Différents types de dopage.....	27
2.3. Méthodes et composés.....	28
2.3.1. Modification des semi-conducteurs	28
2.3.2. Addition de métaux de transition.....	28
2.3.3. Couplage de deux semi-conducteurs	30
2.4. Exemples de semi-conducteurs couplés avec TiO_2	31
2.5. Couplage de TiO_2 avec WO_3	32
2.5.1. TiO_2 couplé avec WO_3 sous lumière visible	33
2.5.2. TiO_2 couplé avec WO_3 sous lumière UV	34
2.6. Couplage de TiO_2 avec Fe_2O_3	35
2.6.1. Travaux sur le couplage TiO_2 - Fe_2O_3	35
3. Aspect et comportement photo-électrochimique de l'interface TiO_2 / eau	37
3.1. L'interface semi-conducteur – liquide sous irradiation photonique	39
3.2. Conduction électrique dans un semi-conducteur et échange des électrons avec l'électrolyte.....	40
3.3. Caractérisation électrochimique pour des applications photocatalytiques.....	41
3.3.1. Techniques stationnaires.....	41
3.3.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	41
3.3.1.2. Courbes de polarisation	42
3.3.2. Techniques transitoires	42
3.3.2.1. La chronoampérométrie	42
3.3.2.2. La méthode à balayage en potentiels: Voltamétrie cyclique	42
3.3.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique	42

CHAPITRE II: Méthodes expérimentales	45
1. Fixation de TiO ₂ commercial sur un support.....	46
2. Choix du support	46
3. Différents substrats utilisés.....	48
3.1. Verre Ordinaire	48
3.2. Verre ITO	49
4. Techniques de fixation du dépôt de TiO ₂	50
4.1. Dépôt des photocatalyseurs en suspension: méthode classique.....	50
4.2. Dépôt des photocatalyseurs par spincoating	51
4.3. Immobilisation de TiO ₂ commercial par spincoating.....	52
5. Synthèse de TiO ₂ par sol gel.....	52
6. Réactifs et produits (Précurseurs et polluants, catalyseurs)	53
7. Différentes méthodes de couplages	54
7.1. Méthode 1 : TiO ₂ - WO ₃ (SG-1)	55
7.2. Méthode 2 : TiO ₂ - WO ₃ (IM-2).....	56
7.3. Méthode 3 : TiO ₂ - WO ₃ (MS-3).....	57
7.4. Méthode 4 : TiO ₂ - WO ₃ (IM-4).....	57
7.5. Méthode 5 : TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ (IM-5).....	58
7.6. Méthode 6: TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ (SG-6).....	58
8. Réacteurs et Lampes	59
8.1. Réacteur à recirculation.....	59
8.1.1. Lampe UV.....	59
8.1.2. Lampe émettant au visible	61
8.2. Réacteur électrochimique.....	62
8.2.1. Essais de caractérisation électrochimique	63
8.2.2. Mesures d'impédance électrochimique	63
8.2.3. Tests de photocatalyse	63
9. Méthodes d'analyses : UV-Visible, Sphère intégratrice, HPLC, RX, MEB.....	64
9.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	64
9.1.1. Corrections de l'absorbance.....	65
9.1.2. Méthode de détermination de Eg	66
9.2. Sphère intégratrice	67
9.2.1. Principe de la sphère intégratrice	67
9.2.2. Principe de mesures	68
9.2.3. Corrections de la réflexion	68
9.2.4. Corrections de la transmission	69
9.3. Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	69
9.4. Analyse par diffraction des rayons X.....	70
9.5. Microscopie électronique à balayage	71

CHAPITRE III: Etude de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les photocatalyseurs TiO₂-WO₃ préparés par différentes méthodes	72
1. Introduction.....	73
2. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par sol gel : méthode 1 : TiO ₂ - WO ₃ (SG-1)	73
2.1. Aspect visuel	73
2.2. Propriétés optiques.....	74

2.2.1.	Mesures de l'absorbance.....	74
2.2.2.	Mesures de l'absorption réelle.....	75
2.2.2.1.	Verre ordinaire sans dépôt	75
2.2.2.2.	Verre ordinaire avec dépôts photocatalytiques TiO ₂ -WO ₃ (SG-1).....	77
2.3.	Analyse par microscope électronique à balayage	79
2.4.	Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts TiO ₂ -WO ₃ (SG-1)	81
2.4.1.	Photodégradation de l'acide salicylique sans photocatalyseurs : essais de photolyse.....	81
2.4.2.	Dégradation photocatalytique sous la lumière visible	82
2.4.3.	Dégradation photocatalytique sous la lumière UV	84
3.	Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par imprégnation humide :	
Méthode 2 : TiO ₂ - WO ₃ (IM-2)	85
3.1.	Aspect visuel	86
3.2.	Propriétés optiques.....	86
3.2.1.	Mesures de l'absorbance.....	86
3.2.2.	Mesures de l'absorption réelle.....	89
3.2.2.1.	Réflexion	89
3.2.2.2.	Transmission	90
3.2.2.3.	Absorption	91
3.3.	Analyse des dépôts par diffraction de rayons X	92
3.4.	Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.....	94
3.5.	Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts TiO ₂ -WO ₃ (IM-2)	96
3.5.1.	Dégradation photocatalytique sous la lumière visible	96
3.5.1.1.	Cinétique de dégradation	96
3.5.1.2.	Cas de TiO ₂ seul.....	98
3.5.1.3.	Cas du couplage avec WO ₃	98
3.5.1.4.	Taux optimal de couplage.....	99
3.5.1.5.	Discussion	100
3.5.2.	Dégradation photocatalytique sous la lumière UV	102
3.5.2.1.	Cinétique de dégradation	102
3.5.2.2.	Effet du couplage avec WO ₃	104
3.5.2.3.	Comparaison avec la lumière visible	104
3.5.2.4.	Discussion	106
4.	Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par la Méthode 3 : TiO ₂ - WO ₃ (MS-3)	107
4.1.	Aspect visuel	107
4.2.	Propriétés optiques.....	108
4.2.1.	Mesures de l'absorbance.....	108
4.2.2.	Mesures de l'absorption réelle.....	109
4.2.2.1.	Réflexion	109
4.2.2.2.	Transmission	110
4.2.2.3.	Absorption	111
4.3.	Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts TiO ₂ -WO ₃ (MS-3)	112
4.3.1.	Dégradation photocatalytique sous la lumière visible	112

4.3.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV	113
5. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par imprégnation humide :	
Méthode 4 : TiO ₂ - WO ₃ (IM-4)	115
5.1. Aspect visuel	115
5.2. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.....	115
5.3. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts TiO ₂ -WO ₃ (IM-4)	117
5.4. Effet du substrat.....	118
5.5. Effet de la suspension: H ₂ O / éthanol.....	120
5.6. Effet du nombre de couches.....	121
5.7. Caractérisation électrochimique des dépôts TiO ₂ -WO ₃ et photodégradation du colorant Amido black	123
5.7.1. Propriétés optiques des dépôts: mesures de l'absorbance	123
5.7.2. Potentiel en circuit ouvert (E _{PCO}).....	124
5.7.2.1. Comparaison de E _{PCO} pour le verre ITO sans dépôt et avec dépôt	124
5.7.2.2. Effet du couplage avec WO ₃	125
5.7.3. Photocourant (I _{ph}).....	127
5.7.4. Spectroscopie d'impédance	128
5.7.5. Dégradation photocatalytique du colorant Amido black.....	129
5.7.5.1. Essai de photolyse.....	129
5.7.5.2. Dégradation photocatalytique.....	130
6. Comparaison des activités photocatalytiques des dépôts préparés par les différentes méthodes.....	132
6.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible	132
6.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV.....	133

CHAPITRE IV: Etude de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les photocatalyseurs TiO₂-Fe₂O₃ préparés par deux méthodes135

1. Introduction.....	136
2. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par imprégnation humide :	
Méthode 5 : TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ (IM-5)	136
2.1. Aspect visuel	136
2.2. Propriétés optiques des dépôts	136
2.2.1. Mesures d'absorbance	136
2.2.2. Mesures de l'absorption réelle.....	138
2.2.2.1. Réflexion	138
2.2.2.2. Transmission	139
2.2.2.3. Absorption	140
2.3. Analyse des dépôts par diffraction des rayons X.....	141
2.4. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.....	144
2.5. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique pour dépôts TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ (IM-5)	145
2.5.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible.....	146
2.5.1.1. Activité photocatalytique	146
2.5.1.2. Effet du couplage avec Fe ₂ O ₃	147
2.5.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV	148
2.5.2.1. Activité photocatalytique	148

2.5.2.2. Comparaison avec la lumière visible	149
2.5.2.3. Discussion	150
3. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par sol gel : Méthode 6: TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ (SG-6).....	153
3.1. Aspect visuel	153
3.2. Propriétés optiques des dépôts	153
3.2.1. Mesures de l'absorbance.....	153
3.2.2. Mesures de l'absorption réelle.....	155
3.2.2.1. Réflexion	155
3.2.2.2. Transmission	156
3.2.2.3. Absorption	156
3.3. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.....	157
3.4. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique pour dépôts TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ (SG-6)	159
3.4.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible	159
3.4.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV	161
4. Conclusion	163
CONCLUSION GENERALE	164
Références bibliographiques	168
ANNEXES	175
Annexe I.....	176
Annexe II.....	179
Annexe III.....	182
Annexe IV.....	191
Annexe V.....	196
Liste des notations et abréviations	206
Liste des symboles et unités.....	207

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à la vie et à la plupart des activités humaines, telles qu'activités agricoles, industrielles et domestiques (alimentation en eau potable).

Bien que l'eau soit très présente sur terre, l'eau douce ne présente que 1 % du total des ressources, le reste étant de l'eau salée ou bloquée sous forme de glace. Mise à part la rareté de cette eau douce, sa répartition géographique n'est pas du tout uniforme sur la terre. A titre d'exemple, les pays les plus riches en eau sur le pourtour méditerranéen détiennent les deux tiers des ressources, alors que d'autres pays du sud sont en dessous du seuil de pénurie.

En effet, la question de pénurie d'eau douce est devenue un problème mondial. Les données alarmantes concernant les changements climatiques (sécheresses, inondations...) et l'épuisement des nappes phréatiques rendent mêmes les pays riches en eau, vulnérables à un tel problème, surtout avec le développement de leur activité économique et industrielle. La gestion des eaux usées est alors devenue une nécessité, et le sujet d'épuration et de recyclage des eaux s'est posé, de plus en plus, ces dernières années.

Les stations d'épuration urbaines qui utilisent en général un traitement biologique, ne permettent pas de traiter les effluents industriels contenant des composés organiques non biodégradables ou bactéricides très récalcitrants. Des opérations spécifiques sont alors nécessaires pour éliminer ces polluants toxiques, telles que les procédés chimiques ou physiques de dépollution des eaux, qui sont généralement des techniques difficiles à mettre en œuvre et très onéreuses.

De nouvelles technologies sont alors apparues ces dernières années, parmi lesquelles les procédés d'oxydation avancés (POA). Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces oxydantes très réactives comme le radical hydroxyle, pour dégrader les polluants organiques récalcitrants.

La photocatalyse hétérogène est l'un de ces POA qui a déjà démontré sa capacité à traiter un grand nombre de polluants. Propulsée par l'avancée des technologies dites photoniques, cette technique a gagné du terrain ces dernières années et s'est révélée très efficace pour éliminer les composés toxiques dans l'eau de façon économique et propre, car elle utilise une source d'énergie renouvelable et des matériaux semi-conducteurs à coût limité comme le dioxyde de titane. Mais cette technique a tout de suite montré ses limites surtout dans les

applications réelles sous lumière solaire à cause de la limite d'absorbance du TiO_2 ($\leq 380\text{nm}$) et de la recombinaison des paires électrons/trous.

Le principal enjeu de la recherche dans ce domaine est devenu donc la mise au point de photocatalyseurs à base de TiO_2 capables d'absorber la lumière visible, afin de pouvoir utiliser efficacement les propriétés de la photocatalyse pour des applications solaires.

Plusieurs solutions ont été proposées, parmi lesquelles on trouve, la modification de la surface avec des métaux ou d'autres semi-conducteurs, et ce afin de rendre l'énergie de la bande interdite plus faible, et/ou de ralentir la recombinaison des charges électrons/trous.

La solution de couplage de deux semi-conducteurs reste l'une des plus étudiées et porte beaucoup d'espoirs car elle permet d'utiliser la différence entre les gaps relatifs à chacun pour empêcher la recombinaison des électrons de la couche de conduction avec les trous de la couche de valence.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés la préparation et la caractérisation de nouveaux photocatalyseurs (TiO_2 couplé avec d'autres semi-conducteurs), dans le but d'étendre la zone du spectre d'absorption de ce dernier vers le visible et de ralentir la recombinaison des charges photogénérées, phénomène qui limite fortement l'activité photocatalytique.

Nous avons choisi de synthétiser des catalyseurs à base de TiO_2 couplés avec les semi-conducteurs WO_3 et Fe_2O_3 (séparément), en utilisant plusieurs méthodes comme le couplage par voie humide (imprégnation de TiO_2) ou l'addition des précurseurs du dopant pendant la phase de synthèse du TiO_2 par la méthode sol-gel. La fixation des photocatalyseurs sur des supports en verre ordinaire ou en verre conducteur a été privilégiée. Deux méthodes ont été adoptées, le simple dépôt des photocatalyseurs et le dépôt par rotation rapide du support (couramment appelé «Spincoating»), suivis par une calcination. L'efficacité photocatalytique des différents échantillons a été évaluée pour la dégradation du polluant organique l'acide salicylique.

Cette thèse est articulée en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une mise au point bibliographique qui commence par un rappel du principe de la photocatalyse, une présentation des travaux et des connaissances acquises à ce jour sur le couplage de TiO_2 avec WO_3 et Fe_2O_3 , avant de terminer par l'aspect et le comportement photo-électrochimique de l'interface TiO_2/eau .

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une synthèse des méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation des photocatalyseurs ainsi que l'appareillage utilisé.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude détaillée sur la préparation, la caractérisation et l'activité photocatalytique des films $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ déposés sur le verre ordinaire, suivie par une caractérisation électrochimique réalisée sur des électrodes en verre conducteur revêtues par le dépôt photocatalytique $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ et la dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque « black amido ».

Enfin le quatrième chapitre concerne une étude sur la préparation, la caractérisation et l'activité photocatalytique des films $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

CHAPITRE I: Etude bibliographique

1. Photocatalyse hétérogène

L'utilisation du pouvoir oxydant par la photosensibilisation d'un semi-conducteur est un processus très intéressant dans le domaine de traitement de l'eau et de l'air.

Depuis plusieurs années, la chimie de l'environnement s'est intéressée à la photocatalyse afin de dégrader les contaminants organiques dans l'eau. Ce procédé a montré son efficacité et un coût relativement bas car il utilise une énergie renouvelable abondante, surtout dans les pays du sud, qui est l'énergie solaire et des semi-conducteurs à coût limité comme le dioxyde de Titane. Le procédé ne consomme pas ainsi d'énergie fossile et peut ne pas nécessiter un prétraitement de l'effluent organique.

1.1. Le photocatalyseur : Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides à plusieurs usages et ils sont utilisés surtout dans la fabrication des composants électroniques tels que les diodes à jonction, les transistors bipolaires et les circuits intégrés. Leurs propriétés ont été aussi exploitées dans la photodegradation.

On peut citer quelques types de semi-conducteurs : le silicium (Si) qui est pratiquement le plus utilisé, le germanium (Ge), l'arséniure de gallium (AsGa), le phosphore d'indium (InP), le dioxyde de Titane (TiO₂)...

1.1.1. Terminologie

Un semi-conducteur est un matériau avec des propriétés électriques intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. C'est un solide cristallin isolant à basse température et sa résistivité décroît quand la température augmente, elle varie généralement entre de 10⁻⁴ Ω.m et 10² Ω.m en fonction de la température.

Ce comportement est lié à ses propriétés de conduction électrique qui sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Le gap ou l'énergie E_g caractérise les matériaux semi-conducteurs. Si E_g

augmente, l'énergie nécessaire pour exciter le réseau et libérer des électrons de la bande de valence augmente (cette énergie peut être thermique ou par irradiation).

A titre indicatif voici quelques valeurs de E_g (Tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs de E_g pour différents matériaux [1]

Matériau	E_g (eV)	Propriété
Diamant (c)	5,33	Isolant
ZnO	3,2	Semi-conducteur
SiC	3	Semi-conducteur
TiO ₂	3,18	Semi-conducteur
Si	1,14	Semi-conducteur
Ge	0,67	Semi-conducteur
PbS	0,34	Semi-conducteur
Sn	Très faible	Semi-conducteur
Pb	nulle	conducteur

Le métal ne possède pas de bande interdite mais une quantité d'électrons disponibles pour la conduction qui est toujours très importante (autant d'électrons que d'atomes dans le réseau).

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en terme de lacunes d'électrons ou trous se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

1.1.2. Conduction dans un semi-conducteur

La conduction (passage d'un courant électrique) du semi-conducteur résulte de l'interaction entre les vibrations du réseau cristallin et les électrons présents dans la bande de valence. Ces vibrations du réseau cristallin sont le résultat d'une excitation par une

énergie thermique (augmentation de la température) ou par une irradiation (par les rayons UV par exemple).

En effet, ce transfert d'énergie du réseau vers les électrons peut entraîner le passage de ceux-ci dans la bande de conduction (vide d'électrons) et ce champ électrique produit un courant dans le matériau.

Le terme semi-conducteur intrinsèque s'applique aux matériaux ayant les propriétés ci-dessus, caractéristiques des matériaux purs.

Dans le semi-conducteur intrinsèque, le courant peut être véhiculé par deux types de porteurs :

- les électrons injectés dans la bande de conduction contribuent au courant : **Conduction par électrons.**
- la place vide laissée par le départ de l'électron qui s'appelle trou qui est en fait une charge positive (dans la bande de valence) : **Conduction par trous.**

Les vibrations du réseau augmentent quand la température croît, certaines liaisons entre les atomes sont rompues et libèrent des électrons (qui passent dans la bande de conduction) et la valeur de *ni* augmente très vite avec la température.

1.2. Principe de la Photocatalyse

1.2.1. Définition et principe d'excitation du photocatalyseur

La photocatalyse est une technique de dépollution qui se classe parmi les procédés d'oxydation avancés (POA), cela s'agit d'une réaction chimique d'oxydo-réduction initiée par l'excitation électronique d'un matériau semi-conducteur suite à l'absorption de photons. L'énergie de ces photons doit être au moins égale à celle de la largeur de bande interdite du matériau (E_g) pour promouvoir le déplacement d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et générer ainsi un site oxydant (lacune positive ou trou : h^+) dans la bande de valence (figure 1). L'électron photogénéré à la bande de conduction constitue également un site réducteur (e^-).

La bande interdite (E_g) correspond à l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC).

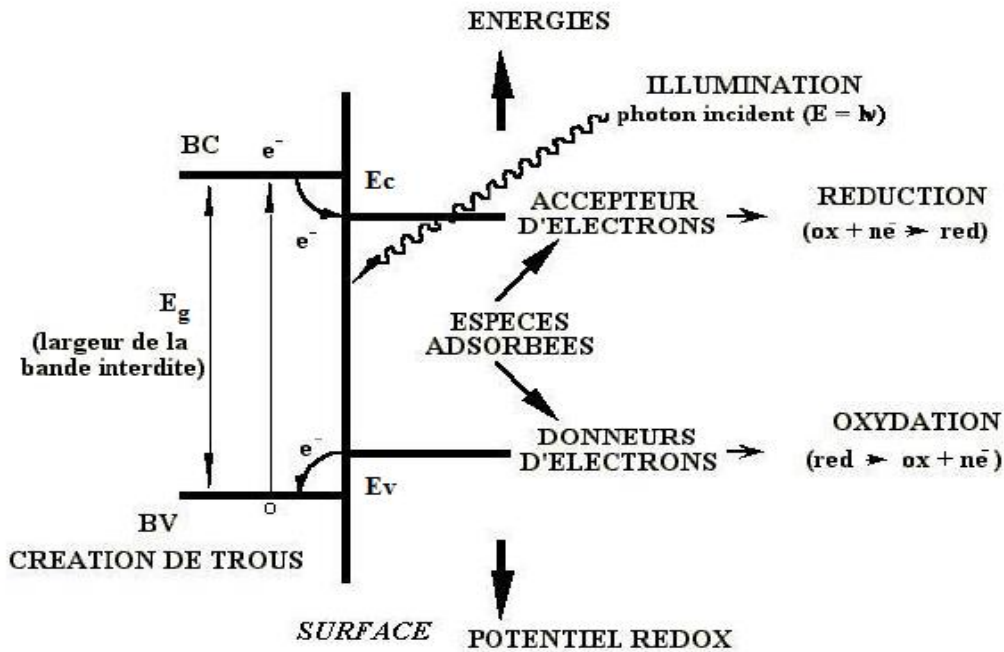
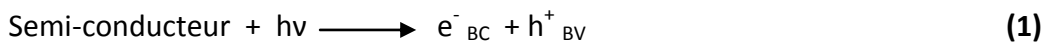


Figure 1: Réaction d'oxydation et de réduction amorcée par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieux aqueux [2]

La présence d'une paire électron-trou au sein du photocatalyseur fait que celui-ci possède des propriétés oxydo-réductrices :



La paire e^-/h^+ formée par excitation lumineuse du photocatalyseur peut se recombiner pour donner de la chaleur ou bien être consommée par une réaction avec des espèces présentes à la surface du catalyseur.

Les lacunes positives h^+ peuvent être piégées par des donneurs d'électrons adsorbés à la surface du photocatalyseur (H_2O , OH^- , hydroquinone...) [3]. Si cette espèce est une molécule d'eau ou un groupe OH^- , elle s'oxyde pour former le radical hydroxyle OH^\bullet :



Le pouvoir oxydant des radicaux OH^\bullet est utilisé en photocatalyse, ils sont très réactifs et majoritairement impliqués dans la dégradation des composés organiques. Ces derniers peuvent être attaqués par le radical hydroxyle de différentes manières :

– Il peut oxyder directement une molécule organique par attraction d’hydrogène :



– Il peut s’appropriier des électrons :



1.2.2. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

Le phénomène de la recombinaison des charges photogénérées (paire e^-/h^+) est limitant pour la réaction de photocatalyse, il diminue fortement les réactions d’oxydation et de réduction qui sont à l’origine de la dégradation des polluants. Que ce soit à l’intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface (Figure 2), la recombinaison s’accompagne d’une perte d’énergie qui se manifeste en général par un dégagement de chaleur.

La recombinaison étant un phénomène très rapide de l’ordre de quelques nanosecondes [4], sa limitation ne peut être efficace qu’avec une pré-disposition du matériaux à piéger les espèces photogénérées. Les défauts de la structure cristalline du photocatalyseur peuvent être des pièges pré-associés au catalyseur avant même son excitation.

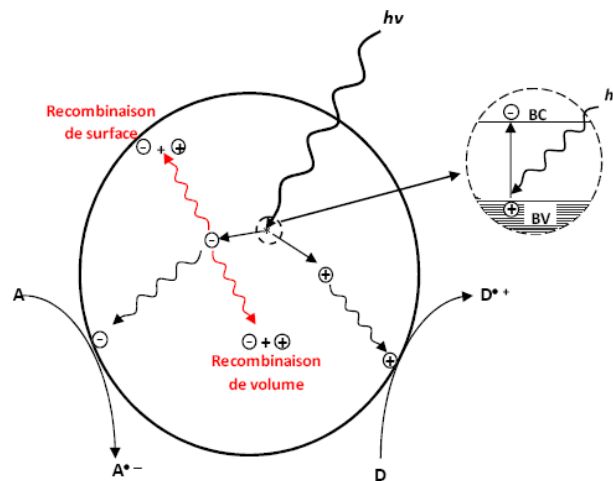


Figure 2: Recombinaison des charges photo-induites [5]

1.2.2.1. Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

Dans chaque matériau semi-conducteur utilisé dans la photocatalyse, il existe des irrégularités dans son réseau cristallin qui sont créées lors des étapes de synthèse. Ces irrégularités peuvent être surfaciques ou à l’intérieur du volume, et sont généralement

associées à des états énergétiques différents de ceux du semi-conducteur. Leur niveau d'énergie étant situé généralement dans la bande interdite du semi-conducteur, ces irrégularités constituent des pièges pour les électrons photogénérés permettant d'éviter la recombinaison (Figure 3) [5].

Le nombre de sites défectueux est un paramètre difficile à contrôler et généralement lié à la méthode de synthèse du matériau, il est de l'ordre de 10^{18} par cm^3 pour les semi-conducteurs commerciaux [5].

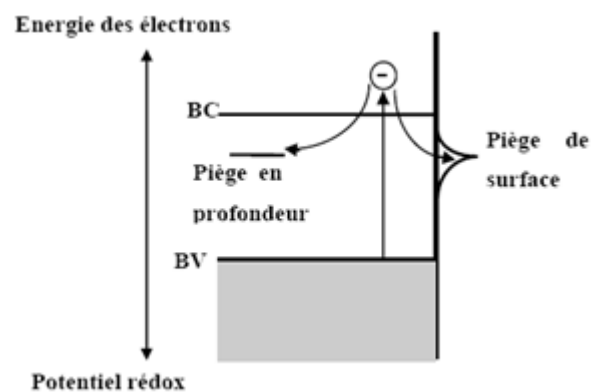


Figure 3: Piégeage des électrons en surface ou en profondeur [5]

1.2.2.2. Piégeage des électrons par un accepteur

Le potentiel rédox de la bande de conduction du dioxyde de titane étant très proche du potentiel de réduction de l'oxygène [6], ce dernier sert souvent de piège à électrons dans les réactions photocatalytiques. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés [5] :



1.2.3. Exemples d'applications en lit fixe pour le traitement de l'eau

L'application de la photocatalyse avec un photocatalyseur en suspension pourrait être gênante de point de vue post traitement (filtration). L'application en lit fixe sur plusieurs types de supports est alors privilégiée par les auteurs ces dernières années pour diminuer les étapes de dépollution.

Le pyrex a été largement utilisé comme support car il présente des caractéristiques optiques intéressantes. Kwon et al. [7] ont déposé manuellement le dioxyde de titane couplé

avec un autre semi-conducteur (WO_3) sur un support en pyrex, ils ont obtenu une activité photocatalytique élevée pour la dégradation photocatalytique du 2-propanol et du benzène en phase gazeuse. Le pyrex a aussi été utilisé sous forme de tube par Jin et al. [8], dans lequel la solution visqueuse du photocatalyseur a été introduite et étalée par centrifugation. Les auteurs ont ainsi obtenu un système simple à utiliser, avec de larges surfaces de contact avec le polluant et des rendements très importants.

Le verre en silice possède, comme le pyrex, de bonnes caractéristiques optiques. Bosc et al. [9] l'ont utilisé avec la méthode de dépôt par immersion, couramment appelée « dipcoating ».

Chorfi et al. [10] ont par ailleurs utilisé un substrat en céramique sur lequel le photocatalyseur a été déposé par pulvérisation, des activités intéressantes ont aussi été trouvées.

Le dioxyde de titane a aussi été immobilisé sur des supports en quartz et en acier inoxydable dans le travail de Fernandez et al. [11].

Enfin, le verre ordinaire est présenté par plusieurs auteurs comme un très bon substrat, facile à utiliser et résistant aux traitements chimiques servant à améliorer l'adhésion du photocatalyseur. Il a été utilisé par Ould-Mame et al. [12] dans leur étude de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique.

A travers les diverses applications précédemment citées, il est à l'évidence que l'immobilisation du photocatalyseur contribue positivement à l'aspect pratique de l'utilisation du procédé de photocatalyse.

1.3. Choix du semi-conducteur pour la photocatalyse

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, beaucoup d'auteurs présentent le dioxyde de titane TiO_2 comme la substance la plus efficace pour la dégradation photocatalytique [13], et cela grâce à une grande stabilité chimique dans une solution aqueuse, une activité photocatalytique importante, un aspect non toxique, un coût relativement faible et une disponibilité dans le commerce. Beaucoup d'études ont été faites afin de prouver l'efficacité de TiO_2 .

Dans l'étude comparative réalisée par Oliveira et al. [14] sur la décomposition du dichloro-3-phénol (3CP), il a été constaté la supériorité de l'activité du dioxyde de titane par

rapport aux photocatalyseurs ZrO_2 et MoO_3 , tous ayant des caractéristiques physiques similaires (gap, surface spécifique et limite d'absorption dans l'ultraviolet), (Tableau 2).

Tableau 2: Propriétés et activité photocatalytique des semi-conducteurs [14]

	Largeur de la bande interdite E_g (eV)	Longueur d'onde maximale absorbée (nm)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Vitesse de décomposition du 3CP ($mmol.h^{-1}$)
TiO_2^*	3,1	390	50	5,2
ZrO_2	3,2	377	56	0,3
MoO_3	3,15	382	40	0,4

*: TiO_2 commercial (Degussa P25)

Muruganandham et al. [15] trouvent aussi que le photocatalyseur TiO_2 -P25 a une activité supérieure à celles de ZnO , CdS , SnO_2 et Fe_2O_3 , pour la dégradation photocatalytique du colorant azoïque « reactive orange 4 » (RO4). Les auteurs expliquent que le photocatalyseur SnO_2 de gap 3,87 eV, est difficilement activé par l'énergie solaire et que les photocatalyseurs CdS et Fe_2O_3 de gaps moins importants (respectivement 2,4 et 2,2 eV) ont plus de chance de recombinaison électrons-trous. Alors que TiO_2 -P25 bénéficie d'une large surface spécifique et une lente recombinaison des paires électrons-trous [15].

Evgenidou et al. [16] confirment par ailleurs l'efficacité du TiO_2 comparé au ZnO dans la dégradation de l'insecticide « diméthoate ». Enfin, Mills et al. [6] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du « pentachlorophénol » sur différents semi-conducteurs et les ont classé par efficacité photocatalytique selon l'ordre croissant suivant : SnO_2 , WO_3 , CdS , ZnO , TiO_2 .

Par conséquent, le choix du semi-conducteur pour la dégradation photocatalytique s'est porté généralement sur le dioxyde de titane. Son inconvénient majeur est la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) qui exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm. La quantité de lumière recueillie par TiO_2 qui absorbe dans la région des UV ne représente qu'une faible partie du spectre solaire, environ 5% [17-18] (Figure 4).

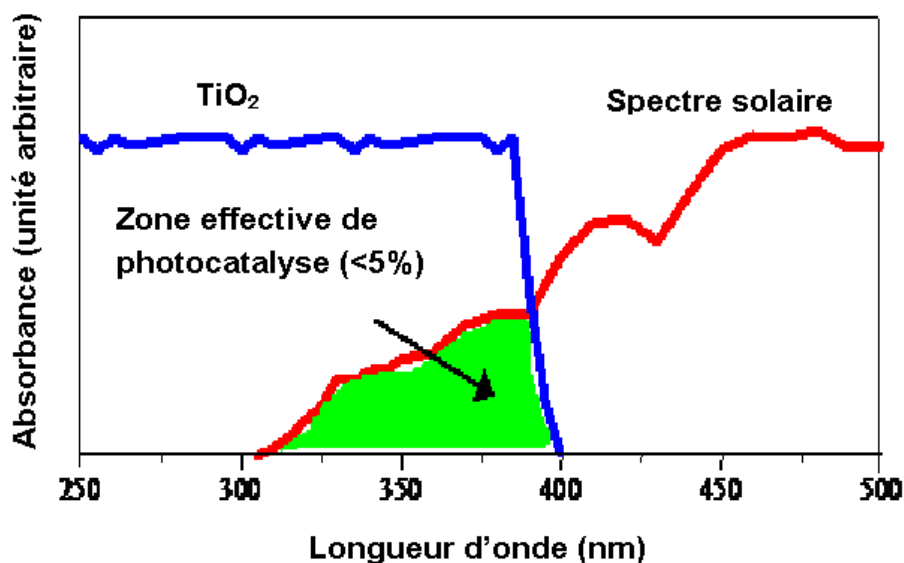


Figure 4: Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 [19]

1.4. Le photocatalyseur TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 est un composé utilisé dans de nombreuses applications, souvent dans le domaine de la dépollution de l'air et de l'eau.

Incorporé dans les peintures, TiO_2 est capable d'éliminer les odeurs caractéristiques de celles-ci et procurer des fonctions désodorisante et antibactérienne. Il permet aussi d'auto nettoyer des souillures causées par le tabac ou le café à titre d'exemple.

Dans le domaine automobile, TiO_2 peut être incorporé dans la peinture pour éliminer les salissures sur les carrosseries de voitures: le lavage d'une voiture nécessite alors moins d'eau et de temps.

Intégré dans les verres de vitres des voitures, de maisons ou encore de lunettes, TiO_2 est capable de détruire les particules organiques à la surface de ces verres; comme les traces de doigts par exemple.

1.4.1. Méthodes d'obtention des cristaux du dioxyde de titane

D'après Wang et al. [20], il existe une concomitance directe entre la structure des photocatalyseurs et leur activité. Il est certain que celle-ci relève de la densité des sites actifs, laquelle dépend de la morphologie des cristallites.

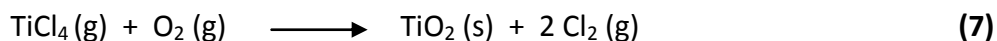
Il est donc nécessaire de bien contrôler la méthode d'obtention de ces cristaux. Plusieurs méthodes peuvent être adoptées, les deux plus importantes sont :

- Thermo hydrolyse :

Elle consiste en une hydrolyse contrôlée de solutions acides de Ti^{IV} . La température, le pH et la nature des ions sont des paramètres déterminants pour la cristallisation en l'une ou l'autre des phases (anatase ou rutil) [21]. Les précurseurs généralement employés sont $TiOCl_2$ et $TiOSO_4$ en solution très acide pour éviter leur hydrolyse spontanée. La température et le pH sont ajustés selon les caractéristiques souhaitées du produit final. La solution est chauffée à la température souhaitée et l'eau (ou la soude, selon le pH désiré) est ajoutée progressivement. Le précipité est ensuite lavé à l'eau, filtré et calciné [21].

- Réacteur à flammes de combustion :

Cette méthode est très utilisée industriellement pour la fabrication du TiO_2 ; la synthèse des nanoparticules est obtenue par oxydation à haute température (flammes) des précurseurs gazeux ou liquides de TiO_2 . $TiCl_4$ gazeux est souvent utilisé dans cette méthode [21], il est oxydé par un flux d'oxygène sous une flamme oxydrique à température de l'ordre de 827 °C pour former directement TiO_2 sous forme pulvérulente.



1.4.2. Propriétés physicochimiques du TiO_2

1.4.2.1. Les variétés allotropiques de TiO_2

Le dioxyde de titane se présente sous trois formes naturelles : l'anatase et le rutil qui cristallisent dans le système tétragonal (quadratique), la brookite qui cristallise dans le système orthorhombique. Selon la nature de la phase, les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane diffèrent car la structure cristalline change.

D'après plusieurs travaux, l'anatase est la plus photo active des trois formes.

Ces variétés allotropiques, dites les trimorphes du dioxyde de titane, adoptent une structure stable et ont les propriétés suivantes :

- L'anatase :

C'est une forme de dioxyde de titane naturel ayant un aspect transparent ou translucide. Elle présente une vaste gamme de teintes, de quasi incolore à brun, en passant par le verdâtre, de masse volumique $\rho = 3,8 \text{ g.cm}^{-3}$. Chauffée au-delà de 600-700 °C, l'anatase se transforme en rutil [5].

- Le rutile :

Le rutile est la variété de dioxyde de titane la plus stable à température et pression élevées. Se trouvant souvent dans les roches magmatiques et métamorphiques, il a un aspect translucide ou opaque et une couleur rouge brun, avec plus que 90 % de dioxyde de titane et des traces de fer. De masse volumique $\rho = 4,25 \text{ g.cm}^{-3}$ [5].

- La brookite :

C'est une variété de dioxyde de titane avec des traces de fer, tantale et de niobium, elle a un aspect transparent ou translucide et une couleur brun-jaune ou brun-rouge. De masse volumique $\rho = 4,12 \text{ g.cm}^{-3}$.

Il existe d'autres variétés allotropiques ayant une structure métastable telles que la hollandite (TiO_2 (H)), le ramsdellite (TiO_2 (R)), etc.

Les formes allotropiques anatase et rutile, souvent trouvées dans TiO_2 commercial, sont caractérisées du point de vue structurel d'un empilement d'octaèdres de TiO_6 , un cation de Ti^{4+} étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène (Figure 5).

Les distances Ti - O étant plus grandes dans la forme rutile que dans la structure anatase, le rutile adsorbe moins l'oxygène que l'anatase. Le piégeage des électrons par l'oxygène est alors moins efficace et le nombre de recombinaisons électron-trou augmente [5,22]. Cette différence de structure peut expliquer le fait que l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase [23].

Il est aussi à noter que la largeur de la bande interdite du rutile est de 3 eV [24], inférieure à celle de l'anatase (3,2 eV). Le rutile peut alors être activé par un rayonnement à des longueurs d'ondes inférieures à 412 nm et couvrant une partie du visible.

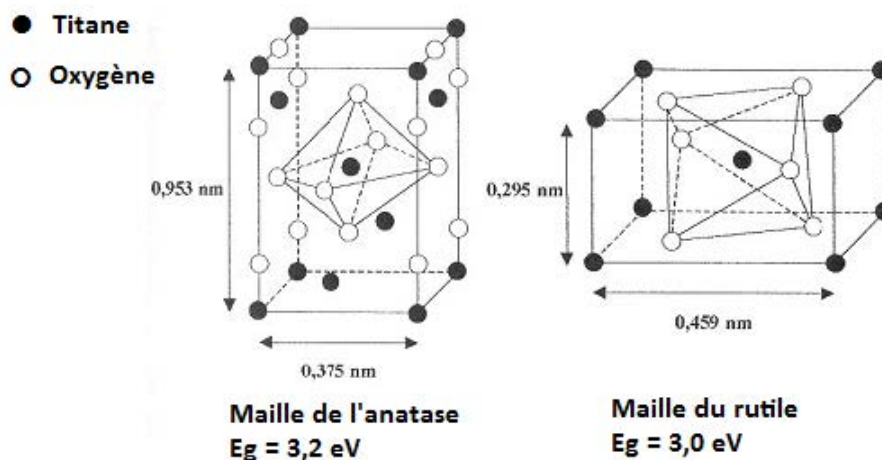


Figure 5 : Schéma de mailles de TiO_2 sous ses formes anatase et rutile [5]

1.4.2.2. La surface spécifique du TiO₂

La surface spécifique du dioxyde de titane est une caractéristique physique qui influe directement sur la capacité du photocatalyseur à adsorber les molécules organiques et la photo-dégradation par la suite [25].

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la surface spécifique des photocatalyseurs sur leur pouvoir d'adsorption et d'oxydation. Ismail et al. [25] ont étudié plusieurs types de TiO₂ commerciaux ayant des surfaces spécifiques différentes et ont essayé d'établir un lien avec la cinétique de photocatalyse du colorant anthraquinone « Reactive Blue 2 ». Les constantes cinétiques de décoloration étaient d'autant plus grandes que la quantité adsorbée augmente à pH 2,5. Cette dernière est étroitement liée à la surface spécifique (proportionnelle). Toutefois, il a été montré dans la même étude qu'une large surface spécifique peut avoir dans certains cas un effet négatif sur la photodégradation.

Oliveira et al. [14] ont aussi étudié de près l'influence de la surface spécifique du TiO₂ anatase sur la décomposition du dichloro-3phénol (3CP). Les auteurs ont établi une relation qui lie l'activité spécifique de décomposition notée (Rs) à la surface spécifique:

$$R_s = \frac{R_0}{m.S} \quad [14]$$

Avec R_0 = vitesse initiale de décomposition du 3CP

m = masse de TiO₂ utilisé, S = Surface spécifique

Selon cette étude, l'activité spécifique des photocatalyseurs varie faiblement pour des surfaces spécifiques comprises entre 9 et 152 m².g⁻¹, puis diminue considérablement à des surfaces spécifiques importantes (210-318 m².g⁻¹).

Une surface spécifique large pourrait accroître la densité de défauts, favorisant alors la recombinaison des paires électron-trou [14,20,25].

2. Dopage d'un semi-conducteur pour les applications photocatalytiques

2.1. Principe

Lorsqu'on introduit des impuretés dans un semi-conducteur, ses propriétés sont profondément modifiées. Le semi-conducteur est alors dit dopé.

Dans la majorité des cas, quand on parle de semi-conducteurs, il s'agit de semi-conducteurs extrinsèques, les plus répandus au niveau des applications, dont les propriétés particulières sont dues à la présence d'impuretés ou à des écarts de composition des divers constituants.

Un dopant, dans le domaine des semi-conducteurs, est une impureté ajoutée en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial.

2.2. Différents types de dopage

Il existe deux types de dopage, le dopage de type N qui consiste à produire un excès d'électrons qui sont négativement chargés, et le dopage de type P qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

L'atome d'impureté (dopant) apporte au semi-conducteur des charges électriques qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans le tableau de Mendeleïev.

Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.

Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.

Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des

électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N.

2.3. Méthodes et composés

Plusieurs alternatives ont été testées par les auteurs afin d'améliorer le rendement photocatalytique des semi-conducteurs sous la lumière visible. Nous citons parmi ces solutions:

2.3.1. Modification des semi-conducteurs

La modification de la morphologie ou de la couleur des semi-conducteurs peut être une solution pour mieux absorber la lumière visible. Ikeda et al. [26] décrivent une méthode de modification de la couleur du photocatalyseur par l'addition de produits tels que le 1,1 binaphthalene 2,2 diol (bn(OH)_2) entraînant la formation de complexes colorés à la surface du photocatalyseur qui absorbent la lumière visible, cette solution peut être efficace dans la mesure où elle permet l'absorption du maximum de rayonnement visible de l'énergie solaire et le transférer vers TiO_2 .

La modification de la surface des semi-conducteurs a aussi été testée pour améliorer le rendement photocatalytique sous la lumière visible. Il s'agit d'ajouter des complexes métalliques (semi-conducteurs) ayant une largeur de la bande interdite inférieure à celle du photocatalyseur à doper, à titre d'exemple le complexe cobalt phthalocyanine (CoPc) ou le complexe cuivre phthalocyanine (CuPc) [18]. Ces complexes sont illuminés par des rayonnements à longueurs d'onde du visible incapables d'exciter le photocatalyseur de base. Le transfert d'électrons de la couche de conduction du complexe métallique vers la couche de conduction du photocatalyseur amène à une accumulation d'électrons sur cette dernière, une séparation avec les trous de la bande de valence du complexe métallique et une surproduction des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) sur les deux couches de conduction.

2.3.2. Addition de métaux de transition

L'addition de cations métalliques crée des niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO_2 , des échanges de charges ont alors lieu entre ces niveaux et les bandes de conduction et/ou de valence du photocatalyseur [27].

Beaucoup de métaux ont été testés par les auteurs comme le palladium, le cuivre ou le platine qui ont été couplés simultanément ou séparément avec TiO_2 [8]. Une augmentation

remarquable de l'activité photocatalytique de ces systèmes a été observée pour la dégradation du 2,4-dinitrophénol (DNP) et du formaldéhyde (HCHO) [8]. L'addition de métaux de transition pourrait empêcher la recombinaison électrons/trous photogénérés. Les cations métalliques réagissent avec les électrons, les remplacent par des charges positives et repoussent ainsi les trous.

Le cuivre a par ailleurs été utilisé par Di Paola et al. [28-29] pour le dopage du TiO_2 , les auteurs observent un effet négatif de l'introduction de 1% de ce métal sur la photodégradation des acides méthanoïque, éthanoïque et benzoïque. Di Paola et al. [29] soulignent aussi l'effet négatif de l'addition du molybdène et du vanadium. Les auteurs attribuent l'inhibition de l'activité photocatalytique à l'augmentation de l'acidité de surface des photocatalyseurs suite à l'introduction de ces métaux [28]. Cependant, la même étude montre que l'introduction du tungstène a augmenté considérablement la photodégradation de l'acide benzoïque.

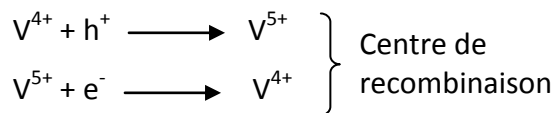
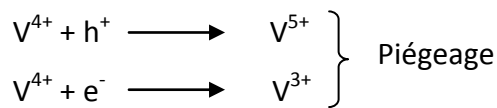
Le chrome a aussi été étudié et associé au photocatalyseur TiO_2 . Il aurait selon Hermann et al. [30] un effet négatif sur les performances de TiO_2 qui est confirmé par les auteurs Di Paola et al. [29] et Dvoranová et al. [31].

Chun et al. [32] ont trouvé un effet positif de l'introduction du fer sur la dégradation des colorants « reactive brilliant red K-2G (K-2G) » et « cationic blue X-GRL (CBX) », résultat non partagé par Di Paola dans l'étude précédemment citée [29].

L'effet des dopants métalliques sur l'activité photocatalytique du dioxyde de titane reste variable fonction de plusieurs paramètres. Les résultats sont difficiles à corrélérer car les paramètres électroniques et physicochimiques à prendre en compte sont nombreux.

Choi et al. [27] ont réalisé une étude de l'effet du dopage de nanoparticules de TiO_2 par 21 métaux. Ainsi, les dopages par Fe^{3+} , V^{4+} et Mo^{5+} à des concentrations de 0,1 à 0,5 % augmentent significativement la vitesse d'oxydation de CHCl_3 et de réduction de CCl_4 . Au contraire, Co^{3+} et Al^{3+} ont un effet néfaste. Il est suggéré dans cette étude qu'un dopant est d'autant plus efficace qu'il possède le pouvoir de piéger à la fois les trous et les électrons. Dans le cas contraire, les espèces chargées piégées se recombinaient rapidement avec les charges opposées. Le degré d'oxydation du cation introduit est donc important: par

exemple, V^{4+} piège aussi bien les électrons que les trous alors que V^{5+} ne piège que les électrons (voir équations ci-dessous).



La nature de l'ion métallique étant un paramètre influant parmi beaucoup d'autres (méthode de préparation, concentration du dopant, type de polluant...), les nombreuses études sur le dopage de TiO_2 par une espèce métallique donnée peuvent être contradictoires.

2.3.3. Couplage de deux semi-conducteurs

Le principe de cette méthode est de juxtaposer deux semi-conducteurs de gaps différents, l'un ayant une couche de valence et de conduction à potentiel plus cathodique que l'autre ou inversement, deux cas de figure peuvent se présenter selon la lumière imposée:

- L'illumination peut exciter les deux photocatalyseurs. Dans ce cas, les électrons excités de la couche de conduction de l'un rejoignent la couche de conduction de l'autre au niveau énergétique inférieur et les trous font le passage inverse. Les charges seront dans ce cas séparées.
- L'illumination n'excite qu'un seul photocatalyseur. Il y a seulement une accumulation d'électrons sur l'une des bandes de conduction, moins de paires électrons/trous sont alors produites avec une séparation des charges dans le photocatalyseur excité.

Le couplage des semi-conducteurs pour une utilisation photocatalytique a deux principaux objectifs : le premier étant de diminuer le taux de recombinaison des électrons avec les trous, le second est de décaler la limite d'absorption de la lumière par le photocatalyseur vers les longueurs d'onde dans le domaine du visible et ceci afin d'absorber le maximum de lumière visible et d'utiliser au mieux l'énergie solaire. L'étude faite par D.A.

Tryk et al. [33] illustre très bien le déplacement de la limite d'absorbance avec l'implantation d'ions d'un métal de transition comme le chrome pour atteindre le maximum du spectre solaire (Figure 6).

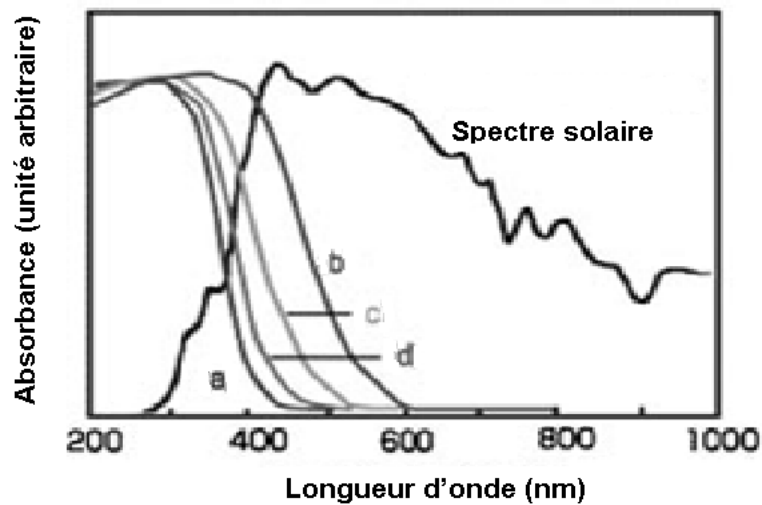


Figure 6 : Spectre solaire au sol et Spectres d'absorption UV-Visible de TiO_2 (a) pur, (b-d) TiO_2 avec un ion de chrome implanté [33]

Les semi-conducteurs les plus utilisés comme photocatalyseurs de base à coupler sont TiO_2 , WO_3 et SnO_2 . La largeur de leur bande interdite (E_g) (TiO_2 , $E_g = 3,2$ eV; WO_3 , $E_g = 2,8$ eV; SnO_2 , $E_g = 3,6$ eV [10,18,34]) rend le processus d'oxydation photocatalytique actif sous la lumière de la région UV, ce processus ne se déroule pas efficacement sous la lumière solaire car seulement 4% du rayonnement solaire est dans la région de l'ultraviolet [17-18]. D'où la nécessité de les coupler avec d'autres semi-conducteurs pour les activer plus sous la lumière visible.

Plusieurs facteurs peuvent entrer en jeu lors de la juxtaposition des deux semi-conducteurs et influencer l'efficacité de ce procédé comme la densité de l'élément introduit, sa dispersion, la taille des grains du dopant et leur répartition par rapport à celle du photocatalyseur initial et le taux de cristallinité. La méthode de préparation de ces photocatalyseurs couplés ainsi que les précurseurs utilisés sont par conséquent très importants et peuvent modifier les résultats d'une étude à une autre pour un même polluant ainsi que le pourcentage optimal du photocatalyseur dopant.

2.4. Exemples de semi-conducteurs couplés avec TiO_2

Plusieurs études ont été récemment portées sur le couplage des semi-conducteurs avec le dioxyde de titane afin d'améliorer la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans le visible. Quelques exemples de couplage de TiO_2 avec d'autres semi-conducteurs peuvent être cités;

Serpone et al. [35] ont testés le sulfure de cadmium CdS comme semi-conducteur couplé à TiO_2 pour la dégradation du phénol, 2-chlorophénol et du pentachlorophénol sous plusieurs types de lumières : une lumière en xénon qui simule la lumière solaire, une lumière UV-visible à longueur d'onde supérieure à 320 nm et une autre à 406nm au visible. Le résultat trouvé montre une nette amélioration de la photodégradation des produits testés sous la lumière à 406nm avec le système TiO_2 / CdS (50%-50% molaires) par rapport à TiO_2 et CdS tous seuls, tandis que la dégradation est stable sous la lumière supérieure à 320 nm. Les résultats ont été confirmés par Doong et al. [36].

Serpone et al. [35] expliquent cette amélioration par le transfert rapide de charges et plus précisément des électrons photogénérés de la bande de conduction de CdS vers celle de TiO_2 non excitée à 406 nm, ce qui crée un excès de trous sur la bande de valence de CdS et rend le système très actif. Un comportement similaire avec le ZnO couplé à TiO_2 est envisageable la même étude. Serpone et al. [35] ajoutent que pour le cas où tous les deux semi-conducteurs sont excités, il y a un double échange de charges d'électrons de la bande de conduction de CdS vers celle de TiO_2 et de trous dans le sens inverse (entre les bandes de valence). Cet échange de charges à double sens n'est pas forcément plus bénéfique à la photocatalyse que celui à un seul sens.

SnO_2 a aussi été couplé avec TiO_2 pour obtenir des rendements photocatalytiques plus intéressants. Dans ce cas, le rôle de TiO_2 est inversé et l'accumulation des électrons photogénérés se fait plutôt sur le SnO_2 ce qui engendre un excès de trous sur la bande de valence de TiO_2 [37].

D'autres semi-conducteurs ont été testés tels que ZnO [38] et WO_3 [7,9,17,34,39-42]. Ce dernier a suscité un intérêt particulier et l'étude de son comportement avec TiO_2 va être développée par la suite.

2.5. Couplage de TiO_2 avec WO_3

Le couplage de TiO_2 par WO_3 a été étudié par plusieurs auteurs, son amélioration du rendement photocatalytique de TiO_2 a été prouvée dans plusieurs travaux. Il suscite

cependant beaucoup de contradictions par rapport au pourcentage optimal de couplage et le type de lumière UV ou visible sous lesquels le rendement est amélioré. Ces différences sont compréhensibles vu la diversité des produits chimiques utilisés en tant que précurseurs de TiO_2 et de WO_3 et les conditions opératoires amenant à la cristallisation de ces derniers.

Le tableau 1 de l'annexe I résume les résultats de quelques travaux faits ces dernières années sur le dopage avec WO_3 et les conditions opératoires de dopage comme les précurseurs utilisés, les substrats, les températures de calcination et le type de lumière utilisée.

La tendance générale trouvée dans les études citées dans le tableau 1 de l'annexe I est l'amélioration du rendement photocatalytique sous la lumière visible, tandis que sous une lumière UV, l'ajout de WO_3 peut dans certains cas inhiber la photocatalyse.

2.5.1. TiO_2 couplé avec WO_3 sous lumière visible

Lin et al. [41] ont montré dans leur étude que la photodégradation du composé organique 4-chlorophénol est beaucoup plus efficace avec le système $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ à 3% molaire de WO_3 qu'avec TiO_2 ou WO_3 seuls et cela sous une irradiation à une longueur d'onde de 435 nm dans le domaine du visible. Ils obtiennent par ailleurs un gap du système $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ égal à 2,61 eV, moins important que le gap de TiO_2 (3,18 eV) et que celui de WO_3 (2,76 eV) mesurés dans la même étude. La limite d'absorbance du photocatalyseur couplé a été déplacée vers les longueurs d'ondes du visible jusqu'à atteindre 475 nm. Lin et al. [41] expliquent dans leur étude que l'énergie issue de la longueur d'onde utilisée à 435 nm ne peut exciter que les particules de WO_3 qui auront des électrons photogénérés dans la bande de conduction et peuvent par la suite être transférés vers les particules de TiO_2 non illuminé. Les trous peuvent ou bien rester dans la couche de valence de WO_3 ou bien être transférés vers TiO_2 . Il y a par conséquent une meilleure séparation de charge et une meilleure efficacité photocatalytique.

Pour la méthode de couplage, Lin et al. [41] procèdent par une simple imprégnation de TiO_2 commercial avec une solution d'acide Tungstique H_2WO_4 mélangé avec l'ammonium. Ils se sont basé dans leur choix du pourcentage molaire en WO_3 (3%) sur les études de Kwon et al. [7] et Do et al. [42] qui ont testé des pourcentages de dopant relativement faibles (1 à 5% molaire et 1 à 7% molaire, respectivement) et ont trouvé que 3% molaire était le pourcentage optimal.

Cette dernière étude confirme les résultats de plusieurs travaux qui montrent une amélioration de l'efficacité photocatalytique dans le visible avec les systèmes TiO_2/WO_3 (voir tableau de l'annexe I).

Li et al. [39] observent une autre fois une amélioration de l'activité avec le système TiO_2/WO_3 sous une lumière visible, le dosage optimum trouvé de WO_3 étant aussi de 3% molaire. Leur méthode de couplage est très différente de celle adoptée par Lin et al. [41], il s'agit du couplage lors de la synthèse des photocatalyseurs par sol gel à partir des précurseurs $\text{Ti}(\text{O}-\text{Bu})_4$ (pour TiO_2) et le paratungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_{10} \text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pour WO_3). Il y a concordance entre les résultats de Lin et al. [41] et Li et al. [39].

Concernant le pourcentage optimal de dopage en WO_3 , Il y a une grande différence entre les valeurs présentées par les auteurs. Cela est du essentiellement à la diversité des réactifs chimiques utilisés et des conditions opératoires.

Même si 3% molaire en WO_3 semble être le pourcentage optimal présenté par certains auteurs [7,39,42], il paraît clairement à partir du tableau 1 de l'annexe I que les pourcentages molaires relativement faibles (entre 1 et 5% molaires en WO_3) sont favorisés.

2.5.2. TiO_2 couplé avec WO_3 sous lumière UV

Dans la même étude de Lin et al. [41] précédemment citée, le comportement du système TiO_2/WO_3 est différent sous une lumière UV à 369 nm, le couplage avec WO_3 inhibe dans ce cas la photocatalyse. Ce résultat est difficile à expliquer surtout qu'à cette longueur d'onde les deux semi-conducteurs sont excités et un transfert d'électrons du TiO_2 vers WO_3 et de trous dans le sens inverse est envisageable.

Dans d'autres travaux tels que la dégradation du phénol à pH 3 et à 355 nm [35], l'oxydation gazeuse de CH_3CHO et la dégradation en phase liquide du 2-naphtol [43], montrent une diminution de la dégradation avec le couplage. Certains auteurs expliquent cette inhibition par la diminution du taux de transfert d'électrons des semi-conducteurs vers le O_2 en présence de WO_3 [44] ou par l'effet inverse d'un grand pourcentage de dopage en WO_3 qui augmenterait les centres de recombinaisons électrons/trous [41].

Les travaux précédemment cités sont en contradiction avec beaucoup d'autres études [9,17,34,40,44], qui trouvent une amélioration de l'activité même sous UV (voir tableau 1 de l'annexe I).

Une grande ambiguïté reste à élucider quand à l'effet du dopage en WO_3 sous une lumière UV, mais comme pour l'irradiation sous lumière visible, les faibles pourcentages de dopage sont privilégiés lors de l'amélioration du rendement photocatalytique (voir tableau 1 de l'annexe I).

2.6. Couplage de TiO_2 avec Fe_2O_3

L'oxyde de fer Fe_2O_3 est un semi-conducteur connu dans la littérature pour avoir un gap d'environ 2,22 eV [35,53], il est donc facilement excité par une large gamme de lumière à des longueurs d'ondes inférieures à 558 nm qui couvre une bonne partie du visible. Aussi la bande de conduction du Fe_2O_3 est idéalement placée à un niveau d'énergie plus bas que celui de la bande de conduction du TiO_2 [35] (voir figure 7-b), ce qui lui procure la qualité d'accepteur d'électrons capable de piéger les électrons photogénérés sur la bande de conduction du TiO_2 suite à une excitation de ce dernier.

L'oxyde de fer Fe_2O_3 se trouve souvent dans le degré d'oxydation (III), les ions Fe^{3+} sont donc les éléments actifs dans le système couplé, ces ions ont par ailleurs une propriété intéressante. Ils occupent un volume à rayon 0,79 Å presque égal à celui du Ti^{4+} (0,75 Å), ils peuvent ainsi être incorporés dans la matrice du TiO_2 [45].

Le fer sous sa forme d'oxyde Fe_2O_3 présente ainsi un bon candidat pour le couplage avec TiO_2 pour diminuer le phénomène de recombinaison électrons/trous.

2.6.1. Travaux sur le couplage TiO_2 - Fe_2O_3

L'oxyde de fer a été utilisé par beaucoup d'auteurs pour le couplage avec TiO_2 [46-51] et cela afin d'améliorer son activité photocatalytique, mais les résultats sont parfois controversés et l'effet positif souhaité n'est pas toujours trouvé.

Fe_2O_3 peut en effet être dans certains cas un centre de recombinaison électrons/trous [46-47,50-51]. Aussi il peut être sous la forme hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou bien s'allier avec l'oxyde de titane et constituer des phases allotropiques séparées qui sont moins photoactives comme Fe_2TiO_5 (appelé le pseudobrookite ou l'oxyde de titane ferrique). La formation de ces phases séparées peut diminuer l'activité photocatalytique du TiO_2 couplé [47].

Fe_2O_3 peut avoir dans d'autres cas un effet positif [45]. En effet, la méthode de préparation des photocatalyseurs couplés TiO_2 - Fe_2O_3 joue un rôle déterminant dans l'amélioration ou l'inhibition de l'activité photocatalytique.

❖ Les auteurs Navio et al. [47,50] et Litter et al. [51] ont essayé la méthode de préparation de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par imprégnation du TiO_2 (P25) par deux sortes de précurseurs du fer: une solution de nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et une solution de Fer(III) acétylacétonate ($\text{Fe}(\text{acac})_3$ de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$), suivie d'une calcination à 500°C , le taux de fer utilisé a été entre 0,5 et 5%. La distribution de l'élément dopant (Fe^{3+}) à partir du nitrate ferrique n'était pas uniforme dans la matrice du TiO_2 [51] mais l'utilisation du précurseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Fe/Ti (a)) amène à une distribution plus homogène du fer sur la surface des particules [47].

Dans les deux cas de figure, les auteurs ont trouvé une activité photocatalytique sous une lumière UV (300-400 nm) moins élevée que TiO_2 (P25) seul pour la dégradation des acides : oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), éthylène diamine tétracétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ appelé EDTA) [47] et oligocarboxyliques [51]. Il est à noter que le maximum de dégradation a été observé à 2% de fer pour ces semi-conducteurs couplés ([0,5% Fe/Ti - 5% Fe/Ti]).

Plusieurs raisons peuvent expliquer cette inhibition observée. L'élément dopant peut agir plutôt comme un centre de recombinaison électrons/trous que comme un élément séparateur de charges. Par ailleurs, l'introduction du fer peut causer la diminution du rapport anatase/rutile ou bien la diminution du taux des groupements hydroxyles sur la surface du photocatalyseur. Tous ces effets peuvent engendrer une diminution de l'activité photocatalytique [46].

Le taux de couplage est aussi un paramètre important qui peut être à l'origine de cette inhibition. D'après Navio et al. [46] qui ont testé un taux de fer entre 0,5% et 5% ; au delà de 2% il y a possibilité de formation de phases allotropiques séparées (Fe_2TiO_5 ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), qui seraient responsables de la diminution de l'activité photocatalytique. Mais même avec les pourcentages de couplage inférieurs à 2%, les auteurs ont observé une inhibition de l'activité par rapport au TiO_2 (P25) seul.

Une absence d'activité a par ailleurs été observée Navio et al. [47,50] et Litter et al. [51] avec une irradiation au visible ($\lambda > 420$ nm). D'après l'étude de Cordischi et al. [52], la photogénération des paires électrons/trous, qui n'est pas possible à $\lambda > 420$ nm, n'est pas (ou très peu) affectée par les ions Fe^{3+} . Aussi Serpone et al. [35] n'ont enregistré aucune

photoconductivité et aucune production de paires e^-/h^+ pour l'oxyde de titane dopé au fer sous une lumière visible.

❖ Une deuxième procédure de couplage a été élaborée par Navio et al. [46,54] qui consiste à synthétiser TiO_2 par sol gel à partir de $TiCl_4$ et d'introduire le fer comme élément dopant à partir du $Fe(acac)_3$. Des résultats prometteurs ont été trouvés concernant l'amélioration des caractéristiques des photocatalyseurs Fe/Ti (sg). Une distribution plus homogène du fer à la surface et dans la structure, une absence de phases séparées de l'oxyde de fer même pour les pourcentages les plus élevés en fer (5%) et une seule phase allotropique (l'anatase) ont été obtenus. Une densité surfacique de groupes hydroxyles plus importante a aussi été mesurée.

Mais malgré cette amélioration des caractéristiques, l'efficacité de ces produits n'est pas meilleure que les Fe/Ti préparés par imprégnation du P25. La grande densité de défauts obtenue par cette méthode de préparation expliquerait ce résultat.

L'introduction du fer (entre 0,5 et 5%) dans les photocatalyseurs préparés par sol gel a engendré une inhibition de la dégradation de l'EDTA par rapport au TiO_2 (non couplé et synthétisé par sol gel). La plus importante diminution de l'activité a été enregistrée pour 2%Fe/Ti. Les auteurs Navio et al. [54] expliquent cet effet négatif par le fait que le fer peut agir comme un centre de recombinaison dans un photocatalyseur déjà à grande densité de défauts, ou par la présence d'impuretés de carbone suite à la calcination du $Fe(acac)_3$ [54].

❖ L'effet positif du couplage avec le fer a été trouvé dans certains cas. Asiltürk et al. [45] ont préparé des dépôts photocatalytiques $TiO_2-Fe_2O_3$ par la méthode hydrothermale à partir du $Ti(OPr^i)_4$ utilisé comme précurseur du TiO_2 et le nitrate ferrique (précurseur du fer). ils ont ensuite procédé à la déposition par « spincoating » sur du verre ordinaire. Les résultats montrent une nette amélioration des performances photocatalytiques à travers la dégradation du colorant textile « Malachite Green » de formule $[(C_{23}H_{25}N_2)(C_2HO_4)]_2 \cdot C_2H_2O_4$ (MG). Cette amélioration est due à l'augmentation de l'absorbance de la lumière dans la zone du visible et aux réactions possibles du Fe^{3+} avec les paires électrons/trous.

3. Aspect et comportement photo-électrochimique de l'interface TiO_2 / eau

Après l'excitation du semi-conducteur en milieu aqueux, ce dernier se comporte comme une cellule électrochimique; des réactions anodiques (transfert d'une lacune h^+ par un donneur d'électron) et cathodiques (transfert d'un électron vers une espèce adsorbée accepteur d'électron) prennent place.

La paire e^-/h^+ formée par l'excitation lumineuse du semi-conducteur se trouve à un certain niveau d'énergie $E > E_c$ (E_c est la limite inférieure de la bande de conduction) pour e^- et $E < E_v$ (E_v est la limite supérieure de la bande de valence) pour h^+ et leur réactivité vis-à-vis d'un électrolyte peut être exprimée en termes de potentiels d'oxydo-réduction.

Pour qu'un semi-conducteur excité par la lumière puisse déclencher une réaction photocatalytique, le potentiel rédox des lacunes h^+ photogénérées dans la bande de valence doit être suffisamment positif pour conduire à la formation (par oxydation (voir eq. 2 et 3)) des radicaux OH^\bullet adsorbés. Le potentiel rédox des électrons e^- dans la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour pouvoir réduire l'oxygène adsorbé (voir eq. 6). Le schéma de la figure 7 donne les potentiels des bandes d'énergies (bandes de valence (BV) et de conduction (BC)) de différents semi-conducteurs par rapport aux potentiels redox des couples H_2O/OH^\bullet et O_2/HO_2^\bullet à pH 0 (figure 7-a) et des couples O_2/H_2O , OH^-/OH^\bullet , H^+/H_2 à pH 7 (figure 7-b). La position des bandes d'énergies de TiO_2 place ce dernier parmi les meilleurs candidats permettant de former le plus de radicaux OH^\bullet et de réduire l'oxygène.

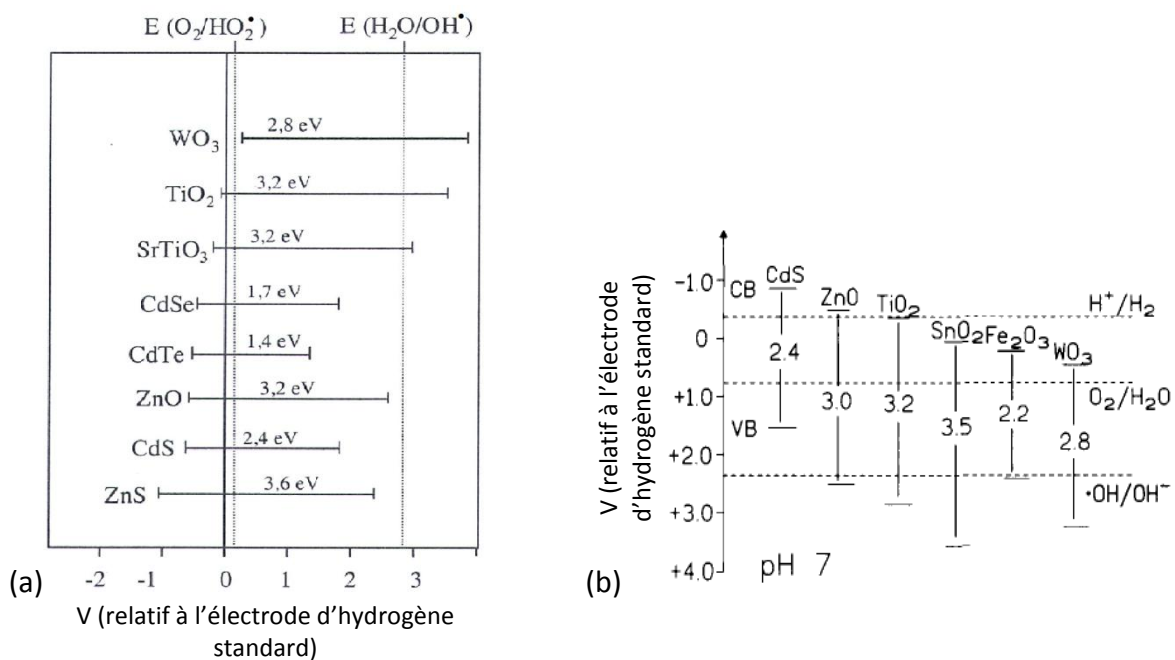


Figure 7 : Potentiels redox des bandes de conduction et de valence de différents semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse et potentiels redox des couples:

(a): $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ et $\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet$ à pH 0 [6],

(b): $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet$, H^+/H_2 à pH 7 [35]

3.1. L'interface semi-conducteur – liquide sous irradiation photonique

L'interface entre le semi-conducteur (TiO_2) et la solution est de type solide- liquide. Le photocatalyseur sous irradiation constitue une phase à conduction électronique tandis que la solution où il est plongé constitue une phase à conduction ionique.

La présence de particules de semi-conducteur provoque une redistribution des ions dans la solution: les ions de signes opposés tendent à s'accumuler autour de chaque particule pour satisfaire à l'électroneutralité de l'ensemble [55].

Cette répartition particulière des ions au voisinage de l'interface et le champ électrique qui en résulte influence la répartition électronique des électrons et des trous dans le semi-conducteur.

La répartition des ions antagonistes en solution s'effectue suivant une couche d'Helmholtz parallèle à la surface et à une distance d (Figure 8-b), il se constitue ainsi une sorte de condensateur dans le voisinage immédiat de l'interface. Une autre partie est distribuée dans une couche diffuse plus éloignée de l'interface et appelée couche de Gouy-Chapman [55]. Alors que la répartition des charges dans le semi conducteur au voisinage de l'interface s'effectue dans une zone relativement large (quelques dizaines d'angströms) qu'on appelle zone de charge de l'espace ou charge d'espace de Garrect- Brattain (Figure 8-a) [55].

L'électrode métallique est considérée, suivant les conditions de polarisation, une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve confinée dans une épaisseur beaucoup plus petite que l'épaisseur de la couche d'Helmholtz (Figure 8-b) .La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrode et l'électrolyte se trouve dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double couche électrochimique.

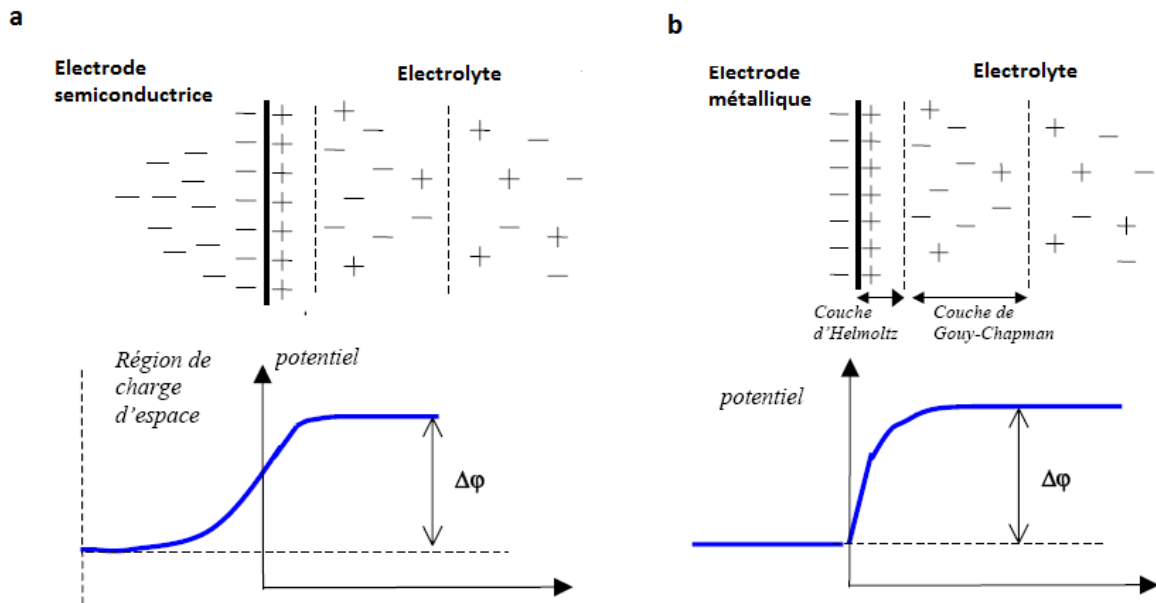


Figure 8: Représentation schématique de l'interface semi-conducteur/électrolyte (a) et métal/électrolyte (b) [55]

3.2. Conduction électrique dans un semi-conducteur et échange des électrons avec l'électrolyte

A l'interface entre un semi-conducteur et un électrolyte, se crée une différence de potentiel conduisant à une courbure des bandes énergétiques de valence et de conduction au sein du matériau. Selon cette différence de potentiel, le semi-conducteur est dit [55]:

- à bandes plates : s'il n'y a aucune différence de potentiel entre l'électrode et la solution, ou bien l'électrode est polarisée de manière à ce que cette différence de potentiel soit nulle, Le potentiel pour lequel cette situation est observée est nommé potentiel de bande plate (figure 9-a).
- en situation d'appauvrissement : si l'électrode est polarisée anodiquement (resp. cathodiquement) pour un semi-conducteur de type n (resp. type p), et les porteurs de charges majoritaires (électrons pour un semi conducteur de type n et trous pour un type p) sont transférés dans la masse du matériau et ne peuvent pas participer aux réactions électrochimiques (figure 9-b).
- en situation d'accumulation : si l'électrode est polarisée cathodiquement et les porteurs majoritaires s'accumulent à la surface du matériau pouvant conduire à un transfert d'électrons et la création d'un courant entre l'électrode et l'électrolyte (figure 9-c).

La différence entre l'énergie des bords des bandes de conduction ou de valence (E_{cs} et E_{vs}) et celles des bandes au sein du matériau (E_c et E_v) est appelée courbure de bandes.

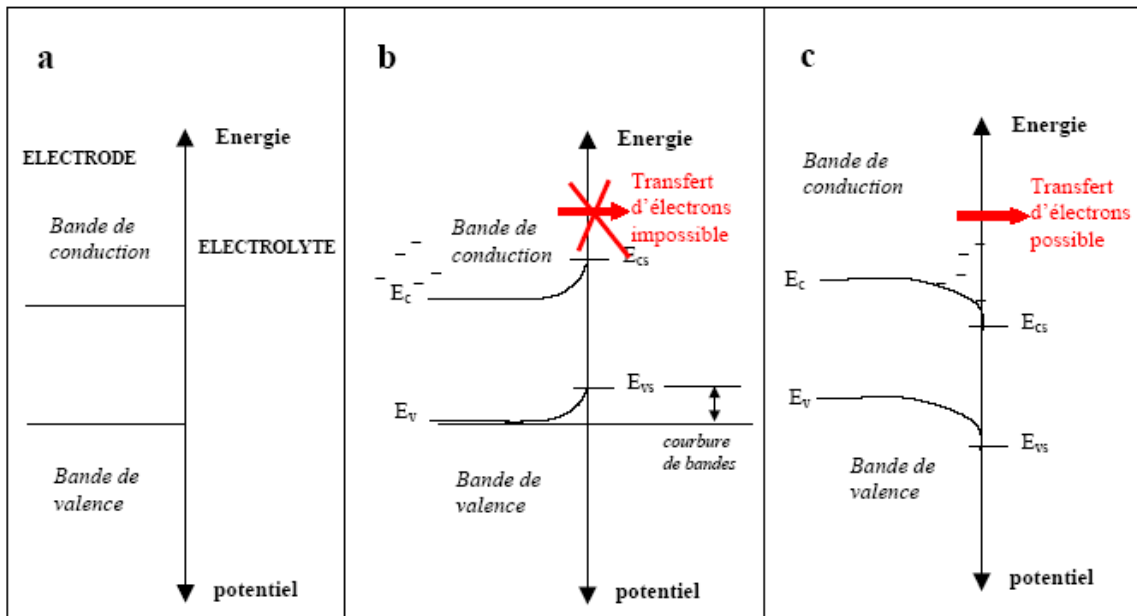


Figure 9: Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n. Situations de bande plates(a) ; Situation d'appauvrissement(b) ; Situation d'accumulation(c) [55]

3.3. Caractérisation électrochimique pour des applications photocatalytiques

Caractérisation électrochimique a été utilisée par les auteurs afin de voir le comportement de l'interface TiO_2 -eau [68]. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

3.3.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment à l'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

3.3.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation...[68].

3.3.1.2. Courbes de polarisation

La présence du film peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [68].

Toutefois, les techniques stationnaires peuvent être insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettent en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient dans certains cas indispensable.

3.3.2. Techniques transitoires

Les différentes techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

3.3.2.1. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel et à enregistrer, en fonction du temps, le courant qui traverse l'interface électrode /électrolyte. Le choix de la tension d'excitation est dicté généralement par les courbes de polarisation I-E.

3.3.2.2. La méthode à balayage en potentiels: Voltamétrie cyclique

La mesure de voltamétrie cyclique consiste à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou la disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction).

3.3.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

L'avantage de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $I\Delta E$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = I\Delta E \exp(j\omega t)$. Il est en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec $\Delta I = I\Delta I \exp[j(\omega t - \phi)]$, ϕ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les digrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- La capacité d'impédance $Z_c = -j / C\omega$;
- L'inductance d'impédance $Z = jL\omega$

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associé aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Dans la littérature , on appelle « C.P.E. » (Constant Phase Element) un élément de circuit distribué qui peut être représenté par un nombre fini de composants purs (R , C ou L) ; ce système ne possède pas une constante de temps caractéristique mais une infinité de constantes, distribuées autour d'une valeur moyenne. Ce comportement de type C.P.E est lié:

- A l'hétérogénéité de surface du film d'oxyde formé par voie électrochimique.
- A la présence d'impuretés sur la surface (couche de contamination) mais aussi incorporées dans l'oxyde (lacunes d'oxygène) pendant la formation de la couche créant des états localisés dans la bande interdite.

CHAPITRE II: Méthodes expérimentales

1. Fixation de TiO₂ commercial sur un support

Il est intéressant de réaliser des photocatalyseurs supportés à partir de TiO₂ ayant des caractéristiques cristallographiques, morphologiques (diamètre de particules, aire spécifique, porosité...) et photocatalytiques connues. Parmi les défis rencontrés lors de la réalisation de photocatalyseurs supportés, c'est l'adhésion sur des substrats pour éviter les post-traitements comme la filtration à la suite de la dégradation photocatalytique. Il s'agit donc de développer une adhésion, qui peut être de nature mécanique, électrostatique ou chimique, entre un support et le dioxyde de titane.

Cette adhésion n'est obtenue que suite à un contact intime entre TiO₂ et le support, généralement lorsque l'un des matériaux mis en contact est sous forme liquide.

Parmi les solutions qui assurent une bonne adhésion, l'utilisation d'un adhésif liquide pour fixer la poudre sur un support, ou le versement d'une solution du précurseur de TiO₂ qui mouille correctement le support.

Or TiO₂ est insoluble dans la plupart des solvants et ne peut être mis qu'en suspension dans un solvant compatible avec le support choisi.

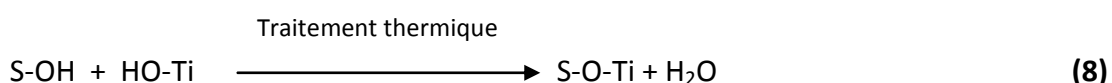
La solution d'ajouter un agent complexant tel que l'acétylacétone, qui attaque partiellement TiO₂ pour obtenir un sol colloïdal peut être aussi efficace, mais elle a l'inconvénient d'introduire des impuretés dans le dépôt [56].

Mettre TiO₂ en suspension dans de l'eau déminéralisée et déposer cette suspension en film mince sur le support est donc une méthode adéquate, tout en effectuant des traitements particuliers sur les substrats pour faciliter l'adhésion.

Le choix du support, sa nature et la forme de TiO₂ sont donc des critères très importants pour pouvoir assurer cette adhésion.

2. Choix du support

La finesse des particules de dioxyde de titane (entre 20 et 30 nm [7,25,41]) permet d'envisager la présence de forces électrostatiques entre le dépôt et le support. Il est également possible d'avoir des liaisons chimiques en particulier si le support est un oxyde. La formation de ponts oxygène via les groupements hydroxyles de surface symbolisés S-OH serait très intéressante pour assurer une bonne adhésion avec TiO₂ (eq.8) [56].



Le verre ordinaire, composé majoritairement de silice SiO_2 qui est l'élément formateur de réseau, est un support intéressant du fait de ses propriétés de surface. Il est recouvert de substances chimisorbées ou physisorbées (Figure 10) qui peuvent faciliter une attraction électrostatique ou chimique avec un dépôt de TiO_2 . Ces substances peuvent être des groupements silanols, des ponts siloxanes ou des molécules d'eau physisorbées en surface [58].

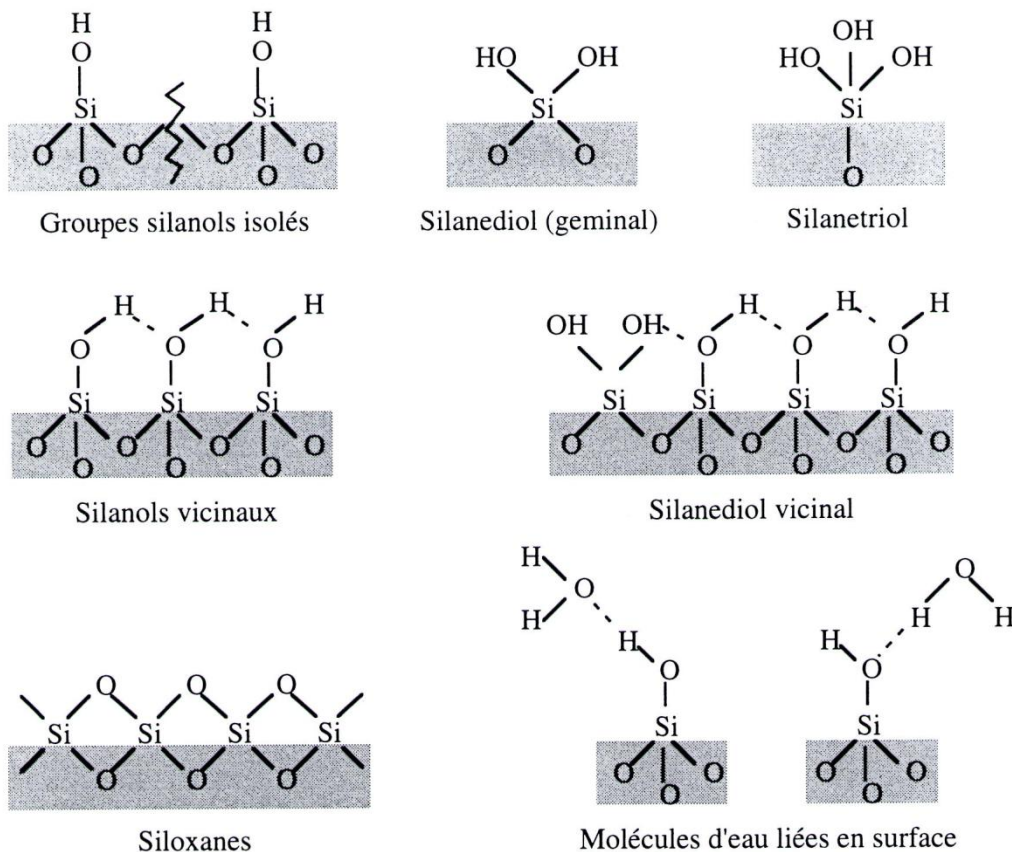


Figure 10: Substances à la surface de la silice [56]

Le verre a aussi l'avantage de pouvoir subir des traitements chimiques de surface afin d'augmenter la rugosité et d'augmenter la densité de groupements OH. Un traitement thermique favorise par la suite la formation des ponts oxygène (Figure 11).

D'autres opérations peuvent être effectuées afin d'améliorer l'adhésion, il s'agit de charger la surface de la silice positivement, en ajoutant une solution acide, ou négativement en ajoutant une solution alcaline. Les particules de TiO_2 étant chargées selon le pH de la

suspension par rapport à leur pH de charge nulle (pH_{zpc}) [25], elles peuvent alors être liées par l'attraction électrostatique à la surface du verre déjà convenablement chargée.

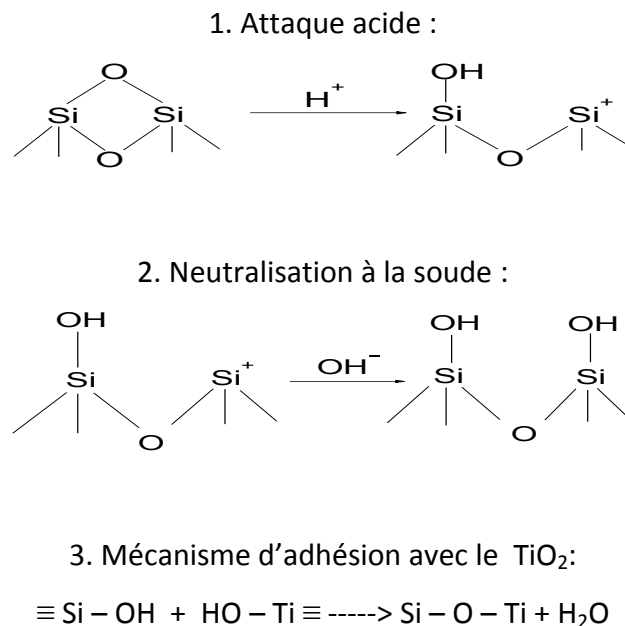


Figure 11: Traitement chimique du support en verre ordinaire et adhésion avec TiO_2 [56]

Le verre a aussi l'avantage d'être un matériau attractif du fait de son prix raisonnable. Il est aussi disponible sous forme de plaques ou de tubes, d'épaisseur et de dimensions variées, ce qui facilite son utilisation dans les réacteurs photocatalytiques.

Le verre ordinaire et le pyrex laissent passer les ultraviolets de longueur d'onde supérieure à 350 nm et à 300 nm respectivement [56]. Ils peuvent alors être utilisés comme supports tout en laissant traverser une lumière à 365 nm, convenable à la dégradation photocatalytique. Un éclairage du dépôt peut même se faire à leur travers, ce qui augmente l'aspect pratique de leur utilisation.

En raison des propriétés intéressantes que présente le verre ordinaire, il a été choisi dans cette étude comme substrat pour les photocatalyseurs préparés.

3. Différents substrats utilisés

3.1. Verre Ordinaire

Les dépôts photocatalytiques préparés dans cette étude sont réalisés sur des plaques en verre ordinaire, de marque « Leroymerlin » et d'épaisseur 3 mm. Elles sont découpées en

deux différentes dimensions. Des plaques de 48 cm x 4 cm, pour les essais dans le réacteur photocatalytique et des petites plaquettes de 4 cm x 4 cm, pour la caractérisation analytique.

- Préparation du substrat en verre ordinaire:

Les supports en verre sont traités par un bain d'acide nitrique (1 M) avec un temps de maintien d'une demi heure environ puis sont rincés par une solution à 20 % de soude (NaOH), ce traitement augmente d'une part la densité de groupements OH de surface, qui réagissent avec les hydroxyles à la surface du TiO_2 (Figure 11), et d'autre part la rugosité du support pour faciliter l'accrochage des particules du photocatalyseur [56].

3.2. Verre ITO

Le substrat en verre conducteur ITO a été utilisé pour préparer des dépôts de photocatalyseurs sous forme d'électrodes afin de déterminer leurs caractéristiques électrochimiques. Il s'agit de plaquettes lisses avec un dépôt conducteur constitué de l'oxyde d'indium-étain (ou oxyde d'indium dopé à l'étain) couramment appelé ITO. L'oxyde d'indium-étain est un mélange d'oxyde d'indium(III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (IV) (SnO_2), dans la proportion massique typique de 90 % du premier et 10 % du second. Ce composé est incolore et transparent en couches minces, de jaunâtre à gris sous forme massique. La caractéristique principale de l'oxyde d'indium-étain est sa combinaison de conductivité électrique et de transparence optique.

Les plaquettes utilisées sont commercialisées par "Visiontek", elles sont déjà découpées et prêtes à être utilisées avec les dimensions de 12 cm x 3,9 cm, une épaisseur de 1,1 mm et une résistance électrique de 12 ohm. Aucun traitement chimique n'est appliqué aux plaquettes en ITO pour ne pas altérer la couche conductrice.

Les spectres d'absorption mesurés du verre ordinaire et du verre ITO sont presque similaires, ils absorbent les rayonnements en dessous de 350 nm et transmettent au delà de cette longueur d'onde. Une légère absorbance est observée entre 350 nm et 400 nm pour le verre ITO, elle est négligeable (Figure 12).

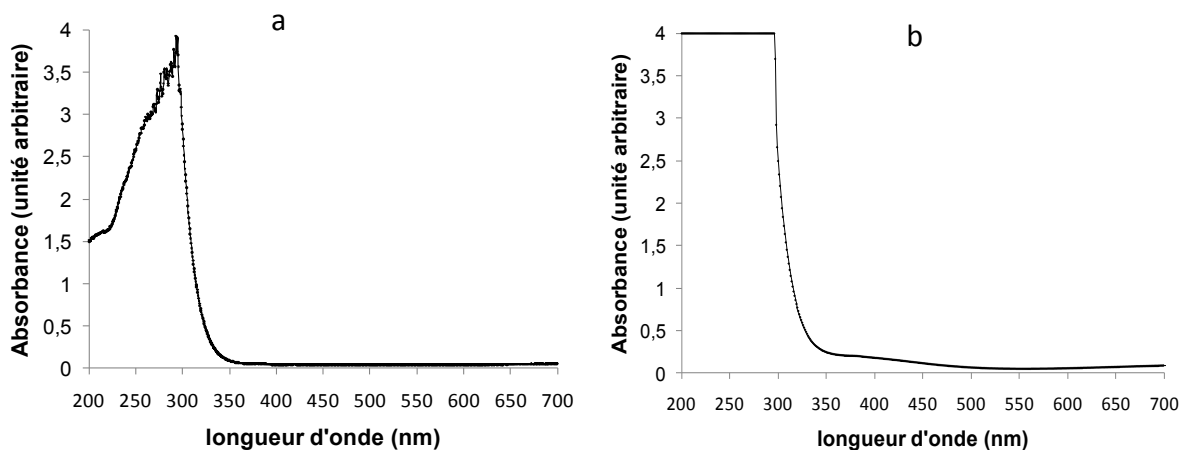


Figure 12: Spectres d'absorption des supports utilisés, (a) : verre ordinaire, (b): verre ITO

4. Techniques de fixation du dépôt de TiO₂

4.1. Dépôt des photocatalyseurs en suspension: méthode classique

Le dépôt classique des photocatalyseurs en suspension constitue la méthode la plus simple. Elle a été utilisée par certains auteurs pour la fixation du TiO₂ sur du verre ordinaire [12,56].

TiO₂ commercial (Degussa P25) sous forme de poudre est suspendu dans 100 mL d'eau déionisée avec une concentration de 4g.L⁻¹. Quelques gouttes d'acide nitrique (HNO₃) sont ajoutées jusqu'au pH 3 pour charger positivement les particules de TiO₂ et mieux disperser la suspension, le contre ion NO₃⁻ n'a pas un effet inhibiteur sur l'efficacité photocatalytique [56].

La suspension est introduite dans le sonificateur pendant 10 minutes afin d'empêcher les agglomérations. Le mélange ainsi préparé est déposé goutte à goutte par une pipette avec étalement par un outil plat sur les plaques de verre ordinaire pour couvrir toute la surface. Du papier adhésif a été utilisé pour empêcher le débordement, il est enlevé avant la calcination.

Le procédé est répété 3 fois pour obtenir à la fin un dépôt relativement homogène et dense à l'échelle macroscopique ayant une masse d'environ 45 mg correspondant à un taux de recouvrement de 0,2 mg.cm⁻² (+/- 0,05 mg.cm⁻²). Il a été démontré dans l'étude de Ould-Mame et al. [12] qu'au delà de ce taux de recouvrement la vitesse de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec TiO₂-P25 commercial supporté est presque constante.

Un séchage à l'air libre pendant 12 heures et une calcination au four à 475°C pendant 7 heures sont ensuite effectués selon un programme ayant deux paliers, le premier à 100°C et le deuxième à 475°C (Figure 13). Le ramollissement du verre ordinaire au delà de 475°C limite la calcination à cette température. Cette dernière a été adoptée dans cette étude pour le reste des photocatalyseurs couplés avec d'autres semi-conducteurs.

D'autres auteurs ont utilisé des températures du même ordre pour calciner des photocatalyseurs supportés comme pour le cas de Ould-Mame et al. [12] et Dorion et al. [56] qui ont calciné leurs plaques de verre ordinaire avec un dépôt de TiO₂-P25 à 400°C. Kwon et al. [7] à aussi utilisé la même température pour calciner des photocatalyseurs TiO₂-WO₃ supportés sur un substrat en pyrex. Enfin Rampaul et al. [40] ont utilisé 500°C comme température de calcination pour des plaques en verre à microscope enduit avec du gel de TiO₂-WO₃ obtenu par sol gel, ils affirment avoir pu décomposer les précurseurs utilisés qui sont le tetraisopropoxyde de titane (Ti(OC₃H₇)₄) et l'éthoxyde de tungstène (W(OC₂H₅)₅) et avoir obtenu des dépôts cristallins.

Il a été mis en évidence par Dorion [56] que la calcination augmente l'adhérence du TiO₂ sur le verre ordinaire. En effet, il y aurait une formation de liaisons chimiques lors de l'évapo

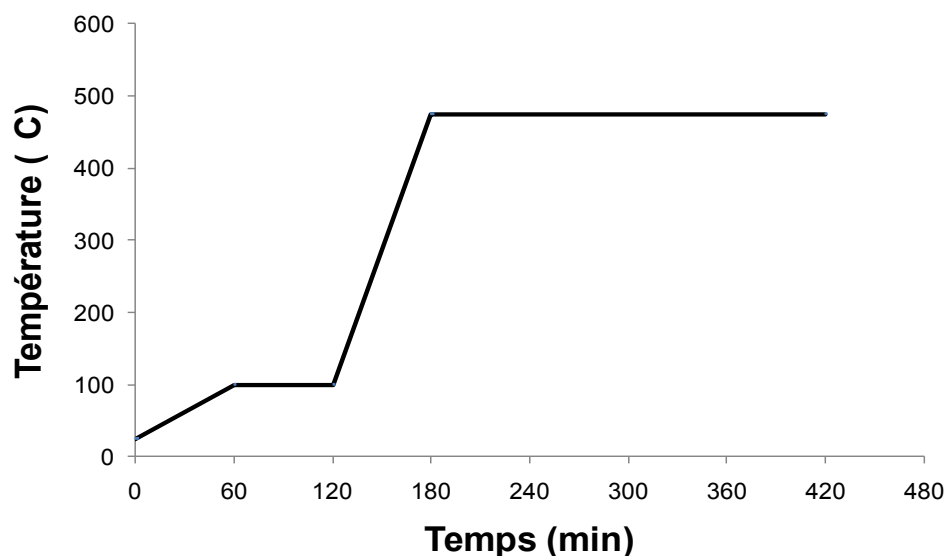


Figure 13: Profil de température pendant la calcination des plaques de verre

4.2. Dépôt des photocatalyseurs par spincoating

Cette méthode de dépôt permet d'obtenir un meilleur état de surface et une structure plus homogène. Elle s'applique généralement pour les gels ou les solutions visqueuses tel

que le gel du photocatalyseur obtenu par la méthode sol-gel ou la suspension de TiO_2 rendue visqueuse par l'ajout d'un agent viscosifiant.

Le principe de cette méthode consiste à fixer le substrat qui est une lame de verre sur un plateau mobile rotatif après l'avoir nettoyé, mettre des gouttes du gel ou de la solution visqueuse à étaler sur le substrat (environ 1 mL) et faire tourner le substrat sur son axe en rotation rapide selon un programme bien déterminé. Le surplus du gel est évacué par la force centrifuge vers l'extérieur et des couches minces et homogènes sont ainsi obtenues.

L'appareil utilisé est de marque «SPIN COATER». 4 plaquettes de 12 x 4 cm ont été utilisées au niveau du réacteur pour garder la même surface irradiée.

Deux programmes de fonctionnement de l'appareil ont été utilisés, le premier pour le pré étalement et le deuxième pour l'étalement (Figure 14).

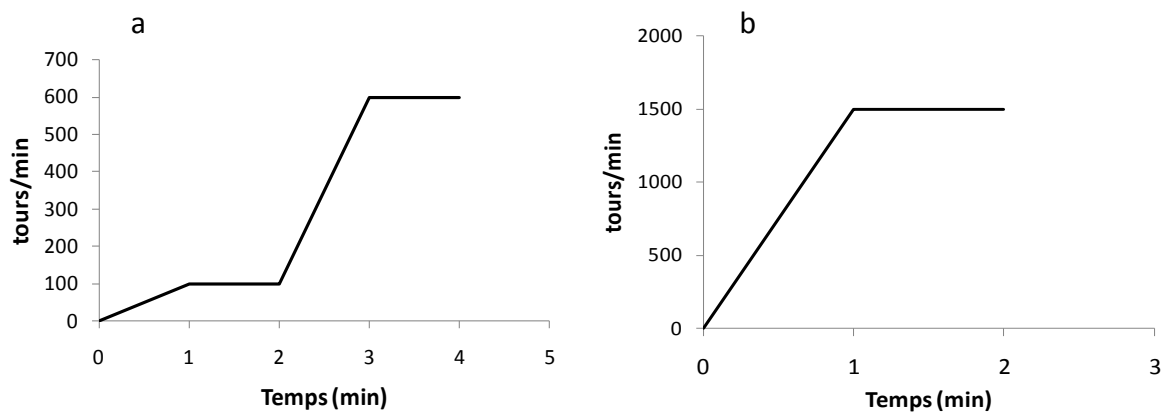


Figure 14 : Programmes de la machine de spincoating, a: pré étalement, b: étalement

4.3. Immobilisation de TiO_2 commercial par spincoating

Pour pouvoir utiliser la méthode de spincoating pour TiO_2 commercial en forme de poudre, un agent viscosifiant est ajouté. Il s'agit du monomère Hexanedial Diacrylate [$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$] commercialement appelé « HDDA ». Environ 10 mL de HDDA est mélangé avec 500 mg de TiO_2 pour obtenir une suspension visqueuses prête à être étalée sur le substrat par spincoating. Le HDDA sera éliminé suite à la calcination à 475°C .

5. Synthèse de TiO_2 par sol gel

La technique sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, elle est surtout utilisée pour la réalisation de revêtements et des couches minces.

Dans notre cas, la méthode sol gel est utilisée pour synthétiser les dépôts photocatalytiques de TiO_2 par hydrolyse et polycondensation du précurseur tétrachlorure de titane $[\text{TiCl}_4]$, constitué d'un atome central de titane. Un polymère inorganique est obtenu sous forme de gel ou de solution colloïdale, il est constitué d'un réseau d'atomes de titane reliés par des ponts oxygène. Une dernière étape de calcination permet d'obtenir le dioxyde de titane cristallin [56].

La réaction d'hydrolyse du TiCl_4 se passe en milieu alcoolique (l'éthanol absolu est utilisé comme solvant), elle est marquée par la libération de chlorure d'hydrogène.



6. Réactifs et produits (Précurseurs et polluants, catalyseurs)

Plusieurs types de produits chimiques ont été utilisés comme les précurseurs de TiO_2 et des semi-conducteurs à coupler avec TiO_2 .

Le dioxyde de titane TiO_2 a été utilisé dans cette étude sous sa forme commerciale (Degussa P25) et il a aussi été synthétisé à partir du précurseur: le tétrachlorure de titane $[\text{TiCl}_4]$ (98%, Fluka).

Le dopage de TiO_2 par WO_3 a été fait à partir des précurseurs suivants : l'acide tungstique $[\text{H}_2\text{WO}_4]$ (99%, Aldrich), le paratungstate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_{10} \text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (>99%, Riedel de Haën) et le tungstate de sodium $[\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (98%, Aldrich).

Pour le dopage de TiO_2 avec Fe_2O_3 , un seul précurseur a été utilisé: le nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sous sa forme hydratée: $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$.

Les polluants types utilisés pour la dégradation photocatalytique sont l'acide salicylique $[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]$ ($\geq 98\%$, Fluka) et le colorant diazoïque Amido Black $[\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2]$ ($\geq 98\%$, Aldrich). Ce dernier a un spectre d'absorbance avec un pic maximal à 619 nm (Figure 15), cette longueur d'onde a été utilisée pour suivre la cinétique de décoloration par spectroscopie UV-visible.

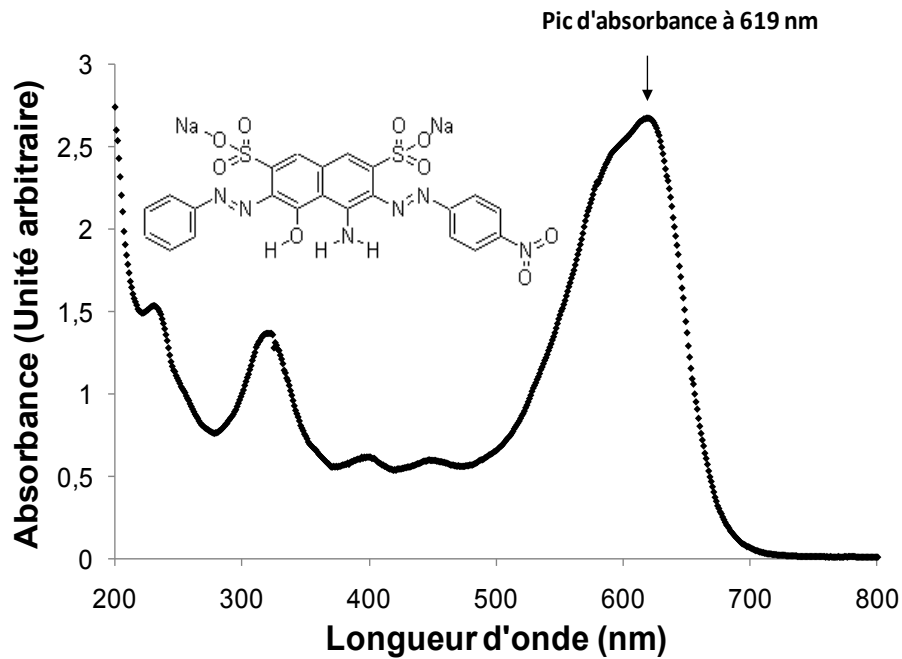


Figure 15 : Spectre UV-vis du colorant Amido Black ($C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$) à la concentration $C=50\text{mg.L}^{-1}$ (figure insérée : La formule développée plane du colorant Amido Black)

7. Différentes méthodes de couplages

Tous les types de produits chimiques ont été testés avec plusieurs combinaisons entre les précurseurs de TiO_2 et ceux des produits dopants, afin d'avoir une idée sur l'effet du changement des précurseurs sur les caractéristiques physiques des photocatalyseurs obtenus et leurs rendements photocatalytiques (Tableau 3).

Tableau 3 : Tableau récapitulatif de toutes les méthodes de couplage, les techniques de dépôt et les types de substrats utilisés

Elément de couplage	Méthode de couplage	Précurseur de TiO ₂	Précurseur de l'élément de couplage	Méthode de couplage	Technique de dépôt et substrat utilisé
WO ₃	Méthode 1 : TiO ₂ - WO ₃ (SG-1)	TiCl ₄	(NH ₄) ₁₀ H ₂ W ₁₂ O ₄₂ 4H ₂ O	Sol gel	Spincoating sur le verre ordinaire
	Méthode 2 : TiO ₂ - WO ₃ (IM-2)	P25-Degussa	H ₂ WO ₄	Imprégnation de TiO ₂ (en suspension dans l'eau)	Dépôt classique sur le verre ordinaire
	Méthode 3 : TiO ₂ - WO ₃ (MS-3)	P25-Degussa	(NH ₄) ₁₀ H ₂ W ₁₂ O ₄₂ 4H ₂ O	Mélange solide + viscosifiant	Agent viscosifiant + Spincoating sur le verre ordinaire
	Méthode 4 : TiO ₂ - WO ₃ (IM-4)	P25-Degussa	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	Imprégnation de TiO ₂ (en suspension dans l'éthanol)	Dépôt classique sur le verre ITO
Fe ₂ O ₃	Méthode 5 : TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ (IM-5)	P25-Degussa	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Imprégnation de TiO ₂ (en suspension dans l'eau)	Dépôt classique sur le verre ordinaire
	Méthode 6 : TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ (SG-6)	TiCl ₄	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sol gel	Spincoating sur le verre ordinaire

Avec :

SG : Sol gel

IM : Imprégnation

MS : Mélange solide

7.1. Méthode 1 : TiO₂ - WO₃ (SG-1)

C'est la méthode de préparation de TiO₂-WO₃ par sol gel à partir des précurseurs TiCl₄ (pour TiO₂) et le paratungstate d'ammonium (NH₄)₁₀ H₂ W₁₂ O₄₂ 4H₂O (pour WO₃).

La méthode de préparation adoptée est inspirée de celle de Yuan et al. [57] qui a utilisé TiCl₄ comme précurseur de TiO₂, lors de la préparation de films photocatalytiques de dioxyde de titane synthétisé par sol-gel et dopé avec des ions métalliques. Le précurseur de l'élément de couplage WO₃, sous forme de poudre, est introduit au début et avant la précipitation du gel de titane.

L'idée intéressante de cette méthode, c'est de préparer le précurseur de WO_3 et de le rendre disponible avant même la précipitation par sol gel du TiO_2 , dans le but d'améliorer le contact direct entre les particules des deux semi-conducteurs et de faciliter par conséquent le transfert de charges.

TiCl_4 ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) est introduit goutte à goutte dans 200 mL d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) sous une forte agitation pour dégager les vapeurs et la chaleur créées lors du contact des deux solutions, le mélange est ensuite dilué dans 300 ml d'eau. Le paratungstate d'ammonium (APT) est introduit au mélange TiCl_4 /éthanol/eau tout en respectant le pourcentage molaire voulu. Un exemple de calcul de la masse nécessaire de APT en fonction de celle de TiCl_4 est présenté dans le tableau 1 de l'annexe II.

Remarque : L'aspect très volatil de TiCl_4 ne permet pas d'ajuster un volume bien précis de ce dernier, une pesée avant et après du bécher d'éthanol destiné à le contenir permet de mesurer la masse exacte introduite de ce produit.

Une solution d'ammoniaque (NH_4OH) est ensuite introduite goutte à goutte afin de maintenir le pH à 8 et précipiter le gel d'acide de titane, l'ammoniaque sert aussi à dissoudre le paratungstate d'ammonium dans le mélange.

Le gel formé a une couleur blanche, il est rincé avec de l'eau pour éliminer les ions Cl^- puis séparé par décantation et centrifugation. Quelques gouttes d'une solution de peroxyde d'oxygène [H_2O_2] (30% massique) sont ensuite ajoutées, jusqu'à obtenir une solution jaunâtre et visqueuse après agitation. Cet agent oxydant sert à rendre le gel plus fluide et facile à étaler après quelques minutes de contact avec l'air.

L'étalement par spincoating est utilisé pour déposer la solution visqueuse sur le verre ordinaire en une seule couche (taux de remplissage = $0,2 (+/- 0,05) \text{ mg.cm}^{-2}$). Le dépôt est mis à l'air libre pour séchage pendant 1 heure, puis calciné à 475°C .

Différents pourcentages molaires de WO_3 par rapport à TiO_2 ont été réalisés, ils varient entre 0,5% et 5% molaires. Il est à noter que le taux de couplage a été étendu jusqu'à 5% car une amélioration continue du rendement photocatalytique a été observée à partir de 2% de WO_3 .

7.2. Méthode 2 : TiO_2 - WO_3 (IM-2)

C'est la méthode de préparation de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ par imprégnation humide du TiO_2 utilisé sous sa forme commerciale en poudre (P25-Degussa) par une solution d'acide tungstique (H_2WO_4) utilisé comme précurseur de WO_3 .

Cette méthode a été adoptée par les auteurs Kwon et al. [7] et Lin et al. [41] pour la préparation du système de photocatalyseur couplé $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$.

L'acide tungstique H_2WO_4 qui est commercialisé sous la forme de poudre est solubilisé dans une solution d'eau déionisée par quelques gouttes d'ammoniaque NH_4OH (10 environ), cette solution est ensuite ajoutée à la suspension $\text{TiO}_2\text{-eau}$ (4g.L^{-1}) tout en respectant les volumes nécessaires pour réaliser les différents pourcentages molaires de couplage en WO_3 .

Les photocatalyseurs en suspension sont déposés par la méthode classique sur le verre ordinaire. Le dépôt est réalisé en trois couches pour obtenir un recouvrement de toute la surface, le taux de remplissage final est de $0,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ ($\pm 0,05 \text{ mg.cm}^{-2}$). Une calcination à 475°C est entreprise après chaque couche.

Différents pourcentages molaires de WO_3 par rapport à TiO_2 ont été réalisés, à savoir 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 et 3% molaires.

7.3. Méthode 3 : TiO_2 - WO_3 (MS-3)

C'est la méthode de préparation de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ par mélange solide des poudres du TiO_2 , utilisé sous sa forme commerciale (P25-Degussa) et du paratungstate d'ammonium (APT) $(\text{NH}_4)_{10} \text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (précurseur WO_3).

Dans la méthode 3, TiO_2 et l'APT sont utilisés sous forme de poudre. Ils sont mélangés, en respectant les pourcentages molaires nécessaires, avec une solution visqueuse du monomère ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ commercialement nommé HDDA) utilisé comme agent viscosifiant. Le HDDA sera éliminé après la calcination.

L'étalement de la suspension visqueuse se fait par spincoating sur le verre ordinaire en une seule couche (taux de remplissage = $0,07$ ($\pm 0,02$) mg.cm^{-2}). Le dépôt est mis à l'air libre pour séchage pendant 1 heure et puis calciné à 475°C .

Différents pourcentages molaires de WO_3 par rapport à TiO_2 ont été réalisés, à savoir 0,5, 1, 1,5, 2, et 2,5% molaires.

7.4. Méthode 4 : TiO_2 - WO_3 (IM-4)

Le substrat utilisé dans cette méthode est le verre conducteur ITO pour pouvoir faire une caractérisation électrochimique des dépôts $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$. TiO_2 (P25-Degussa) est utilisé avec le tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (précurseur du WO_3).

Une suspension de TiO_2 (P25-Degussa) dans l'éthanol absolu est mise sous agitation puis le tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui est soluble dans l'eau et dans l'éthanol, est introduit en respectant le pourcentage molaire voulu.

L'éthanol absolu a été utilisé car la surface d'ITO est très hydrophobe et la suspension avec l'eau ne peut pas être étalée.

Les photocatalyseurs en suspension sont déposés par la méthode classique sur le verre ITO en une seule couche. Le dépôt a une masse entre 35 et 38 mg et couvre toute la surface avec un taux de remplissage de $0,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les plaques de verre ITO sont mises au four pour une calcination à 475°C .

Différents pourcentages molaires de WO_3 par rapport à TiO_2 ont été réalisés, à savoir 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5% molaires.

7.5. Méthode 5 : TiO_2 - Fe_2O_3 (IM-5)

La méthode de couplage utilisée pour préparer les dépôts $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5) est basée sur l'imprégnation humide du TiO_2 (P25-Degussa) par une solution de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, utilisé comme précurseur de Fe_2O_3 .

Les photocatalyseurs en suspension sont déposés par la méthode classique sur le verre ordinaire. Le dépôt est réalisé en trois couches pour obtenir un recouvrement de toute la surface, le taux de remplissage final est de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\pm 0,05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les plaques de verre sont calcinées à 475°C après chaque couche.

Différents pourcentages molaires de Fe_2O_3 par rapport à TiO_2 ont été réalisés, à savoir 0,5, 1, 1,5, 2, et 2,5% molaires.

7.6. Méthode 6: TiO_2 - Fe_2O_3 (SG-6)

La méthode de préparation des dépôts $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SG-6) est presque similaire à la Méthode 1 : TiO_2 - WO_3 (SG-1) qui est inspirée de celle de Yuan et al. [57]. Les précurseurs utilisés sont le TiCl_4 (pour TiO_2) et le nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pour Fe_2O_3).

L'étalement par spincoating est utilisé pour déposer en une seule couche les solutions visqueuses préparées de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SG-6) avec différents pourcentages molaires de Fe_2O_3

(1, 1,5, 2, et 3% molaires). Le taux de remplissage des plaques de verre est de $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$ ($\pm 0,05 \text{ mg.cm}^{-2}$). Une calcination à 475°C est effectuée pour chaque dépôt.

8. Réacteurs et Lampes

Deux types de réacteurs photocatalytiques ont été utilisés, le premier est un réacteur à recirculation le deuxième est un réacteur électrochimique.

8.1. Réacteur à recirculation

Il s'agit d'un réacteur fermé avec une circulation continue en circuit fermé de la solution aqueuse du polluant assurée par une pompe péristaltique. Un volume de 250 mL est traité et des prélèvements au cours du temps d'environ 0,5 mL sont effectués. Le schéma expérimental du réacteur à recirculation est représenté dans la figure 16.

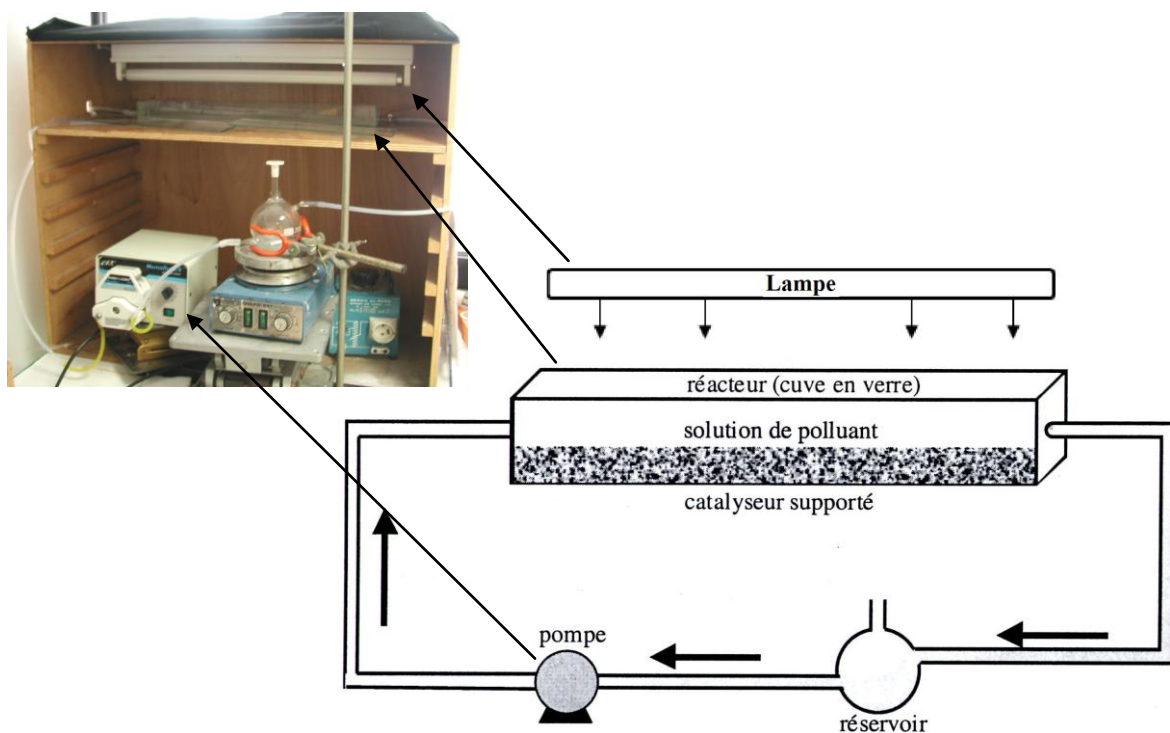


Figure 16 : Schéma expérimental du Réacteur à recirculation, figure insérée : photographie du réacteur

8.1.1. Lampe UV

La lampe UV utilisée est de marque Philips et de type TLD 18W/08, ayant une puissance électrique de 18 Watt, une puissance lumineuse de 3 Watt et émettant une lumière entre 350 nm et 390 nm avec un maximum à 365 nm (Figure 17). La lampe a une forme de tube avec une longueur de 60 cm et un diamètre de 2 cm.

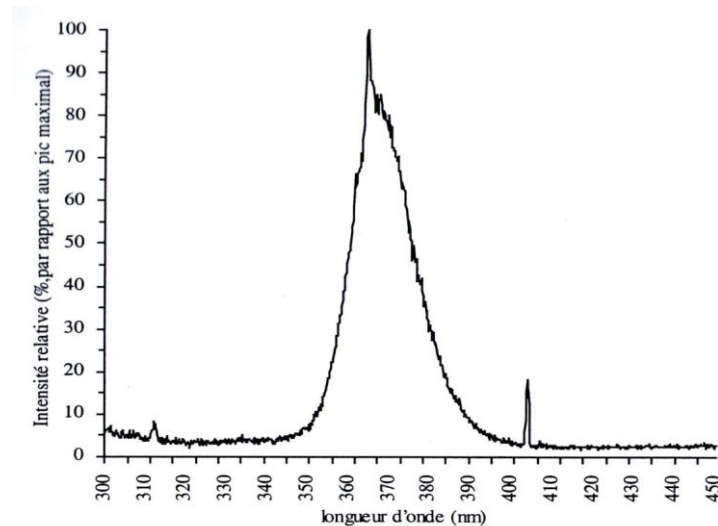


Figure 17: Spectre d'émission de la lampe à lumière UV (Philips-TLD 18W/08)

L'intensité lumineuse a été mesurée pendant le temps d'utilisation de la lampe UV et dans les mêmes conditions d'irradiation de la plaque du photocatalyseur supporté, c'est-à-dire à une distance d'environ 8 cm de la lampe. Un radiomètre de type VLX 365 (Vilber LOURMAT) mesurant à une longueur d'onde de 365 nm a été utilisé.

La moyenne de l'intensité lumineuse trouvée est de $0,283 \text{ mW.cm}^{-2}$ correspondant à $2,83 \text{ W.m}^{-2}$ (Figure 18). Une rapide stabilisation de la puissance lumineuse est observée dès les dix premières minutes d'illumination, elle reste constante au cours du temps avec une très faible diminution à la fin du test de photocatalyse. La perte de l'intensité de la lampe UV est de 6% après 5 heures d'utilisation, on peut estimer qu'elle est négligeable.

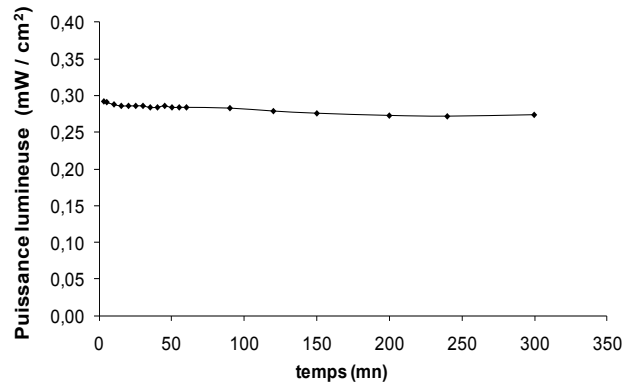


Figure 18: Évolution de l'intensité lumineuse de la lampe UV au cours du temps d'utilisation à la longueur d'onde de 365 nm

A titre indicatif, des intensités lumineuses plus importantes ont été utilisées par d'autres auteurs ; Tryba et al. [34] ont utilisé six lampes UV émettant 154 W.m^{-2} pour un volume traité de 500 mL et pour la dégradation d'un colorant textile azoïque « Acid Red (AR) » par le système TiO_2/WO_3 .

8.1.2. Lampe émettant au visible

La lampe émettant au visible utilisée est de marque OSRAM et de type L 18W/640 (Cool white, b438), de mêmes dimensions que la lampe UV, ayant une puissance électrique de 18 Watt et émettant une lumière dans la région du visible entre 400 nm et 600 nm avec un maximum représentant un palier entre 460 nm et 480 nm (Figure 19). L'intensité lumineuse a été mesurée à 365 nm et une faible émission ayant une valeur moyenne de $0,13 \text{ W.m}^{-2}$ est détectée.

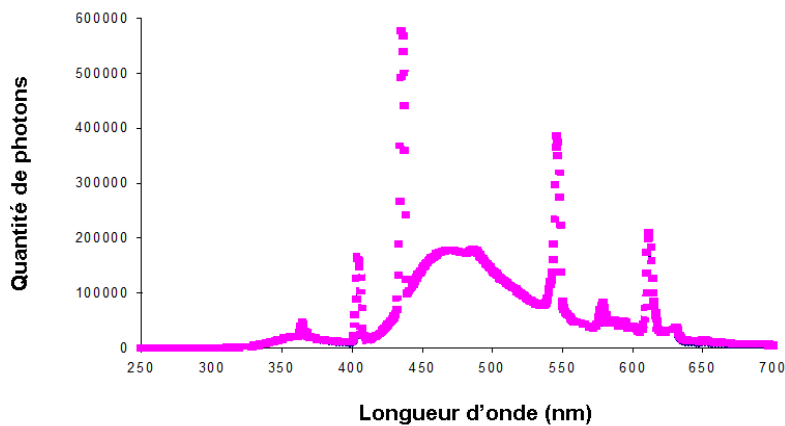


Figure 19: Spectre d'émission de la lampe de lumière visible (OSRAM - L 18W/640) mesuré au centre de la lampe

8.2. Réacteur électrochimique

Le deuxième réacteur est destiné à la caractérisation électrochimique des photocatalyseurs. Il s'agit d'une cuvette cubique (5cm x 5cm x 5cm) en quartz ouverte en haut contenant la solution aqueuse du colorant sous agitation. Le volume total à traiter est de 100 ml (Figure 20).

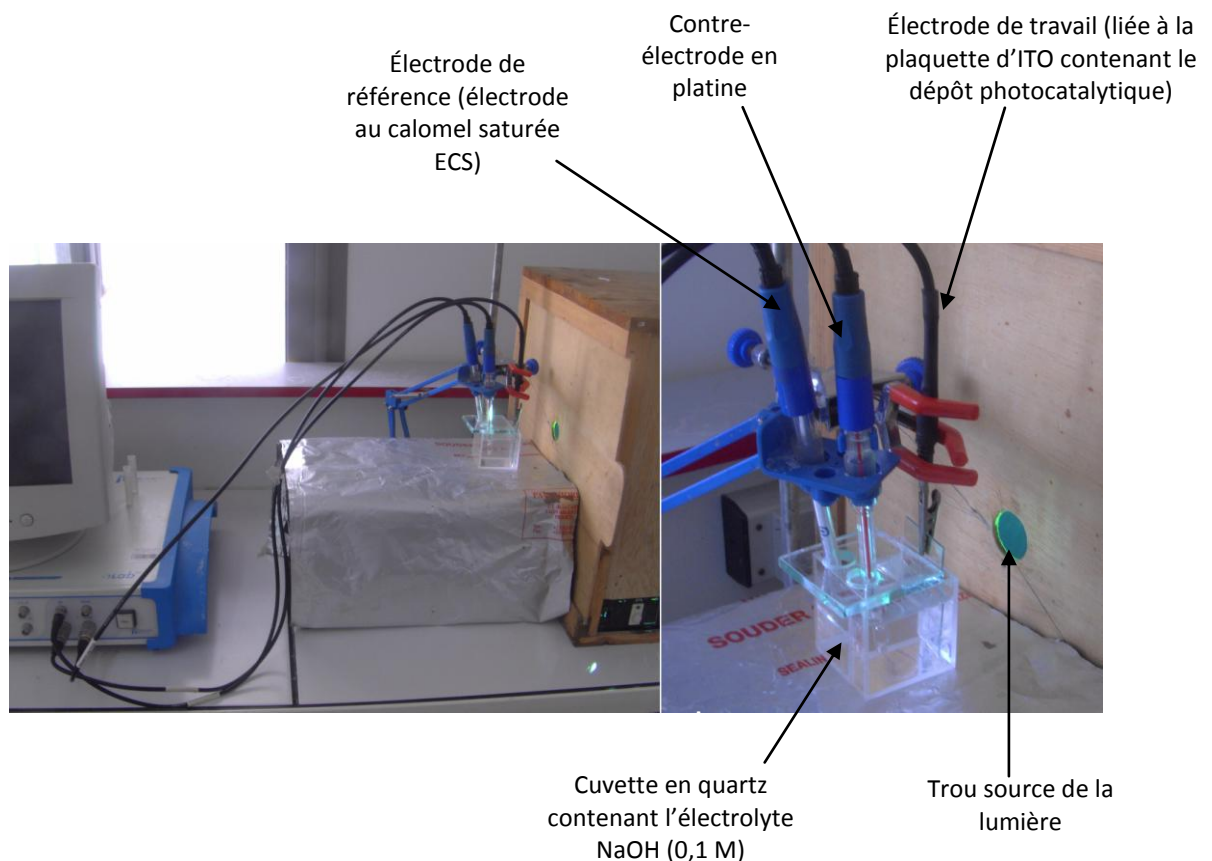


Figure 20: Photographie du dispositif expérimental pour la caractérisation électrochimique des dépôts photocatalytiques, a: cellule électrochimique couplée au potentiostat-galvanostat (PGZ 301), b: vue détaillée de la cellule électrochimique

Le réacteur est équipé d'une lampe UV de marque « Cathodeon » et de type HPK-125 W émettant à des longueurs d'onde $\lambda > 254$ nm, le spectre d'émission est représenté sur la figure 21.

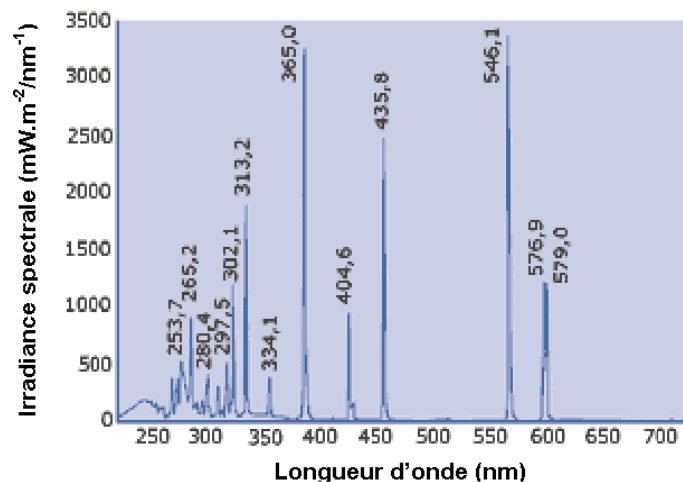


Figure 21: Spectre d'émission de la lampe Cathodeon HPK-125 W

8.2.1. Essais de caractérisation électrochimique

Le même réacteur a servi à la caractérisation électrochimique des dépôts photocatalytiques préparés sur le substrat ITO.

La cellule électrochimique est couplée à l'appareil potentiostat-galvanostat de type PGZ 301, équipé du logiciel Voltmaster 4 (Figure 20). Elle est formée par une électrode de travail qui est liée à la plaquette d'ITO contenant les dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ à caractériser (la surface recouverte est de 16 cm^2), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une contre-électrode en platine. Tout l'ensemble est plongé dans le réacteur en quartz contenant l'électrolyte (NaOH , $0,1 \text{ M}$).

8.2.2. Mesures d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées dans le réacteur électrochimique, avec une amplitude de perturbation fixée à 10 mV .

Les diagrammes d'impédance correspondants aux films photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ et sous l'irradiation UV, ont été enregistrés en couvrant un intervalle de fréquence de $10^5\text{-}10^{-2} \text{ Hz}$.

8.2.3. Tests de photocatalyse

Pour la photodégradation de la solution du colorant Amido Black de concentration initiale 50 mg.L^{-1} , les mêmes dépôts $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ utilisés pour la caractérisation électrochimique et le même réacteur électrochimique ont servi aux tests de photocatalyse.

La solution du colorant est laissée dans l'obscurité et sous agitation avec les dépôts photocatalytiques sur le verre ITO immergé et cela pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Puis la lampe est allumée et des prélèvements au cours du temps d'irradiation sont effectués jusqu'à cinq heures.

Le pic maximal du spectre d'absorption du colorant étant à 619 nm, l'absorbance mesurée à cette longueur d'onde est considérée pour tracer la courbe d'étalonnage concentration = f (Absorbance), elle est représentée dans la figure 2 de l'annexe II. La concentration du colorant a été estimée à partir de l'absorbance. Toutefois, pour les essais de dégradation photocatalytique, une interférence avec les intermédiaires formés est possible.

9. Méthodes d'analyses : UV-Visible, Sphère intégratrice, HPLC, RX, MEB

Les photocatalyseurs supportés ont été caractérisés par des méthodes analytiques qui permettent d'étudier la phase cristallographique de TiO₂, sa texture, sa morphologie, sa dispersion sur le support, et de mesurer la lumière absorbée, ainsi que par des tests photocatalytiques qui permettent d'évaluer son activité. On pourra ainsi corréler l'efficacité photocatalytique au mode de préparation et aux propriétés physiques.

9.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse basée sur la mesure de la densité optique (absorbance) d'un milieu solide ou liquide à différentes longueurs d'ondes. Un spectre d'absorption représente les variations de la densité optique en fonction des longueurs d'onde.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse l'échantillon à analyser, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer-Lambert appliquée pour les solutions aqueuses, la densité optique DO_λ est fonction de la concentration (C) de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ_λ) et de la longueur du trajet optique (l) [5].

$$DO_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

Avec I / I_0 = la transmittance

Il est à noter que la densité optique DO_λ , qui est une appellation équivalente à l'absorbance A , est une grandeur physique sans unité.

Dans cette étude, la spectrophotométrie a été utilisée de deux façons dans le but de mesurer:

- l'absorbance des films de photocatalyseurs supportés sur les substrats (verre ordinaire et ITO).
- l'absorbance du colorant Amido Black.

Les mesures de spectrophotométrie UV- visible dans le premier cas ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-3600 équipé d'une sphère intégratrice de type LISR-2100 et de diamètre 150 mm. Cette machine est adaptée à la mesure de la transmission, la réflexion et l'absorbance des photocatalyseurs supportés et sous forme solide.

Pour le deuxième cas, la variation de la concentration du colorant à photodégrader est suivie par un spectrophotomètre de type Thermo Spectronic (UV1; 100-240 V) adapté à la mesure de l'absorbance des solutions aqueuses dans des cuvettes en quartz.

9.1.1. Corrections de l'absorbance

Pour les spectres des films photocatalytiques déposés sur le substrat en verre, des corrections ont été nécessaires tenant compte de l'absorbance du verre, le principe de ces corrections est le suivant :

$$A_{\text{dépôt}} = \log(I_0/I_1) = \log(I_0) - \log(I_1) \quad (\text{voir figure 22})$$

$$A_{\text{verre}} = \log(I_1/I_2) = \log(I_1) - \log(I_2)$$

$$A_{\text{ensemble verre + dépôt}} = \log(I_0/I_2) = \log(I_0) - \log(I_2) = \underbrace{\log(I_0) - \log(I_1)}_{A_{\text{dépôt}}} + \underbrace{\log(I_1) - \log(I_2)}_{A_{\text{verre}}}$$

$$\text{La correction sera donc: } A_{\text{dépôt}} = \underbrace{A_{\text{ensemble verre + dépôt}}}_{A_{\text{mesurée}}} - A_{\text{verre}}$$

Un exemple explicatif de cette correction effectuée est représenté dans la figure 1 de l'annexe II.

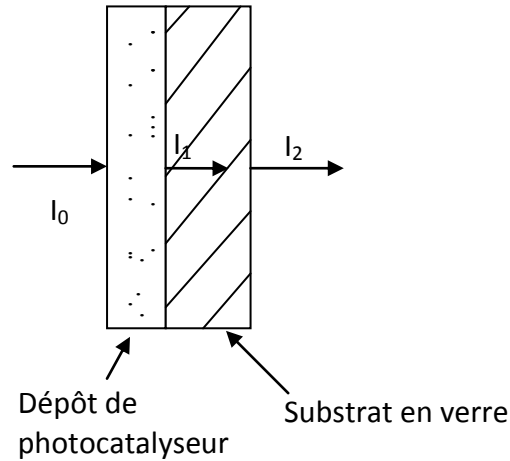


Figure 22 : Absorbance des photocatalyseurs déposés sur un substrat en verre

9.1.2. Méthode de détermination de E_g

Afin de pouvoir déterminer la valeur moyenne du gap d'énergie (E_g) pour chaque cas de couplage, l'expression de Tauc's pour une transition optique directe a été utilisée [10,40, 58-60] :

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

Avec

α : coefficient d'absorption

h : constante de Planc

K : constante dépendant du matériau

ν : fréquence de la lumière ($\nu = \frac{c}{\lambda}$), (c : célérité de la lumière, λ : longueur d'onde)

En tenant compte de cette expression qui donne le coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie d'excitation incidente ($h\nu$), et en assumant la proportionnalité entre l'absorbance A et le coefficient d'absorption (α) [60], les courbes de $(A.h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'excitation exprimée en électronvolt ont été tracées et la partie linéaire de ces courbes a été extrapolée jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses. Cette dernière donne la valeur du gap optique E_g .

Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs [10,40, 58-60] qui ont pu trouver des parties linéaires dans les courbes utilisées et avoir des valeurs pertinentes du gap E_g .

Les valeurs E_g mesurées dans ce travail sont approximatives et peuvent dans certains cas ne pas être déterminées à cause de la non et/ou la courte linéarité dans les courbes qui rend l'extrapolation difficile.

9.2. Sphère intégratrice

La spectroscopie classique ne permet de faire que des mesures en transmission directe. Afin de pouvoir déduire la réelle fraction de lumière absorbée par les échantillons de photocatalyseurs supportés, les fractions de lumières transmise et réfléchi doivent être mesurées [56].

La réflexion est un paramètre non négligeable et important à mesurer car les photocatalyseurs ont généralement une couleur blanche ou claire réfléchissante et présentent des surfaces rugueuses susceptibles de réfléchir la lumière incidente d'une façon anarchique et accentuée.

Le dispositif de la sphère intégratrice de type LISR-2100 et de diamètre 150 mm a été utilisé pour les mesures de réflexion et de transmission. Il a été couplé à la même machine de spectrophotométrie de type Shimadzu UV-3600 utilisée pour la mesure de l'absorbance.

9.2.1. Principe de la sphère intégratrice

La sphère intégratrice est une sphère creuse revêtue intérieurement d'un enduit diffusant blanc et parfaitement réfléchissant qui est le sulfate de baryum $BaSO_4$, elle peut être intégrée à la machine de spectrophotométrie. Suivant la position de l'échantillon nous pouvons mesurer la fraction de la lumière réfléchi ou transmise pour en déduire la lumière absorbée par le film photocatalytique (Figure 23). Toute la sphère sert à collecter l'ensemble des rayons réfléchis ou transmis pour les mesurer par la suite par un détecteur couplé à cette dernière.

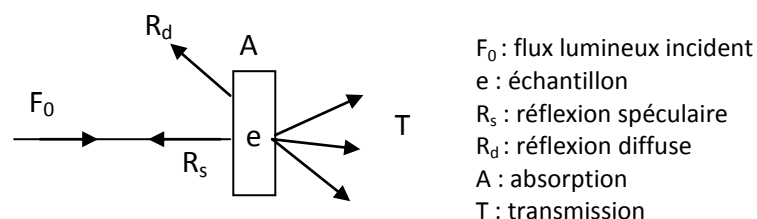


Figure 23: Schéma descriptif de l'ensemble du rayonnement réfléchi, absorbé et transmis

9.2.2. Principe de mesures

Les fractions du flux lumineux transmitté T et réfléchi R sont mesurés en prenant référence un échantillon parfaitement réfléchissant. La fraction du flux absorbé par l'échantillon est déterminée par la différence:

$$A = 1 - (R + T) \quad [61]$$

Il est à signaler que l'échantillon a été placé lors de la mesure de la réflexion de façon à ce que le flux incident traverse le dépôt de TiO_2 avant le support, ceci nous permet de ne pas prendre en compte la réflexion du support. La même disposition est adoptée dans la mesure de la transmission (voir figures 24-a et 24-b). La réflexion spéculaire ne pouvant pas être mesurée car elle coïncide avec la source de lumière incidente, une mesure de la réflexion avec une inclinaison de 8° de l'échantillon peut être envisagée, mais cette partie de la réflexion n'est pas prise en considération dans cette étude car elle est considérée négligeable par rapport à l'ensemble des rayons réfléchis.

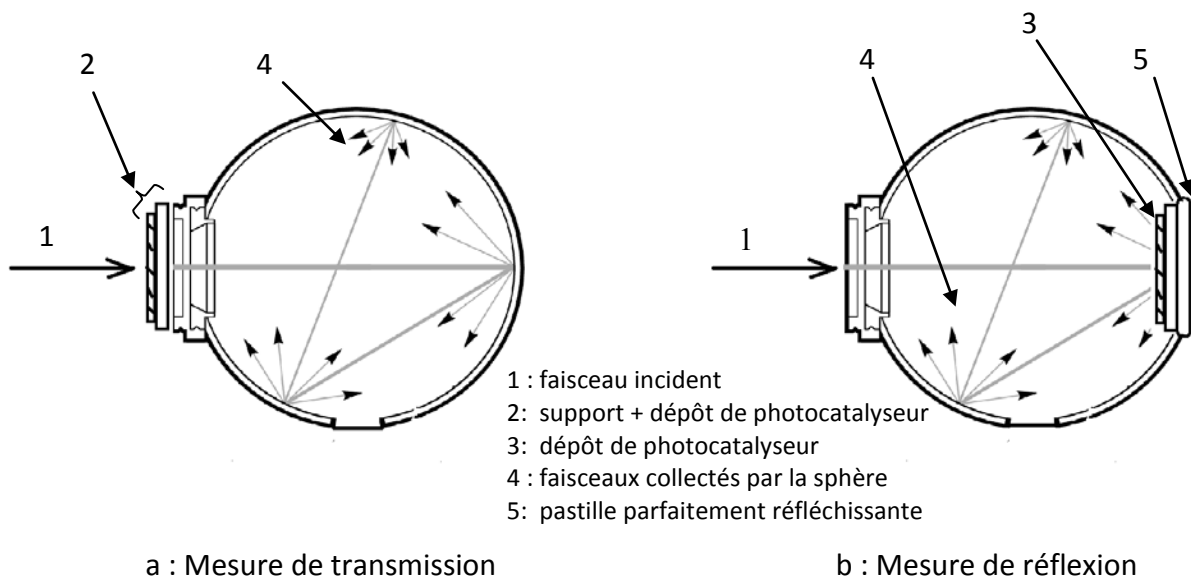


Figure 24 : Principe de mesures de la sphère intégratrice

9.2.3. Corrections de la réflexion

La mesure de la réflexion par la sphère intégratrice a été faite en plaçant l'échantillon de verre ordinaire au fond de la sphère puis la pastille de sulfate de baryum parfaitement réfléchissante derrière (voir figure 24), la réflexion mesurée est erronée, elle contient la fraction de réflexion réelle ajoutée à la fraction transmise qui a subi elle-même une

réflexion par la pastille du fond. Des corrections ont donc été nécessaires pour le verre ordinaire ainsi que pour le reste des photocatalyseurs préparés:

$$R_{\text{réelle}} = R_{\text{mesurée}} - (T_{\text{mesurée}})^2$$

Cette correction reste toutefois approximative, la transmission à travers l'ensemble dépôt-verre peut changer d'un sens à un autre.

9.2.4. Corrections de la transmission

Les spectres de transmission mesurés de l'ensemble dépôt photocatalytiques- verre contiennent la transmission réelle du dépôt seul ajoutée à celle du verre. La transmission réelle du dépôt est déduite alors de l'égalité suivante :

$$T_{\text{dépôt}} = T_{\text{mesurée}} / T_{\text{verre}}$$

9.3. Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance a été développée en 1968 [5,62]. Son principe repose sur la séparation des solutés en phase liquide lors de leur passage dans une colonne contenant la phase stationnaire. La phase mobile constitue le vecteur qui transporte les solutés. Il existe plusieurs modes d'HPLC parmi lesquels on peut citer [5]:

- La chromatographie d'exclusion : séparation en fonction de la taille, applicable généralement aux grosses molécules.
- La chromatographie d'adsorption : séparation des espèces apolaires. Les analytes sont en compétition avec la phase mobile pour s'adsorber sur un solide.
- La chromatographie par échange d'ions : séparation des composés ioniques (phase stationnaire constituée d'une résine échangeuse d'ions).
- La chromatographie de partage : séparation des espèces non ioniques et polaires par une phase stationnaire qui peut être liquide ou solide (billes de silice greffées). Grâce à la stabilité des billes de silice greffée, la chromatographie liquide-phase greffée est la plus utilisée. La phase mobile, dite éluant, est constituée d'un solvant ou d'un mélange de solvants de grande pureté. Les molécules sont à la fois retenues par la phase stationnaire et éluées par la phase mobile.

Deux modes d'utilisation en HPLC liquide-phase greffée peuvent être distingués selon la nature chimique de la silice :

- HPLC en phase directe si la silice est greffée avec des groupements polaires (CN, NH₂...).

- HPLC en phase inverse si la silice est constituée de longues chaînes alkyles de type C8 ou C18 [5].

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'HPLC en phase inverse afin de suivre l'évolution de la concentration de l'acide salicylique. Les conditions d'analyses par HPLC sont les suivantes :

- colonne de type Lichosorb, précédée d'une pré-colonne afin d'arrêter les éventuelles particules de TiO_2 .

- éluant de 70% de méthanol et 30% d'eau déminéralisée (% volumique), acidifié par l'acide orthophosphorique (2,5 ml de H_3PO_4 pour 1 litre d'éluant).

- Vitesse d'élution : $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ assurée par un système de pompage isocratique (SP8810, la rétention de l'acide salicylique est dans ces conditions d'environ 5 minutes.

-détecteur : spectrophotomètre (Shimadu SPD-6A) réglé a la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale de l'acide salicylique (295 nm).

- ordinateur équipé d'un logiciel Boréal qui permet de tracer le signal d'absorption du polluant et de calculer son aire.

- volume des prélèvements : 20 μl injecté dans une boucle de 10 μl , le volume total des prélèvements est d'environ 260 μl soit 0,1 % du volume initial traité de l'acide salicylique.

Une droite d'étalonnage est déterminée dans la gamme de concentration utilisée lors de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique (entre 1 et 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), elle est présentée dans figure 3 de l'annexe II.

9.4. Analyse par diffraction des rayons X

L'identification de la forme allotropique des photocatalyseurs est réalisée par la technique d'analyse par diffraction X. L'appareil utilisé est de marque Philips de type PAN analytical (équipé du logiciel X Pert PRO-MPD). Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline (réduite en général sous forme de poudre). Les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement

constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [5].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [5]:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

avec

d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n = ordre de réflexion (nombre entier).

λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

9.5. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique permet l'observation de la structure des cristaux des photocatalyseurs utilisés et de la taille des cristaux et des agglomérations.

Les échantillons de TiO₂ sont faiblement conducteurs du courant, par conséquent il y a une accumulation de charges sur leur surface lorsque le faisceau d'électrons les bombarde, ce qui affecte la détection des électrons secondaires. Le mode environnement est alors généralement adopté pour ces types d'échantillons, il consiste à envoyer un gaz qui neutralise ces charges. Le principe de la MEB est d'exciter l'objet à étudier en focalisant un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacé ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage.

L'appareil utilisé pour l'imagerie MEB est un Jeol T330 piloté par le logiciel Spirit et équipé d'un système RX Synergy, ce dernier permet une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray).

Un deuxième type de MEB a été utilisé pour quelques échantillons de marque Philips de type Quanta 200 qui fonctionne en mode environnemental.

CHAPITRE III: Etude de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ préparés par différentes méthodes

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication en 2011 au journal « Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry » :

M. Ismail, L. Bouselmi, O. Zahraa, Photocatalytic behavior of WO_3 -loaded TiO_2 systems in the oxidation of salicylic acid, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 222, 2011, 314-322.

(Voir l'annexe V)

1. Introduction

Dans ce chapitre, l'élément de couplage avec TiO_2 est WO_3 . Plusieurs méthodes de préparation ont été adoptées : sol gel, imprégnation humide et mélange en phase solide. Aussi différents substrats ont été testés pour les dépôts : verre ordinaire et verre conducteur (ITO). Ce dernier a été utilisé afin de faire une caractérisation électrochimique.

Une caractérisation optique, structurale et électrochimique a été faite afin de voir l'effet de l'introduction de l'élément de couplage. Une étude comparative des performances photocatalytiques sous illumination UV et visible a ensuite été faite pour les dépôts préparés par les différentes méthodes.

2. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par sol gel : méthode 1 : TiO_2 - WO_3 (SG-1)

La méthode de synthèse par sol-gel (méthode 1) a été adoptée pour la préparation des photocatalyseurs couplés TiO_2 - WO_3 supportés sur du verre ordinaire. TiCl_4 a été utilisé comme précurseur de TiO_2 et le paratungstate d'ammonium $((\text{NH}_4)_{10} \text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ comme précurseur de WO_3 .

L'effet de cette méthode de synthèse sur les caractéristiques et les activités photocatalytiques a été étudié. L'introduction du précurseur de WO_3 avant l'étape de polymérisation du gel de titane, pourrait être bénéfique pour le contact entre les particules des deux semi-conducteurs et amener à l'effet positif souhaité du couplage.

2.1. Aspect visuel

Les films photocatalytiques TiO_2 - WO_3 (SG-1) présentent un aspect visuel uniforme et une homogénéité dans l'épaisseur de la couche, avec des franges convergentes vers le centre formées par la rotation des plaquettes autour de leurs axes lors de l'étalement par spincoating (voir figure 1 Annexe III).

La couleur blanche est dominante dans tous les échantillons ce qui montre à priori la formation des cristaux de TiO_2 , aucune différence de couleur n'a été observée entre les photocatalyseurs couplés et non couplés.

Les photocatalyseurs couvrent visuellement la totalité de la surface traitée en verre ordinaire. L'adhésion n'est pas excellente, le film est facilement détérioré après un grattage très doux.

2.2. Propriétés optiques

2.2.1. Mesures de l'absorbance

Les spectres d'absorbances corrigés des films photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1) sont représentés dans la figure 25. Ils présentent des valeurs très faibles de l'absorbance qui varie relativement peu d'un dépôt à l'autre.

La valeur de l'absorbance étant étroitement liée à l'épaisseur de la zone traversée par le rayon incident du spectrophotomètre, les valeurs similaires obtenues montrent que les films ont des épaisseurs plus au moins égales et faibles, d'où l'intérêt de la méthode spincoating pour l'obtention de couches minces et reproductibles.

L'effet du couplage est par ailleurs difficilement observé et la limite d'absorbance n'est pas claire. Une faible absorbance est détectée pour tous les dépôts, elle est entre 320 nm et 380 nm et suivie par une transmission presque totale. C'est l'absorbance caractéristique du TiO_2 qui montre à priori la formation de cristaux de TiO_2 par la méthode sol-gel à partir de TiCl_4 .

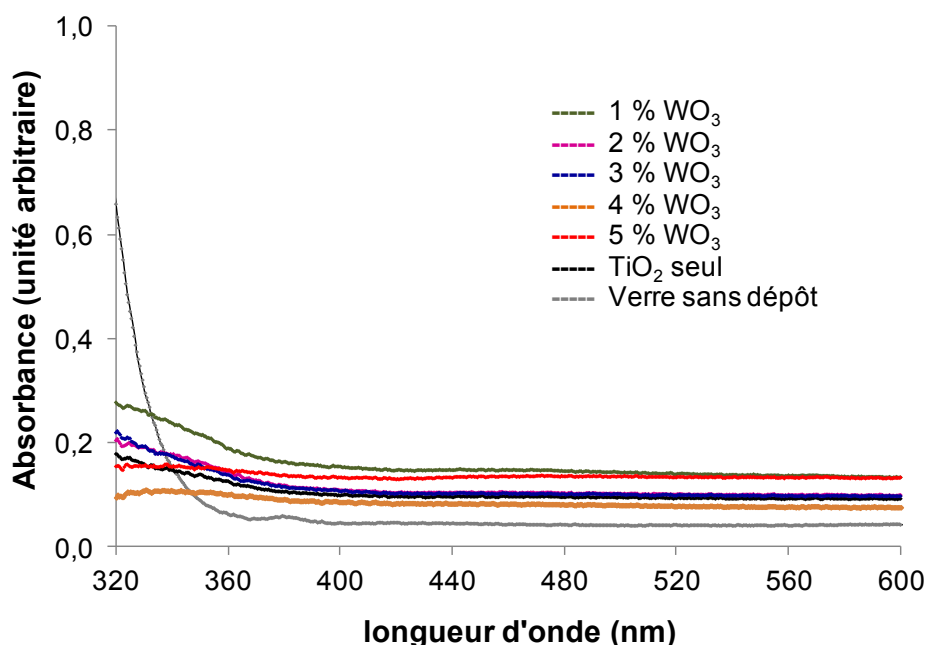


Figure 25: Superposition des spectres d'absorbance corrigés des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1)

Le gap d'énergie correspondant à chaque pourcentage de couplage a été déterminé selon la méthode de Tauc's précédemment décrite dans le chapitre II, les courbes correspondantes sont illustrées dans la figure 2 de l'annexe III.

La figure 26 décrit l'évolution des valeurs mesurées du gap en fonction du pourcentage molaire de dopage en WO_3 . Le gap mesuré de TiO_2 non dopé (2,8 eV) est inférieur à la valeur généralement citée dans la littérature (entre 3,12 et 3,2eV) [10, 39, 41]. TiO_2 préparé par sol gel à partir de TiCl_4 aurait des propriétés optiques légèrement différentes à celles de TiO_2 commercial P25.

Le couplage avec WO_3 n'influe pas sur les valeurs du gap jusqu'au pourcentage molaire de 3%, à partir duquel, une diminution considérable du gap est observée pour atteindre 2,3 eV pour 4% et 5% de WO_3 . Cette diminution de E_g permet l'absorption de plus de longueurs d'ondes du visible et pourrait favoriser par conséquent la photodégradation sous une lumière visible.

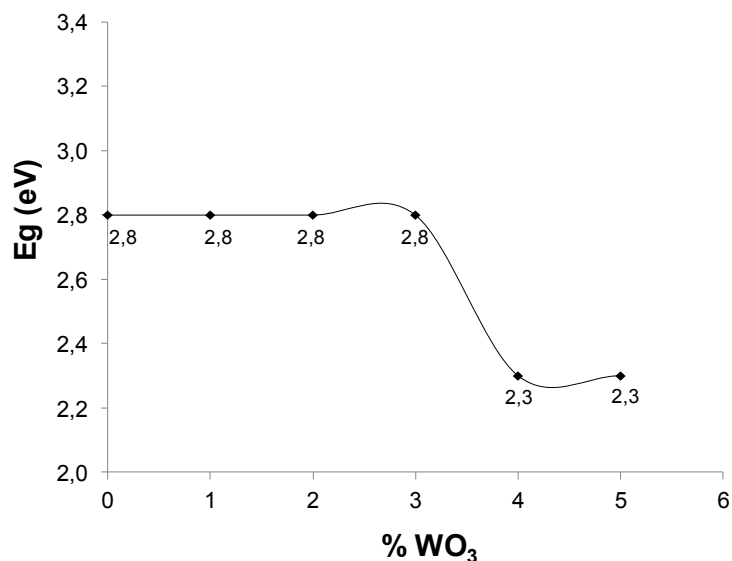


Figure 26: Evolution du gap mesuré en fonction du pourcentage molaire en WO_3 (dépôts photocatalytiques TiO_2 - WO_3 (SG-1))

2.2.2. Mesures de l'absorption réelle

2.2.2.1. Verre ordinaire sans dépôt

Les spectres des fractions de lumière réfléchie, transmise et absorbée par le verre ordinaire sont représentés dans la figure 27.

La réflexion diffuse du verre ordinaire est de 50% du flux lumineux incident aux alentours de 300 nm, elle décroît à partir de cette longueur d'onde pour atteindre une valeur

négligeable à partir de 350 nm, représentant un palier d'environ 10% du flux lumineux incident.

Par ailleurs, le verre ordinaire transmet de façon constante 90% du flux lumineux incident au dessus de 350 nm, la transmission décroît considérablement en dessous de cette longueur d'onde.

L'absorption réelle du flux lumineux est déduite alors de la réflexion et la transmission du verre : $A=1-R-T$, elle est de 50% du flux lumineux incident à 300 nm et décroît après cette longueur d'onde pour atteindre la valeur nulle à partir de 350 nm.

Ce résultat est en concordance avec les mesures de l'absorbance du verre ordinaire faites par le spectrophotomètre (Figure 12), les mesures de l'absorption par la sphère intégratrice sont plus pertinentes car les phénomènes de réflexion qui ne sont pas négligeables sont pris en compte.

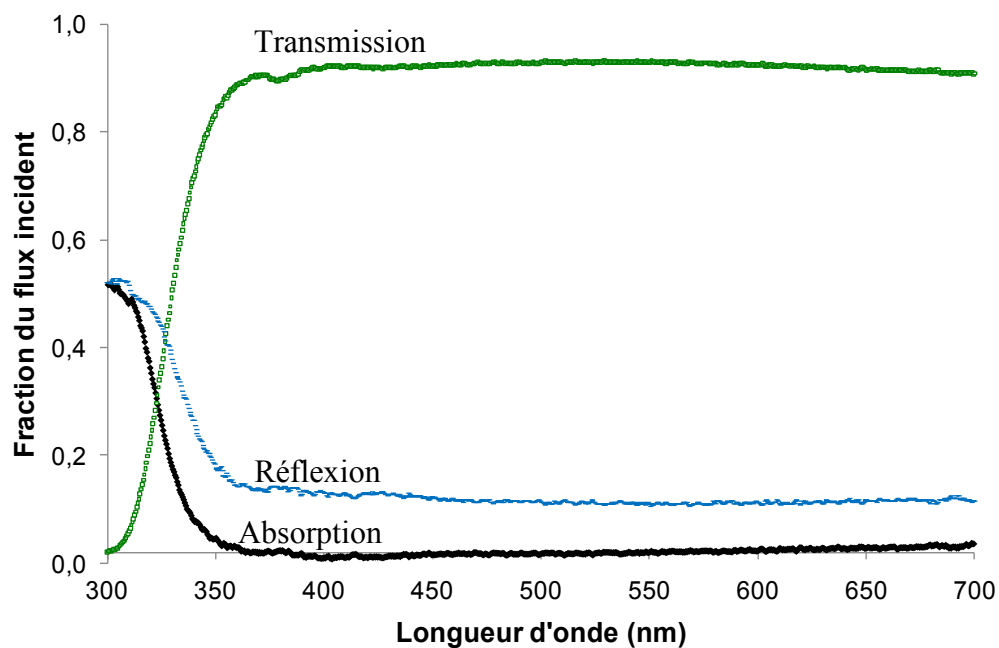


Figure 27: Superposition des spectres de réflexion, de transmission et d'absorption du verre ordinaire sans dépôt

Il est à noter que la longueur d'onde d'émission maximale de la lampe UV utilisée pour les tests de photocatalyse est de 365 nm (Figure 17), à cette valeur le verre ordinaire n'absorbe aucune fraction du flux lumineux. Aussi pour la région du visible émise par la lampe blanche,

aucune absorption n'est envisageable (Figure 19), l'utilisation du verre ordinaire est alors adéquate pour ces tests photocatalytiques.

2.2.2.2. Verre ordinaire avec dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1)

a) Reflexion

Les spectres corrigés de la réflexion diffuse des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1) montrent une réflexion plus élevée que celle du verre ordinaire sans dépôt, ceci montre le caractère diffusant de ces dépôts malgré leur aspect lisse (Figure 28).

Les spectres ont presque la même allure avec ou sans couplage avec des petits pics aux alentours de 380 nm correspondant certainement à la limite d'absorption du TiO_2 . Les petites différences entre les valeurs de réflexion ne seraient pas dues à l'effet du couplage mais à la différence des épaisseurs et/ou du caractère diffusant des couches

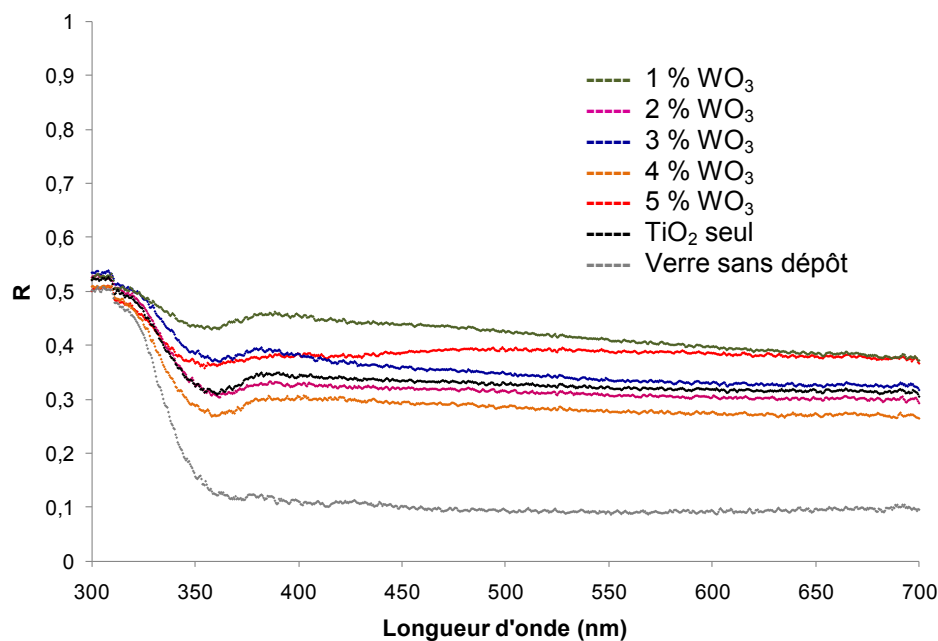


Figure 28: Superposition des spectres corrigés de la réflexion diffuse des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1)

b) Transmission

Les spectres de transmission des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1) montrent une importante transmission (50%-80%) entre 300 nm et 350 nm (Figure 29), l'activation des ces dépôts par ces longueurs d'ondes serait difficile. La transmission augmente après 350 nm pour atteindre 70% à 80% du flux de lumière pour la zone spectrale du visible. Cette

tendance prévoit une activité faible dans le proche UV et le visible car la plupart du flux lumineux est transmis.

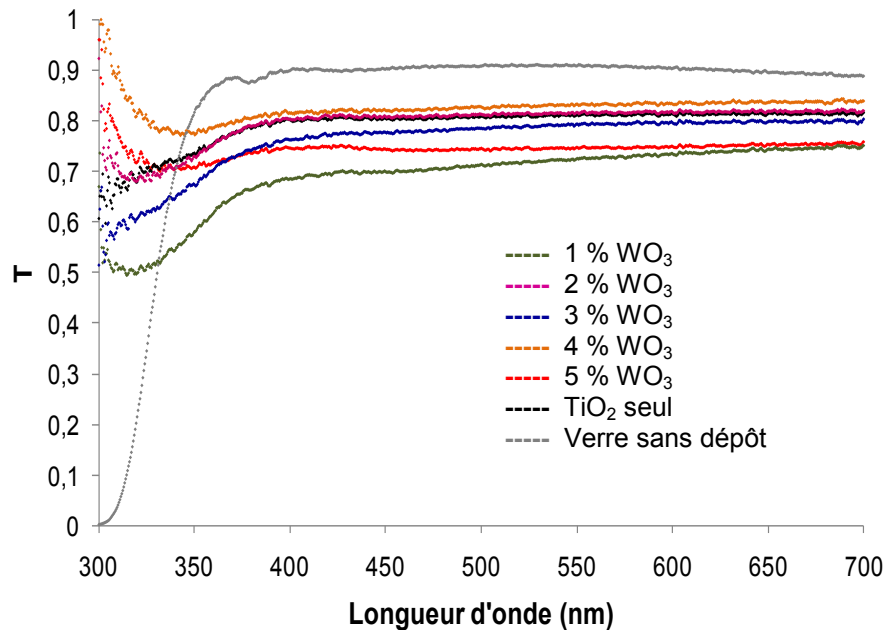


Figure 29: Superposition des spectres corrigés de la transmission des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1)

c) Absorption

Les spectres d'absorption réelle du flux lumineux sont déduits de ceux de la réflexion et de la transmission (Figure 30). Une absorption est observée dans la zone des ultraviolets 320-400 nm, elle de l'ordre de 15 à 25 % du flux lumineux incident. Alors que l'absorption au dessus de 400 nm reste inférieure à 10 % du flux incident et présente un palier qui s'étend jusqu'à 700 nm. Cette limite d'absorption correspond à celle du TiO_2 , ce qui confirme l'hypothèse de la formation de ce cristal par la méthode sol gel.

L'allure des spectres est presque la même avec et sans couplage par WO_3 et il n'y a pas de décalage de la limite de l'absorption. Le couplage n'a pas d'effet sur les propriétés optiques des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1).

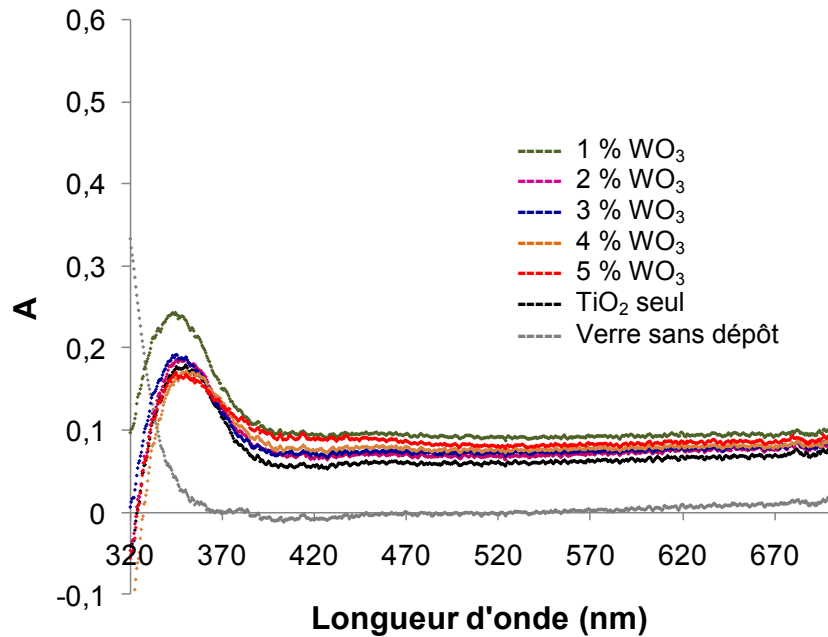


Figure 30: Superposition des spectres corrigés d'absorption des dépôts photocatalytiques
TiO₂-WO₃ (SG-1)

2.3. Analyse par microscope électronique à balayage

L'imagerie par microscope électronique à balayage a été faite pour 3 échantillons des photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (SG-1) : TiO₂ non couplé, TiO₂-0,5% WO₃ et TiO₂-4% WO₃ (le dernier cas correspond à la plus petite valeur mesurée du gap E_g (2,3 eV)).

Une analyse supplémentaire a été faite par le système RX Synergy couplé à la machine du MEB. Le spectre moyen obtenu présente les éléments qui se trouvent à la surface des échantillons et plus précisément dans la zone délimitée par l'image MEB.

D'après les spectres relatifs aux trois échantillons analysés (figure 31), les éléments majoritaires existants à la surface des zones analysées sont : le titane: Ti, l'oxygène: O et le silicium: Si, en accord avec la formation de l'oxyde de titane déposé sur le support en verre constitué majoritairement de silice SiO₂.

L'intensité des pics correspondants au silicium Si et au titane Ti peut donner une idée sur le taux de recouvrement. Il est à noter que le premier pic du tungstène W est confondu avec celui du silicium Si, les pics observés dans les spectres de la figure 31 correspondent bien au Si puisqu'ils ont été observés pour le cas de TiO₂ non couplé.

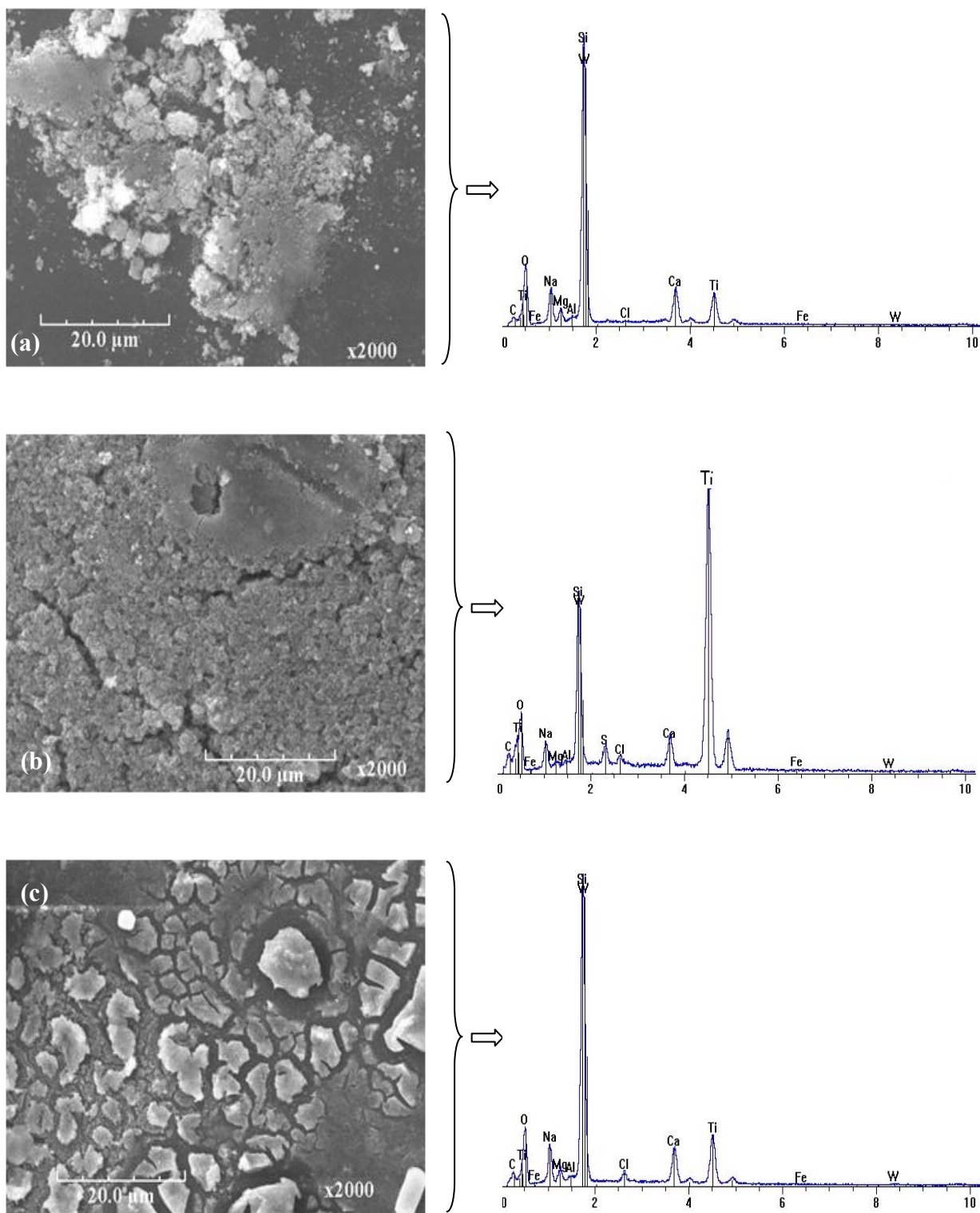


Figure 31: Images par microscope électronique à balayage (agrandissement 2000x) des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1) avec les spectres moyens des éléments: (a) TiO_2 non couplé, (b) $\text{TiO}_2\text{-0,5\% WO}_3$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-4\% WO}_3$

D'après la figure 31-a, TiO_2 synthétisé par sol-gel présente un aspect non uniforme avec des agglomérations très différentes de taille et de forme, le recouvrement sur le verre ordinaire est partiel (voir figure 32). Une deuxième analyse ponctuelle par RX est effectuée pour l'échantillon de TiO_2 non couplé au niveau des points 1 et 2 (figure 32). Elle met en évidence la formation de cristaux de TiO_2 (figure 32, point 2) avec un recouvrement partiel du verre ordinaire et la présence de la silice SiO_2 comme constituant majoritaire (figure 32, point 1).

Le couplage par WO_3 semble améliorer le recouvrement (figures 31-b et 31-c) et surtout pour le cas de 0,5% de WO_3 où l'intensité du pic de titane est plus importante que celle du Si. Le couplage à 0,5% améliore l'aspect général qui est devenu plus homogène avec des agglomérations uniformes et de plus petite taille.

Un fort taux de couplage (4%) amène cependant à une ré augmentation de la taille des agglomérats avec une structure non uniforme.

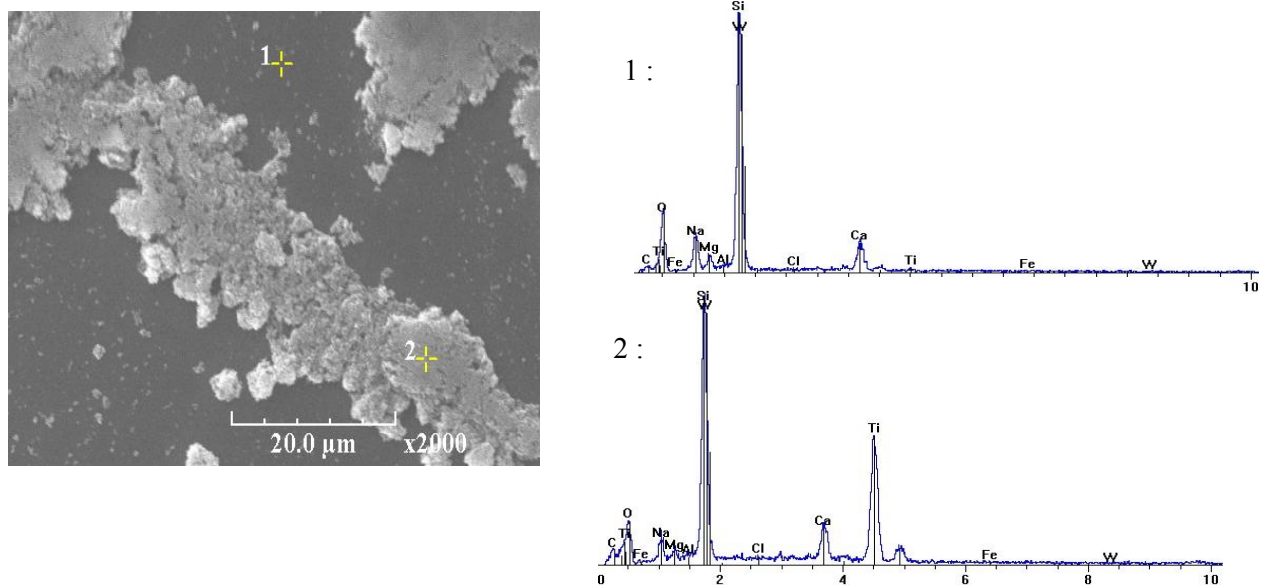


Figure 32: Image par microscope électronique à balayage de TiO_2 non couplé (préparé par la méthode 1) avec les spectres ponctuels

2.4. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1)

2.4.1. Photodégradation de l'acide salicylique sans photocatalyseurs : essais de photolyse

Des essais de photolyse avec les lampes blanche et UV ont été faits pour voir s'il y a une photodégradation sans les dépôts photocatalytiques. Les courbes de la figure 33 décrivent

l'évolution de la concentration de l'acide salicylique au cours du temps d'irradiation. On observe une très faible photodégradation sous l'irradiation UV qui est de l'ordre de 10% après 5 heures d'irradiation avec une cinétique de premier ordre très faible ($k_{app\ ordre1} = 0,0004\ min^{-1}$, $R^2=0,92$). Pour l'irradiation avec la lampe blanche, aucune photodégradation n'est obtenue.

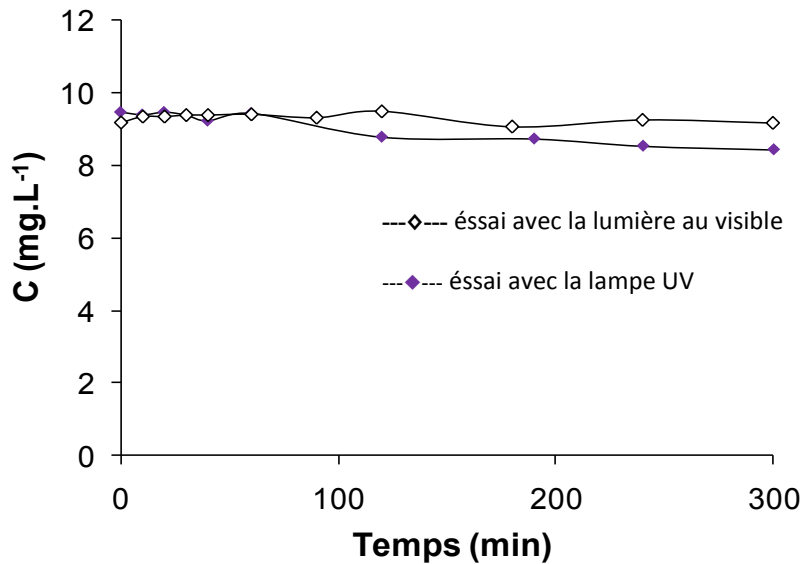


Figure 33: Tests de photolyse avec les lampes blanche et UV

2.4.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lampe au visible et en utilisant les dépôts photocatalytiques TiO_2-WO_3 (SG-1) suit une cinétique d'ordre 1 (Figure 34), les constantes apparentes du premier ordre de dégradation ($k_{app\ ordre1}$) sont résumées dans le tableau 8.

Les taux de dégradation après 300 minutes d'irradiation sont mesurés pour chaque pourcentage de couplage avec WO_3 et sont illustrés dans la figure 36.

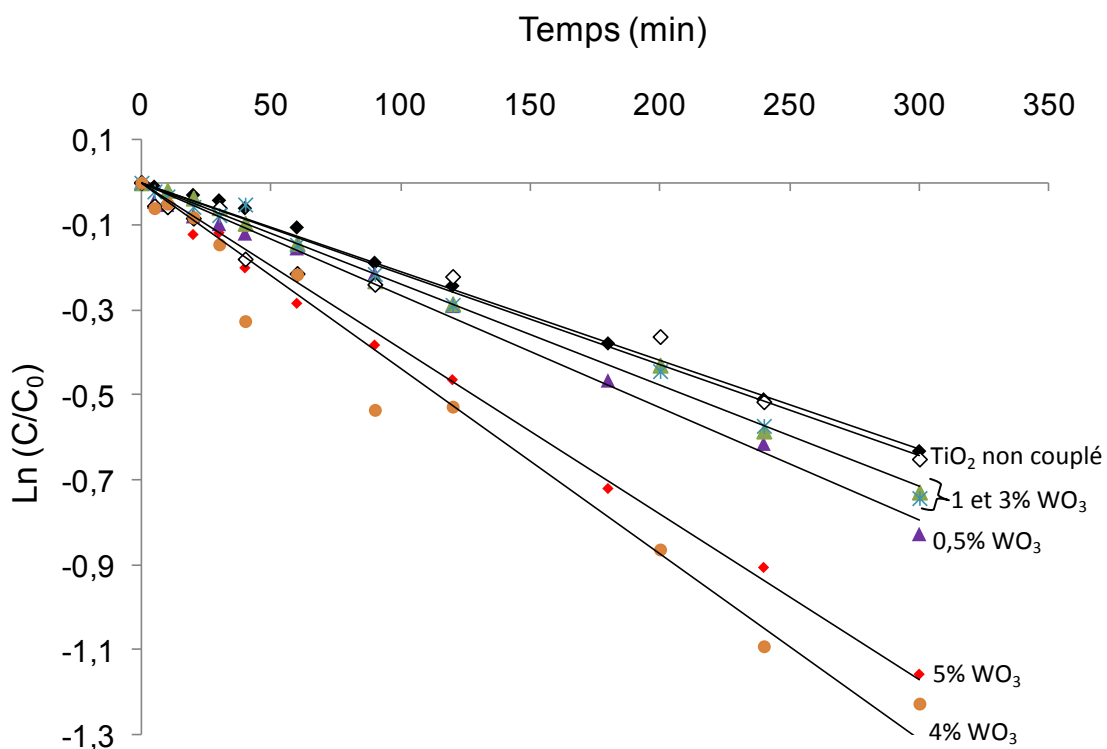


Figure 34 : transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation avec la lampe au visible (dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1), % de WO_3 est indiqué)

Les résultats montrent qu'il n'y a pas d'importante augmentation des cinétiques de dégradation avec les dépôts photocatalytiques réalisés avec un couplage entre 0,5 et 3%.

A 4% de WO_3 la cinétique est deux fois plus importante que TiO_2 non couplé (voir tableau 4) et le taux de dégradation à 300 minutes d'irradiation atteint 70%, une fois et demi plus important que celui avec TiO_2 non couplé. À 5% de WO_3 , l'activité photocatalytique diminue légèrement par rapport au cas 4% de WO_3 mais reste au dessus de celle des autres cas de couplage (voir figures 34 et 36).

Ce résultat est en rapport direct avec les mesures du gap d'énergie pour ces photocatalyseurs couplés, une nette diminution jusqu'à 2,3 eV a été mesurée avec les cas 4% et 5% de WO_3 (voir figure 26).

Le pourcentage 4% serait alors le taux optimal de couplage obtenu par cette méthode de couplage et sous les conditions expérimentales utilisées.

Tableau 4 : $k_{\text{app ordre1}}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière au visible (a), et la lumière UV (b) pour les photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1)

a

% de WO ₃	k _{app ordre 1} (min ⁻¹)	R ²
0,0	0,0021	0,99
0,5	0,0026	0,99
1,0	0,0024	0,99
2,0	0,0021	0,93
3,0	0,0024	0,99
4,0	0,0044	0,97
5,0	0,0039	0,99

b

% de WO ₃	k _{app ordre 1} (min ⁻¹)	R ²
0,0	0,0034	0,96
0,5	0,0072	0,98
1,0	0,0027	0,98
2,0	0,0021	0,99
3,0	0,0028	0,98
4,0	0,0030	0,96
5,0	0,0083	0,96

2.4.3. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lampe UV et en utilisant les dépôts photocatalytiques préparés par la méthode 1 suit une cinétique d'ordre 1 (Figure 35). Les constantes apparentes du premier ordre de dégradations sont mesurées et les valeurs sont dans le tableau 4-b.

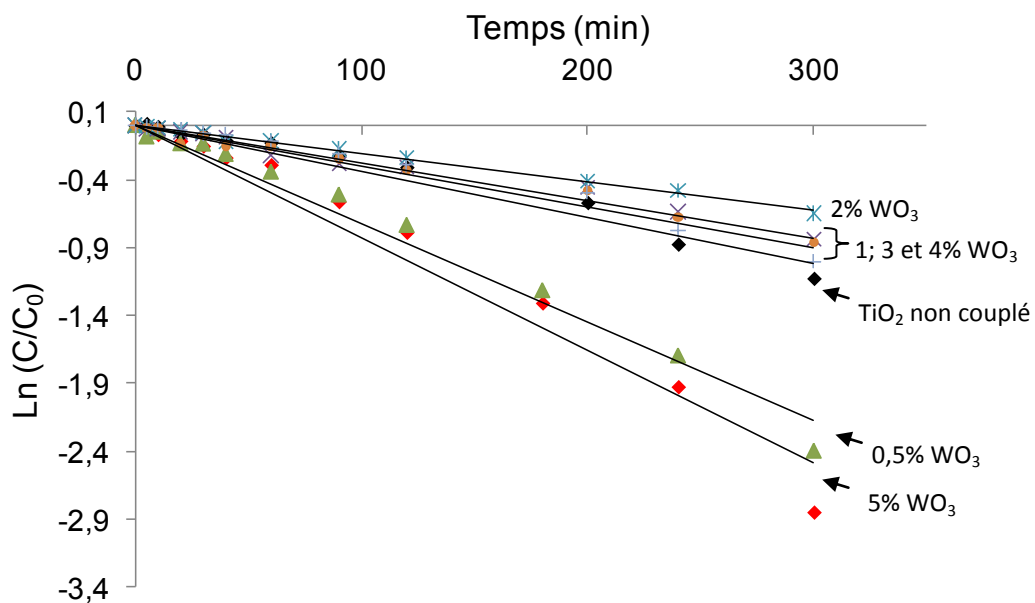


Figure 35 : transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation avec la lampe UV (dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (SG-1), % de WO₃ est indiqué)

D'après les figures 35 et 36, une nette amélioration des performances photocatalytiques de TiO₂ est observée avec les pourcentages de couplage 0,5% et 5% de WO₃. Des taux très élevés de dégradation sont ainsi obtenus (90% et 94% pour respectivement 0,5% et 5% de WO₃), la cinétique de dégradation suit aussi cette tendance (tableau 4-b).

Une petite inhibition de l'activité photocatalytique par rapport à celle du TiO_2 non couplé est tout de même à noter pour les pourcentages de 1 à 4%.

Les activités photocatalytiques sont en général plus importantes sous l'irradiation UV que sous la lumière blanche (Figure 36). Mais cela n'est pas le cas pour 4% de WO_3 où l'activité maximale observée avec la lampe visible dépasse l'activité sous la lumière UV. Ce cas de couplage constitue un résultat très intéressant car le photocatalyseur est plus performant sou

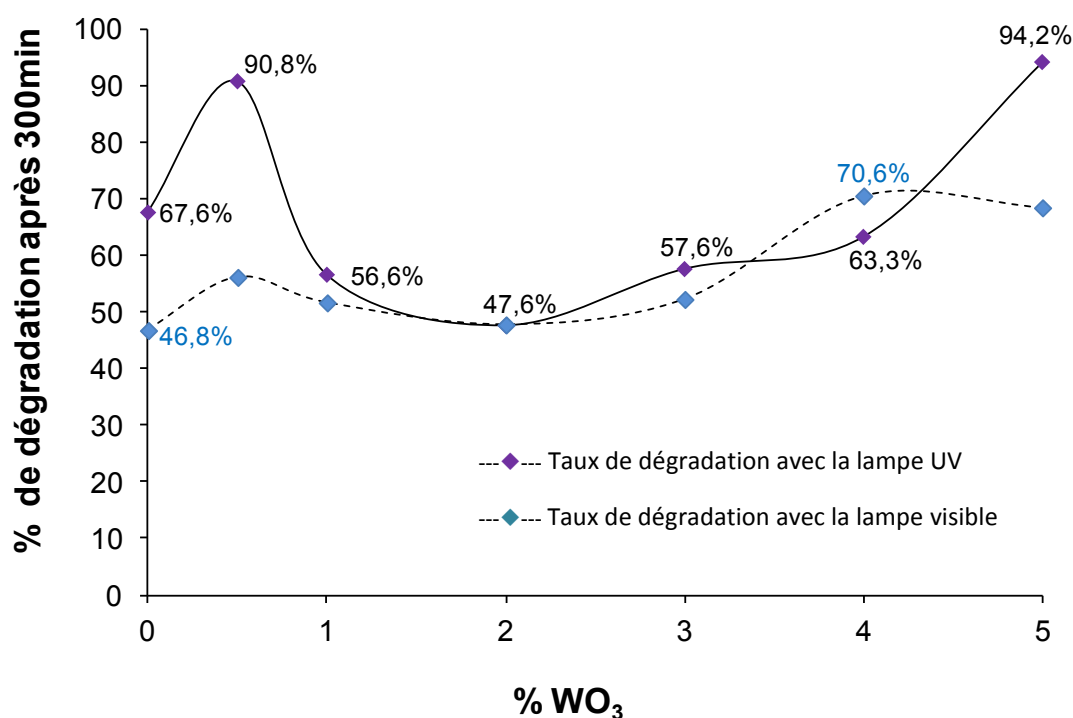


Figure 36: Comparaison des taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation par la lampe UV et visible (dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1))

3. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par imprégnation humide :

Méthode 2 : $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-2)

La préparation des films photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (IM-2) est faite par la méthode 2 par imprégnation humide à partir du précurseur de WO_3 qui est l'acide tungstique H_2WO_4 mélangé avec TiO_2 commercial Degussa P25, elle est décrite dans le chapitre II.

Pour les films de photocatalyseurs couplés et déposés sur le verre ordinaire, différents pourcentages molaires de WO_3 par rapport à TiO_2 ont été utilisés, ils varient entre 0,5% et 2,5% molaires. L'effet de cette méthode de préparation sur les caractéristiques et les activités photocatalytiques a été étudié.

3.1. Aspect visuel

Les films photocatalytiques $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-2) préparés par la méthode 2 présentent un aspect visuel non uniforme avec une certaine non homogénéité dans l'épaisseur de la couche, la couleur blanche du $\text{TiO}_2 - \text{P25}$ est dominante dans tous les échantillons et aucune différence de couleur n'a été observée entre les photocatalyseurs dopés ou non dopés.

En général, les photocatalyseurs couvrent visuellement la totalité de la surface traitée en verre ordinaire, avec un taux de remplissage mesuré de $0,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ ($\pm 0,05 \text{ mg.cm}^{-2}$). Le dépôt présente une bonne adhésion et il est difficilement enlevé par grattage doux.

3.2. Propriétés optiques

3.2.1. Mesures de l'absorbance

Le spectre d'absorption du verre ordinaire sans dépôt a été précédemment présenté dans la figure 12, le verre transmet la totalité du rayonnement au dessus de 350 nm. La figure 37 représente les spectres d'absorbance corrigés des dépôts avec différents pourcentages molaires en WO_3 .

La principale observation concerne les valeurs de l'absorbance qui est généralement plus élevée pour les cas de dopage avec WO_3 que pour TiO_2 seul, cela peut être dû à la présence du WO_3 comme il peut être dû à la différence de l'épaisseur des films photocatalytiques qui ont été préparés par la méthode de dépôt classique (voir méthode 2, chapitre II) induisant des taux de remplissages et des épaisseurs plus ou moins différents. Il est aussi à noter que la position de l'échantillon à analyser dans le spectrophotomètre peut influencer la valeur de l'absorbance; le pointeur du rayon incident peut être sur une zone plus ou moins épaisse du dépôt.

Un décalage vers le visible de la limite d'absorbance sous l'effet du dopage est aussi observé.

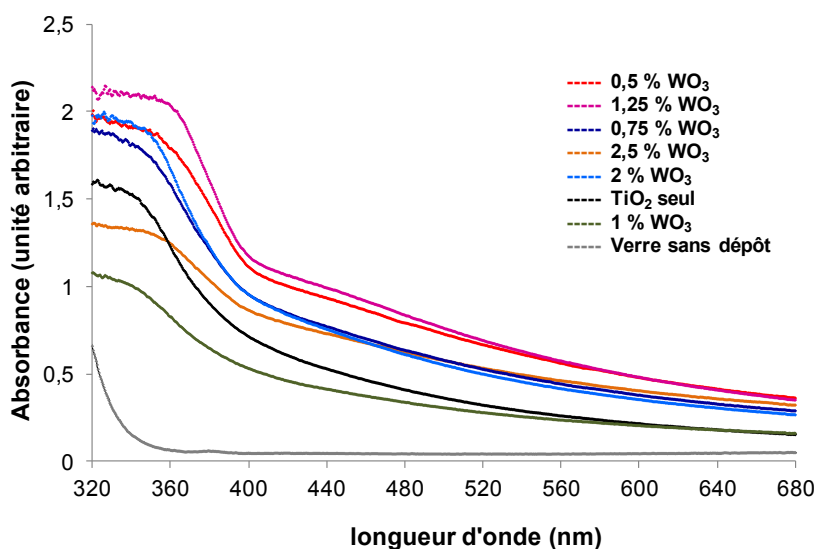


Figure 37: Superposition des spectres d'absorbance corrigés des différents dépôts photocatalytiques TiO₂ - WO₃ (IM-2)

Le gap d'énergie correspondant à chaque pourcentage de couplage a été déterminé, les courbes correspondantes sont illustrées dans la figure 3 de l'annexe III. La figure 38 représente un exemple de détermination du gap pour le cas TiO₂- 0,5% WO₃.

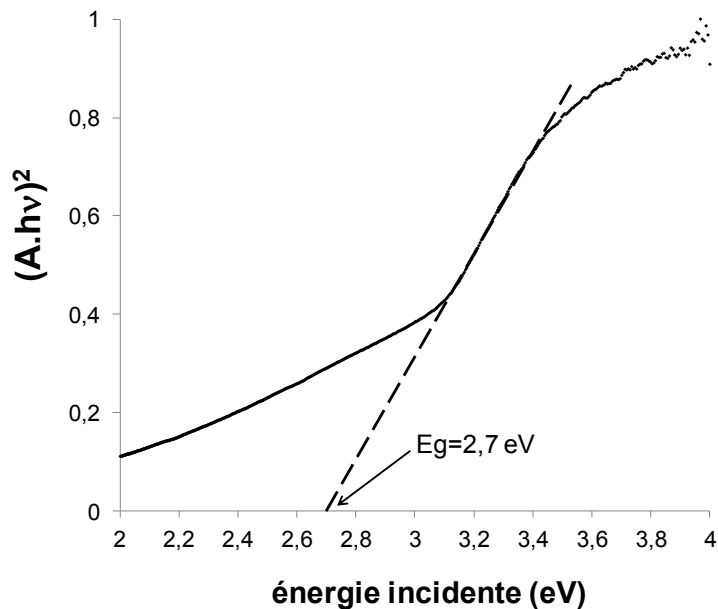


Figure 38: Détermination de E_g pour le cas de 0,5% WO₃ (photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-2)), ((A.hv)²: échelle normalisée)

La figure 39 décrit l'évolution des valeurs mesurées du gap en fonction du pourcentage molaire de dopage en WO_3 . En général, une diminution du gap est observée suite au dopage avec WO_3 et surtout pour les cas du dopage avec 0,5% et 2,5% de WO_3 ou les valeurs du gap sont respectivement de 2,7 et 2,6 eV.

Il est à indiquer que cette dernière valeur du gap (2,6 eV) trouvée pour le cas de couplage avec 2,5% de WO_3 est égale à celle trouvée par les auteurs Lin et al. [41] qui ont mesuré le gap du photocatalyseur 3%(molaire)- WO_3/TiO_2 préparé dans des conditions opératoires similaires (calcination à 400°C et mêmes précurseurs).

Tandis que le gap mesuré du TiO_2 seul (2,9 eV) est légèrement inférieur à la valeur généralement citée dans la littérature (entre 3,12 et 3,2eV) [10,39,41].

Nous pouvons espérer à ce stade de l'analyse que le couplage de TiO_2 avec WO_3 peut avoir un effet positif sur l'activité du photocatalyseur car il conduit à la diminution de la largeur de la bande interdite.

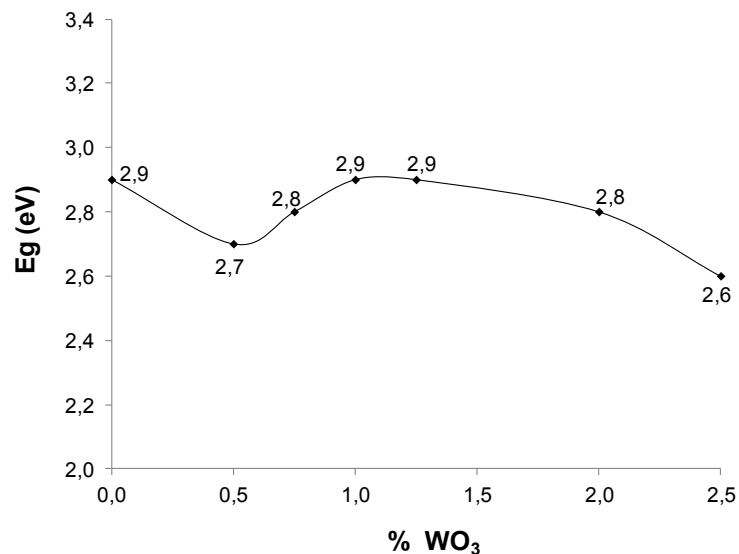


Figure 39: Evolution du gap mesuré en fonction du pourcentage molaire en WO_3 (photocatalyseurs $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-2))

Remarque : Par comparaison avec les photocatalyseurs préparés par sol gel (la méthode 1: photocatalyseurs TiO_2-WO_3 (SG-1), cette diminution du gap survient à des taux de couplages bien inférieurs au taux de 4% de WO_3 ($E_g=2,3$ eV) trouvé pour les photocatalyseurs TiO_2-WO_3 (SG-1), les gap d'énergie avaient une valeur constante de 2,8 eV et cela jusqu'à 4% de WO_3 . Cette remarque montre l'importance de la méthode de synthèse et son influence sur les propriétés physiques et optiques des semi-conducteurs.

3.2.2. Mesures de l'absorption réelle

3.2.2.1. Réflexion

Les spectres corrigés de la réflexion diffuse des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-2) montrent une réflexion beaucoup plus élevée que celle du verre ordinaire sans dépôt surtout dans la zone du visible. La réflexion atteint dans certains cas 80% du flux incident (Figure 40), ceci montre le caractère diffusant de ces dépôts. La couleur blanche réfléchissante de ces dépôts est aussi un facteur qui explique cette réflexion accentuée.

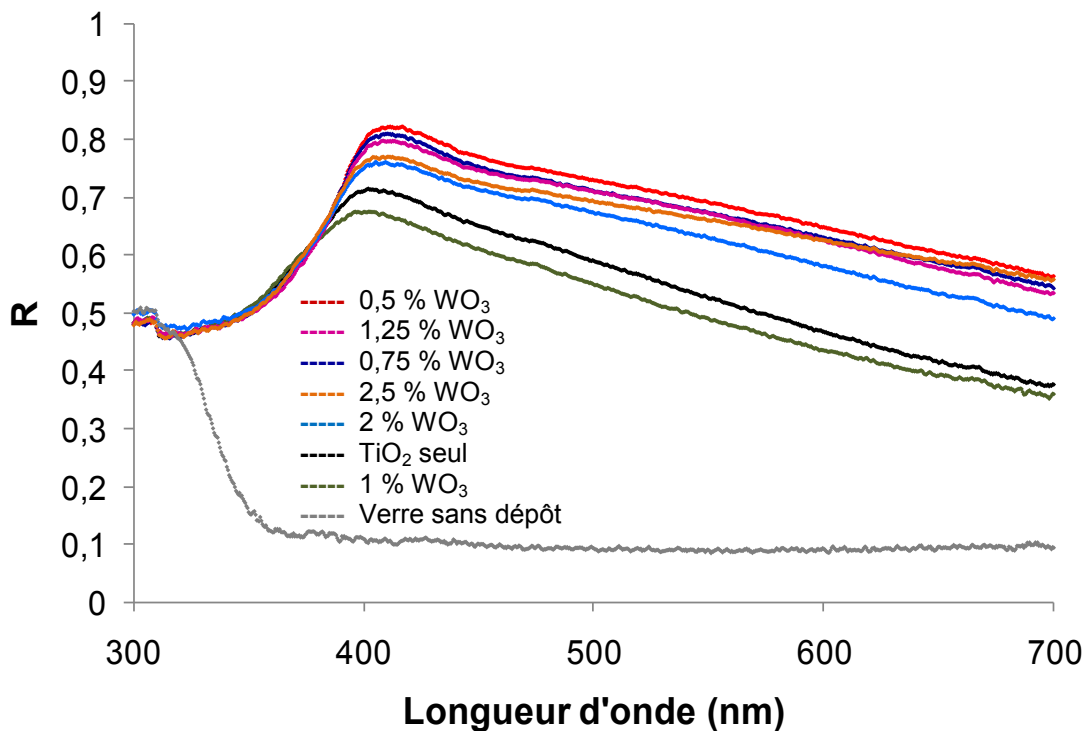


Figure 40: Superposition des spectres corrigés de la réflexion diffuse des différents dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-2)

La même allure générale est observée pour tous les spectres avec deux parties bien distinctes : une zone en dessous de 400 nm où la réflexion augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale et une deuxième zone où la réflexion diminue, celle-ci correspond certainement au domaine d'absorption du TiO_2 .

Il semble y avoir un effet du couplage de TiO_2 -P25 avec WO_3 sur la réflexion car on observe une fraction de lumière réfléchiée plus élevée avec les dépôts avec dopage que celle pour TiO_2 seul, cela se manifeste surtout dans la zone du visible à partir de 400 nm. Il est à

noter que cette augmentation de la réflexion n'est pas proportionnelle à l'augmentation du dopage avec WO_3 .

Une deuxième observation renforce l'hypothèse du supposé effet de couplage, il s'agit du début de la diminution de la réflexion qui de plus en plus décalé avec le couplage par WO_3 vers les longueurs d'onde du visible. Cela traduit une absorption de plus en plus étendue vers le visible.

Par comparaison avec les photocatalyseurs préparés par sol gel (la méthode 1 : photocatalyseurs $TiO_2 - WO_3$ (SG-1)), une considérable augmentation de la réflexion est observée pour tous les dépôts photocatalytiques TiO_2-WO_3 (IM-2), y compris pour TiO_2 seul. Cela montre l'augmentation du caractère diffusant de ces dépôts. L'augmentation du nombre de particules de TiO_2 (et de WO_3) traduit par un taux de remplissage plus important obtenu par cette méthode peut aussi expliquer l'augmentation du caractère diffusant.

3.2.2.2. Transmission

D'après les spectres corrigés de transmission des dépôt photocatalytiques $TiO_2 - WO_3$ (IM-2) qui sont représentés dans la figure 41, le taux de lumière transmise est généralement négligeable (entre 0 et 5% du flux incident) entre 300 nm et 350 nm. La transmission augmente à partir de 300 nm pour atteindre le taux de 70% dans certains cas de dopage (1% molaire WO_3).

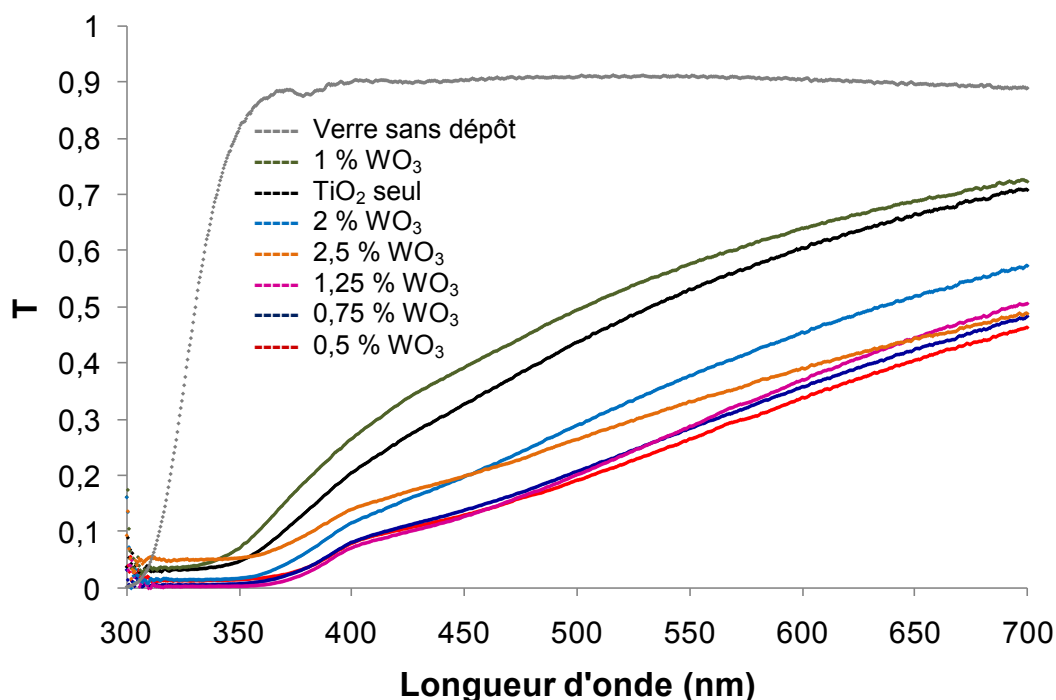


Figure 41: Superposition des spectres corrigés de la transmission des différents dépôts photocatalytiques TiO_2-WO_3 (IM-2)

La longueur d'onde caractérisant le début d'augmentation de la transmission est différente d'un dépôt à l'autre, elle est en effet de plus en plus grande avec le couplage. Pour le cas de 0,5% molaire de WO_3 , cette longueur d'onde est approximativement de 375 nm tandis que celle pour TiO_2 seul est de 350 nm. Un début de transmission décalé vers les longueurs d'onde du visible, observé avec le couplage par WO_3 , est synonyme de l'extention vers le visible de la limite d'absorption.

Le cas de couplage avec 0,5% molaire de WO_3 donne la transmission la plus faible et un début de transmission décalé vers le visible. Cela nous amène à supposer dans un premier lieu qu'il existerait un dopage optimal en WO_3 donnant moins de transmission ou indirectement plus d'absorption.

3.2.2.3. Absorption

L'absorption réelle du flux lumineux est déduite de la réflexion et la transmission mesurées par la sphère intégratrice et corrigées pour les différents cas de couplage avec WO_3 (Figure 42).

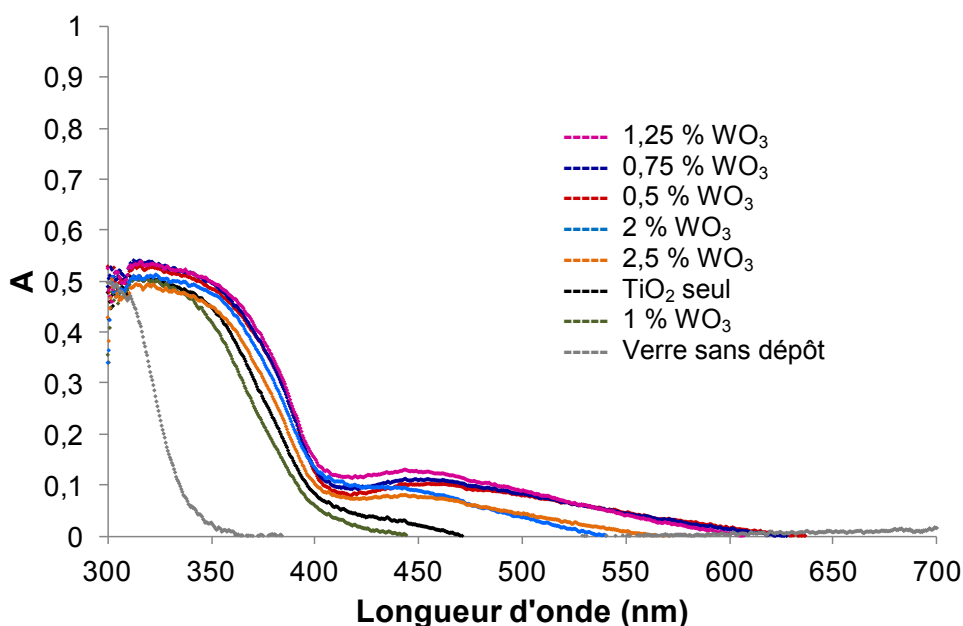


Figure 42: Superposition des spectres corrigés d'absorption des différents dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (IM-2)

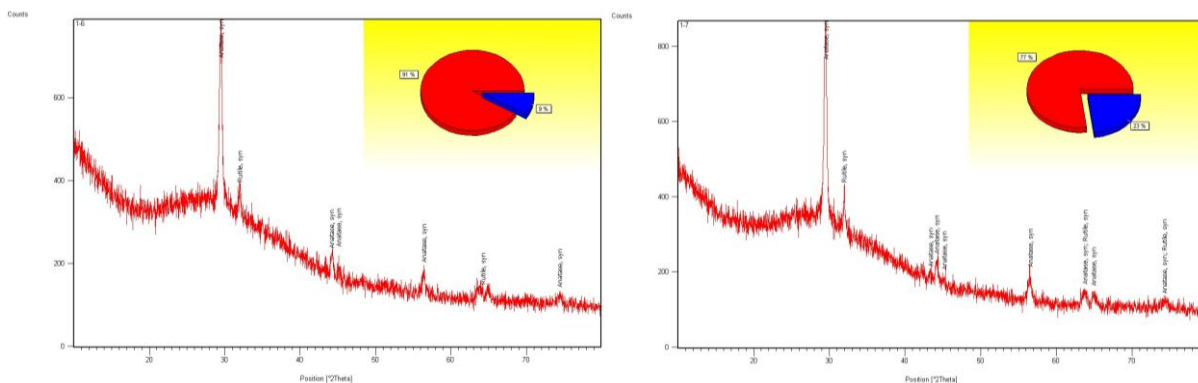
Les spectres d'absorption confirment l'observations faites dans la réflexion et la transmission et montrent l'effet du couplage sur l'absorption de la lumière :

- un décalage de la limite d'absorption vers le visible, un résultat en concordance avec la mesure de l'absorbance sans sphère intégratrice (voir figure 37).
- plus d'absorption du flux incident est observée dans la zone entre 400 nm et 600 nm pour les cas de couplage avec WO₃, cet intervalle correspond à la zone d'émission de la lampe blanche utilisée lors des tests de photocatalyse. Il est à noter que cette absorption n'était pratiquement pas existante pour TiO₂ seul mais reste relativement faible puisque environ 10 à 12 % du flux incident est absorbé.

Un rendement meilleur de la photocatalyse avec le couplage TiO₂-WO₃ (IM-2) est attendu en utilisant la lampe à lumière visible.

3.3. Analyse des dépôts par diffraction de rayons X

L'analyse des dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (IM-2) révèle que TiO₂ seul correspond majoritairement à la phase allotropique anatase avec un pourcentage estimé à 91%. La forme rutile représente 9% (figure 43).



a: TiO₂ seul

b: TiO₂-2% WO₃

Figure 43: Diffractogrammes RX des photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-2) et estimation du pourcentage des phases allotropiques (anatase en rouge et rutile en bleu) pour les cas: a: TiO₂ seul, b: TiO₂-2% WO₃ (calcines à 475°C)

Pour le reste des photocatalyseurs couplés avec WO₃, les diffractogrammes correspondants sont représentés dans la figure 4 de l'annexe III.

Tableau 5 : Estimation du pourcentage des phases allotropiques pour chaque cas de couplage de TiO₂ (P25) par WO₃ (photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-2))

	% de WO ₃	Phases allotropiques
TiO ₂ (P25) Sans calcination (ref [26])	0	80 % Anatase 20 % Rutile
Calcination à 475°C	0	91 % Anatase 9 % Rutile
	0,5	80 % Anatase 20 % Rutile
	0,75	79 % Anatase 21 % Rutile
	1	74 % Anatase 26 % Rutile
	1,25	74 % Anatase 26 % Rutile
	2	77 % Anatase 23 % Rutile
	2,5	79 % Anatase 21 % Rutile

D'après le tableau 5 qui donne les estimations du pourcentage des phases allotropiques pour chaque cas de couplage, faites par DRX, l'introduction de WO_3 engendre une augmentation du taux de rutile, il varie entre 20% et 26% dans le système $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ pour un pourcentage entre 0,5 et 2,5% de WO_3 .

Aucune différence dans la position des pics caractérisant l'anatase et le rutile n'est observée après l'introduction du WO_3 et on a des diffractogrammes presque identiques à celui sans couplage. Il n'y a pas donc de formation de nouvelle phase solide [17, 40].

Aussi il est connu d'après Kwon et al. [7] que la solution solide TiO_2/WO_3 n'est formée qu'à partir de 1000°C, or la calcination à seulement 450°C faite dans ce travail n'est pas suffisante pour obtenir cette phase. WO_3 ne serait donc pas introduit dans la matrice de TiO_2 mais seulement déposé sur sa surface.

L'absence de pics caractéristiques du WO_3 est aussi remarquée. Cela peut être expliqué par l'incorporation des quelques particules de WO_3 dans les agglomérats de TiO_2 et/ou leur rare déposition à la surface de TiO_2 ce qui rend leur détection impossible [41].

Une structure amorphe du WO_3 peut aussi être à l'origine de la non détection par les rayons X.

Des observations similaires ont été faites pour des cas de couplage TiO_2/WO_3 ou la phase monoclinique normalement formée à 400°C [36] n'a pas été détectée avec l'analyse DRX avec des petits pourcentages molaires de WO_3 [17,34,40-41].

3.4. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage

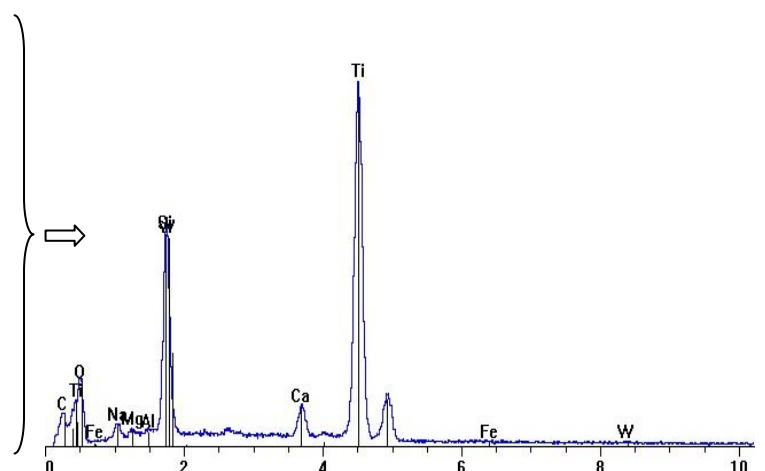
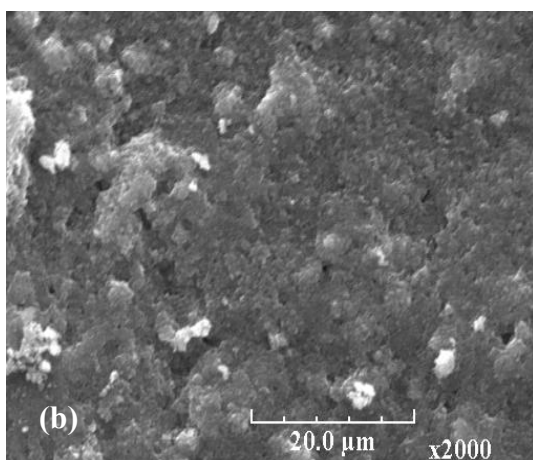
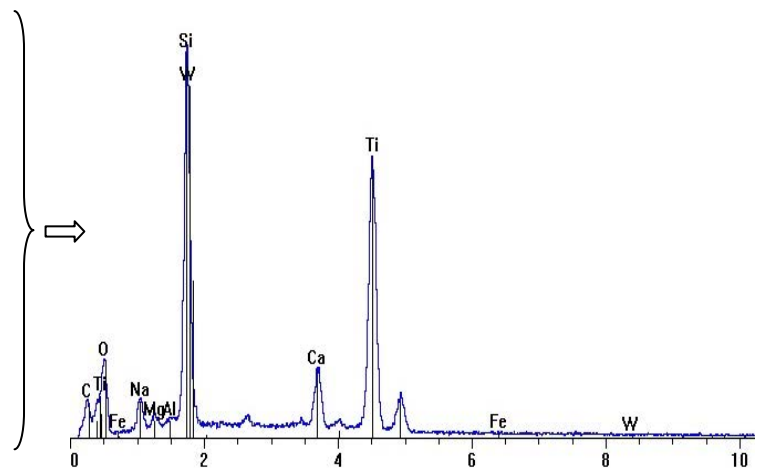
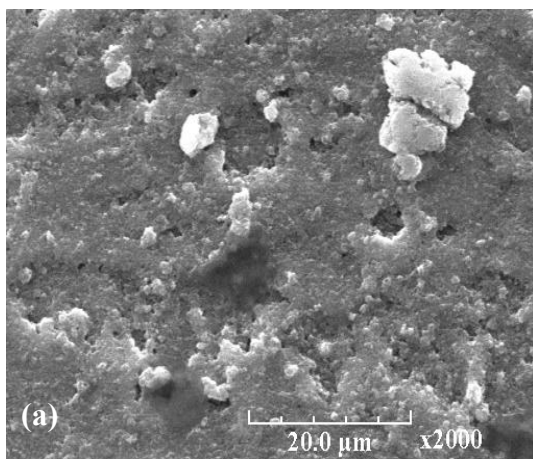
L'imagerie par microscope électronique à balayage a été réalisée pour les dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (IM-2) calcinés à 475°C. Sur la figure 44, sont représentés les cas de couplage à petites valeurs du gap E_g à savoir $\text{TiO}_2\text{-0,5% WO}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-2,5% WO}_3$, et comparés au TiO_2 non couplé.

L'apparence de TiO_2 non couplé est presque similaire à celle de $\text{TiO}_2\text{-0,5% WO}_3$, une large distribution des formes et des tailles est observée, la taille de la plupart des particules est d'environ 1 μm et pour quelques rares agglomérations elle peut atteindre 15 μm . En comparaison avec $\text{TiO}_2\text{-P25}$ non calciné qui a une taille moyenne des particules d'environ 0,03 μm [25], on peut rejoindre la constatation faite par Navio et al. [47], le traitement thermique (calcination) peut être à l'origine de l'augmentation de la taille des particules.

Le dépôt de TiO_2 -2,5% WO_3 présente par contre des particules de formes similaires mais de plus grande taille (8 μm -10 μm); la tendance à l'agglomération serait plus grande avec l'introduction de WO_3 .

Les auteurs Kwon et Lin et al. [7,41] ont aussi observé une morphologie plus uniforme des photocatalyseurs couplés TiO_2 -3% WO_3 , leurs méthodes de préparation étaient similaires à celle utilisée dans ce travail. La taille moyenne de particules mesurée par Lin et al. [41] (environ 0,3 μm) était par contre plus petite que celle trouvée dans ce travail.

Selon d'autres études et à l'inverse de ce qu'on a observé, la présence de WO_3 a conduit à une diminution de la tendance à l'agglomération. Tryba et al. [34] ont mesuré une taille des agglomérats de particules primaires d'environ 1 μm pour TiO_2 calciné à 600°C, ils ont observé une diminution de cette taille après l'introduction de 3% de WO_3 , avec une méthode de préparation des photocatalyseurs presque similaire à celle de cette étude.



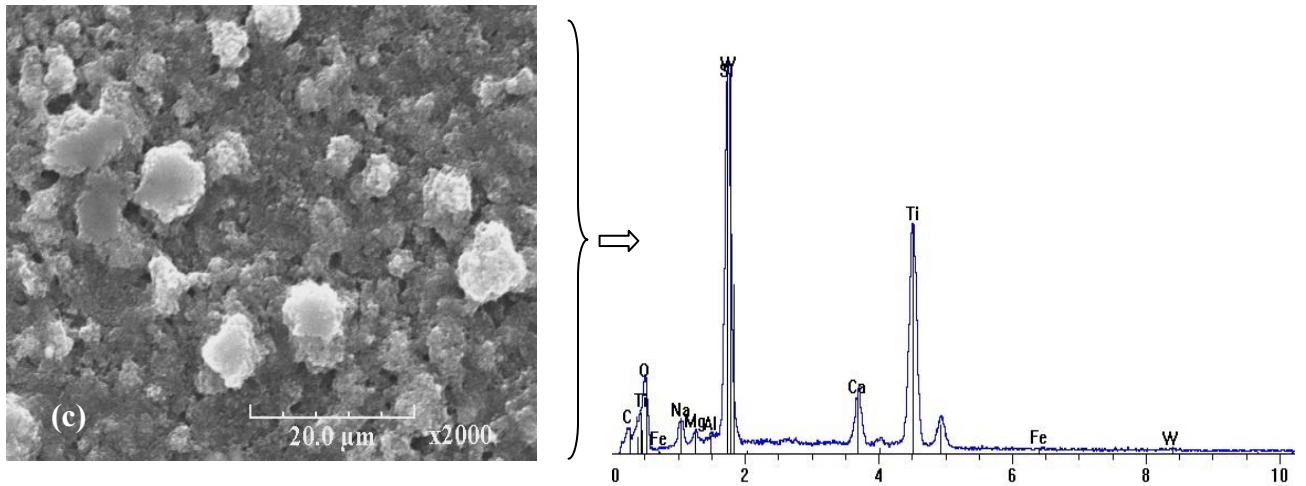


Figure 44: Images par microscope électronique à balayage (agrandissement 2000x) des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (IM-2) calcinés à 475°C : (a) TiO_2 non couplé, (b) $\text{TiO}_2\text{-0,5\% WO}_3$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-2,5\% WO}_3$ (avec le spectre moyen des éléments pour la zone délimitée par la photographie)

3.5. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (IM-2)

Le réacteur à recirculation, précédemment décrit dans le chapitre II, a été utilisé pour les essais de photodégradation de l'acide salicylique avec le photocatalyseur supporté sur du verre. Le volume initial de l'acide salicylique est de 250 mL et la concentration initiale est de 10 mg.L^{-1} .

3.5.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible

3.5.1.1. Cinétique de dégradation

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique sous irradiation dans le visible en présence des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (IM-2) suit généralement une cinétique d'ordre 1. Les transformées $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps sont linéaires (figure 45-a) et vérifient l'expression du pseudo- premier ordre:

$$\ln(C/C_0) = -k t$$

avec

C/C_0 : concentration normalisée de l'acide salicylique

k : constante cinétique apparente d'ordre 1

t : temps d'irradiation

Les constantes cinétiques correspondantes (k_{app} ordre1) sont mesurées et représentées dans le tableau 6.

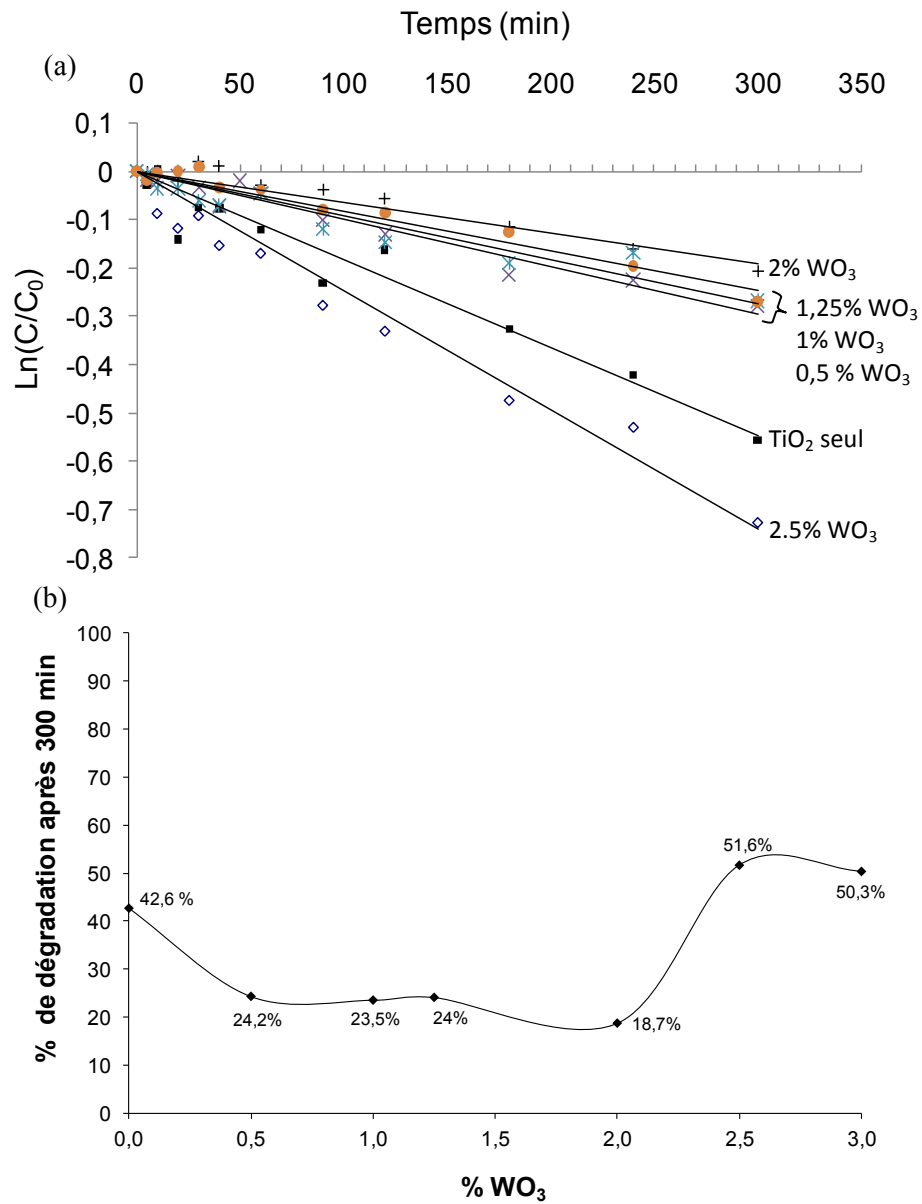


Figure 45 : Photodégradation de l'acide salicylique avec la lampe à lumière visible
(photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-2))

(a) : $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation à différents % de WO₃

(b) : taux de dégradation à 300 min d'irradiation en fonction du % de WO₃

Tableau 6 : $k_{app\ ordre 1}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière visible
(photocatalyseurs TiO_2-WO_3 (IM-2))

% de WO_3	$k_{app\ ordre 1}$ (min^{-1})	R^2
0,00	0,0018	0,94
0,50	0,0010	0,95
1,00	0,0009	0,88
1,25	0,0008	0,96
2,00	0,0006	0,92
2,50	0,0025	0,96
3	0,0021	0,98

3.5.1.2. Cas de TiO_2 seul

Une activité photocatalytique du TiO_2 non couplé a été observée ($k_{app\ ordre 1} = 0,0018\ min^{-1}$ et 42,6% de photodégradation après 300 minutes d'irradiation). TiO_2 n'est généralement pas excité par la lumière visible, mais la lampe blanche utilisée dans cette étude émet un faible rayonnement aux alentours de 365 nm de puissance lumineuse $0,13W/m^2$ (voir spectre de la figure 19 chapitre II) peut activer partiellement les particules de TiO_2 .

Il est aussi à noter que la phase allotropique rutile qui a un gap de 3 eV inférieur à celui de l'anatase (3,2 eV [24]) peut être activée par une source lumineuse d'énergie supérieure à 3 eV correspondant à un rayonnement à des longueurs d'ondes inférieures à 412 nm et couvrant une partie du visible. Les estimations faites par les analyses avec les rayons X ont montré que TiO_2 non couplé présente 9% de rutile, cette dernière phase peut alors être activée par les irradiations de la lampe visible utilisée qui a un pic d'émission juste au dessus de 400 nm (Figure 19).

Ainsi l'utilisation de lumière visible permet une activation de 9% du TiO_2 correspondant à la phase rutile et une excitation du TiO_2 sous ses deux formes anatase et rutile par la faible émission UV détectée aux alentours de 365 nm. Cela explique l'activité photocatalytique observée pour TiO_2 non couplé suite à l'utilisation de la lampe blanche.

3.5.1.3. Cas du couplage avec WO_3

L'effet du couplage avec WO_3 sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est présenté sur le tableau 6. Les cinétiques de dégradation diminuent par rapport à celle avec

TiO₂ seul suite à l'introduction de 0,5% à 2% de WO₃. Cette diminution est principalement observée pour le cas du couplage TiO₂-2% WO₃.

Par contre on observe une augmentation de la cinétique pour le cas TiO₂-2,5% WO₃: la constante cinétique apparente du premier ordre ($K_{app\ ordre1}$) est la plus importante dans ce cas et a une valeur de 0,0025 min⁻¹ (contre 0,0018 min⁻¹ pour TiO₂ non couplé), il n'y a pas d'avantage d'augmentation au delà de ce taux de couplage de 2,5% (Tableau 6).

Cette tendance est aussi observée pour le taux de dégradation de l'acide salicylique à la fin de l'irradiation (après 300 minutes). Il diminue jusqu'à 18 % de dégradation pour 2% WO₃ alors qu'il était de 42% pour TiO₂ non couplé, puis augmente avec le couplage à 2,5% WO₃ pour atteindre un maximum de 51%.

La première raison de cette amélioration de l'activité photocatalytique avec le couplage à 2,5% WO₃ est déjà expliquée dans l'étude précédente des propriétés optiques des dépôts, elle consiste au décalage vers le visible de la limite d'absorbance des dépôts sous l'effet du couplage qui induit une diminution du gap du système couplé surtout pour le cas de TiO₂-2,5% WO₃ où on a mesuré le gap le plus bas (2,6 eV).

Suite à l'introduction de 2,5 % de WO₃ au système TiO₂-WO₃, on augmente le nombre de particules de WO₃ qui sont des éléments photoactifs sous la lumière visible. Cela peut être une deuxième raison qui explique l'amélioration de l'activité à ce taux de couplage.

Aussi il a été observé pour TiO₂-2,5%WO₃ que le pourcentage de la phase rutile augmente jusqu'à plus de 21%, plus que 21% du système mixte TiO₂-WO₃ serait donc activé par la lampe au visible (au lieu de 9% pour le cas sans couplage). Cependant, cet apport n'est pas important puisque le taux de rutile atteint 26% dans les cas de 1 et 1,25% de WO₃ (voir tableau 5) sans amélioration à la dégradation.

3.5.1.4. Taux optimal de couplage

Concernant le pourcentage optimal de WO₃, Li et al. [39] dans leur étude de la dégradation du bleu de méthylène par une lampe à sodium (visible 400-800 nm), ont testé des pourcentages de couplage allant de 1,5% à 10% molaires de WO₃ et ont trouvé la meilleure dégradation pour le cas de 3% molaire.

Kwon et al. [7] et Do et al. [42] ont aussi trouvé ce même taux optimal de 3% après avoir utilisé des pourcentages de couplage jusqu'à 7% [42]. Le taux de couplage de 2,5% WO₃,

correspondant dans cette étude à la plus importante amélioration du rendement photocatalytique, est proche du taux optimal trouvé par ces auteurs.

La seule certitude établie d'après notre recherche bibliographique est que l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO_2 sous une lumière visible ne peut avoir lieu que par le couplage avec des pourcentages molaires relativement faibles (entre 1 et 5% molaire en WO_3) [7,17,34,39-40,42,44].

3.5.1.5. Discussion

Théoriquement, l'énergie issue de la lumière blanche utilisée peut exciter le semi-conducteur WO_3 de gap 2,8 eV [44] et qui n'absorbe que les longueurs d'ondes au dessous de 450 nm [41], les électrons photogénérés sont alors promus à la bande de conduction de WO_3 alors que les trous sont créés dans sa bande de valence. Aussi cette lumière permet l'activation d'une partie du système mixte TiO_2 - WO_3 , correspondant à la phase rutile, et l'excitation du TiO_2 (anatase et rutile) par la faible émission UV aux alentours de 365 nm (figure 19).

❖ Amélioration de l'activité photocatalytique

Le fait de coupler TiO_2 avec WO_3 consiste réellement à juxtaposer les particules des deux semi-conducteurs qui ont des niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction différents. Cette juxtaposition contribue certainement à un transfert de charges: les électrons du niveau énergétique le plus élevé se déplacent vers le niveau le moins élevé et les trous dans le sens inverse. Selon plusieurs auteurs, les bandes de valence et de conduction de WO_3 sont dans des niveaux énergétiques plus bas que celles de TiO_2 [6,35], les potentiels des bandes de conduction de TiO_2 et WO_3 sont respectivement -0,1 et +0,5 V (par rapport à l'électrode de référence en hydrogène, à pH 0) [33,40,63].

En présence de WO_3 , deux phénomènes peuvent avoir lieu d'une façon simultanée avec l'irradiation par la lumière visible (figure 46):

- les particules de TiO_2 -anatase ne sont pas excitées et les particules de WO_3 sont excitées, on peut assister à un transfert à un seul sens : les trous de la bande de valence de WO_3 passent à celle de TiO_2 [41]. Ce passage est très probable surtout avec l'existence des électrons dans cette dernière. Toutefois, dans notre cas et comme expliqué, la lampe

blanche utilisée émet faiblement aussi à 365 nm (Figure 19), ce qui peut aussi générer des paires e^-/h^+ .

- les particules de TiO_2 -rutile sont excitées et les particules de WO_3 sont aussi excitées, on peut assister à un transfert à double sens : les électrons photogénérés de la bande de conduction de TiO_2 passent à celle de WO_3 [41] et les trous de la bande de valence de WO_3 passent à celle de TiO_2 .

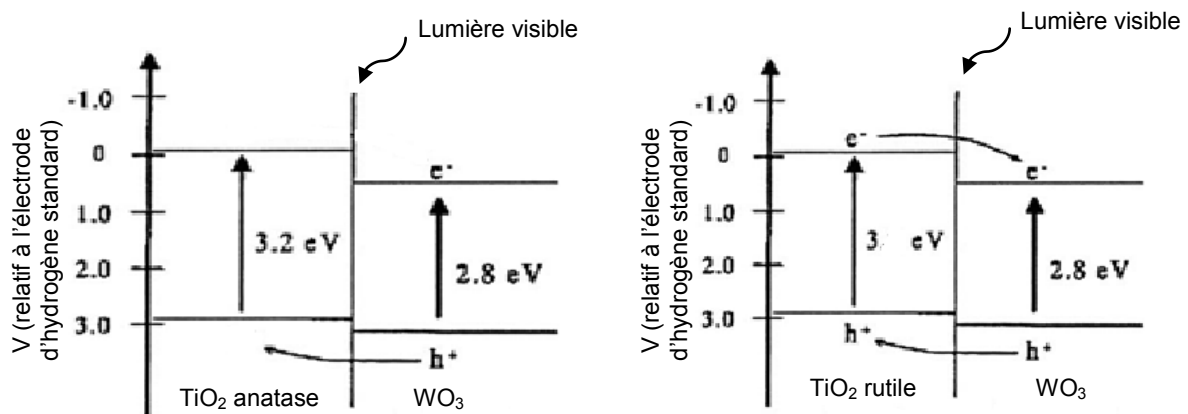


Figure 46 : Transfert de charges entre les photocatalyseurs TiO_2 et WO_3 irradiés par une lumière au visible [40]

Le transfert de charges entre les semi-conducteurs qui diminue la recombinaison électrons/trous (Figure 46), contribue certainement à l'amélioration de l'activité photocatalytique observée pour le cas de TiO_2 -2,5% WO_3 .

❖ Inhibition de l'activité photocatalytique

La présence de WO_3 est dans la plupart des cas bénéfique pour la photocatalyse sous l'irradiation par une lumière visible car il permet le transfert de charges précédemment décrit. Cependant, l'amélioration de l'efficacité photocatalytique avec le couplage avec WO_3 reste en partie liée au contact direct entre les particules de TiO_2 et WO_3 et de la disposition et la dispersion de WO_3 dans le système [44]. La méthode de préparation est donc très importante et peut assurer ou non ce contact. WO_3 peut rester dans certains cas isolé ou même contribuer à un effet écran sur TiO_2 .

Tous ces facteurs peuvent être à l'origine de l'inhibition observée de l'activité photocatalytique avec un couplage entre 0,5% et 2% de WO_3 sous la lumière visible.

Certains auteurs ont aussi trouvé une inhibition de l'activité photocatalytique suite au couplage avec WO_3 sous la lumière visible, on peut citer à titre d'exemple l'étude de Tryba et al. [34] qui ont testé la photodégradation du colorant azoïque « Acid Red (AR) » par deux sources de lumière : une lampe UV (intensité = 154W/m^2) et une lampe émettant une lumière visible (intensité = 715W/m^2) et ont noté une faible diminution de la production des radicaux hydroxyles (traduisant une diminution de la photoactivité) pour le système TiO_2 -10% WO_3 par rapport au TiO_2 seul, tous les deux calcinés à 600°C . Le même système couplé à 10% WO_3 avait pourtant une photoactivité beaucoup plus élevée que TiO_2 seul après une calcination à seulement 400°C .

Mais d'une manière générale et pour la plupart des auteurs, une amélioration de l'activité photocatalytique de TiO_2 couplé avec WO_3 a été trouvée sous la lumière visible [7,9,17,34,39,41-42] (voir tableau 1 de l'annexe I). L'amélioration est plus ou moins importante et elle est fortement liée au produit à dégrader, le procédé de couplage et les précurseurs utilisés.

3.5.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV

3.5.2.1. Cinétique de dégradation

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lampe UV et en utilisant les dépôts photocatalytiques TiO_2 - WO_3 (IM-2) suit généralement une cinétique d'ordre 1. Les transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ des différents cas de couplage avec WO_3 ainsi que pour TiO_2 non couplé sont représentées sur la figure 47-a, les constantes cinétiques correspondantes ($K_{\text{app ordre 1}}$) sont mesurées (Tableau 7).

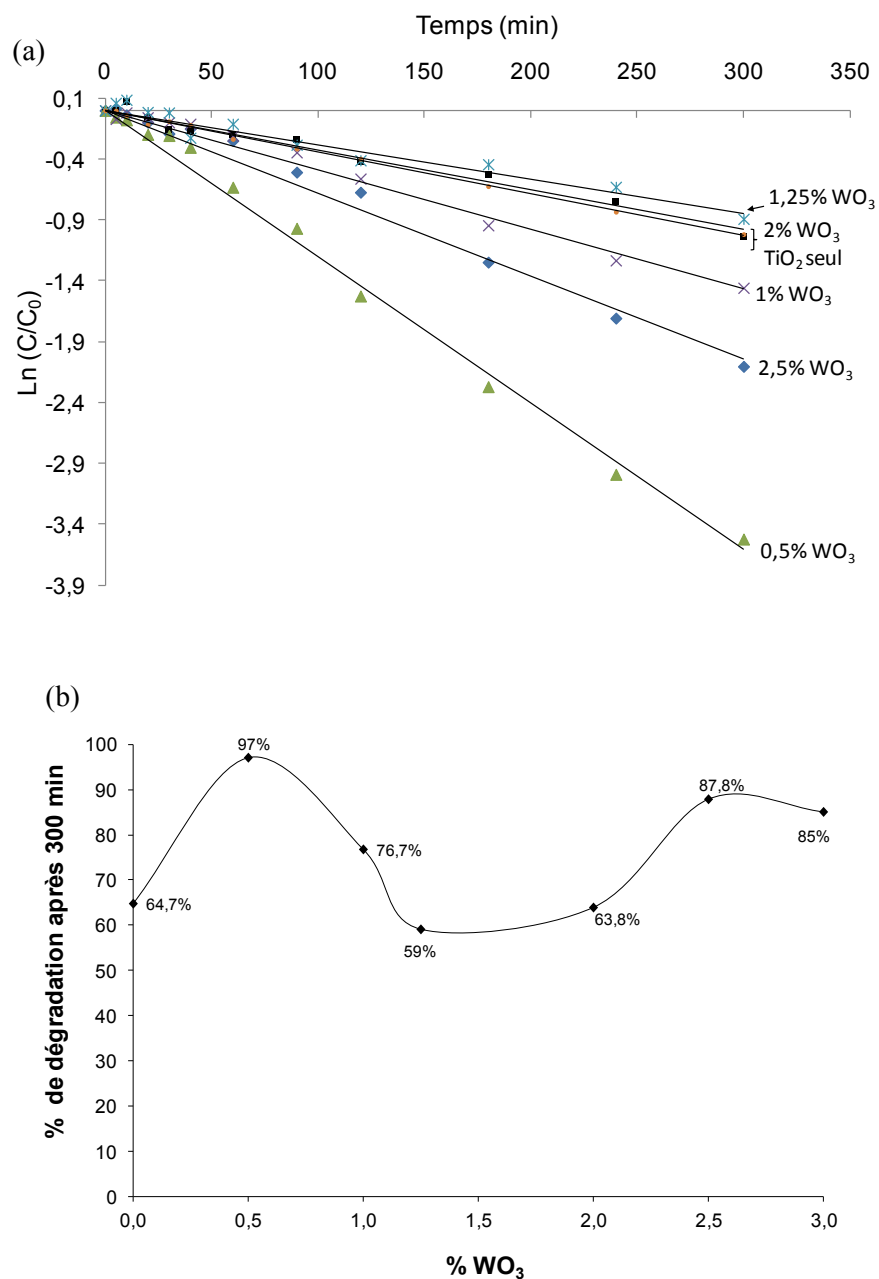


Figure 47 : Photodégradation de l'acide salicylique avec la lampe UV (photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-2))

- (a) : $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation (% de WO₃ est indiqué),
- (b) : taux de dégradation à 300min d'irradiation en fonction du % de WO₃

Tableau 7 : $k_{app\text{ ordre }1}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière UV
(photocatalyseurs TiO_2-WO_3 (IM-2))

% de WO_3	$k_{app\text{ ordre }1}$ (min^{-1})	R^2
0,00	0,0033	0,94
0,50	0,0120	0,95
1,00	0,0049	0,88
1,25	0,0028	0,96
2,00	0,0034	0,92
2,50	0,0068	0,96
3	0,0062	0,98

3.5.2.2. Effet du couplage avec WO_3

L'effet positif du couplage avec WO_3 est plus sensible avec l'irradiation par l'UV que par celle par la lumière visible (figure 47). Une nette amélioration de l'activité photocatalytique du système TiO_2-WO_3 (IM-2) irradié par l'UV est observée après le couplage avec WO_3 à l'exception des pourcentages 1,25% à 2% molaires, pour ces cas particuliers on observe une neutralité de l'activité photocatalytique par rapport au TiO_2 seul.

Le taux de couplage de 0,5% de WO_3 permet d'obtenir l'activité la plus élevée, avec une cinétique de dégradation 4 fois plus rapide et un rendement final 1,5 fois plus grand que pour TiO_2 seul. Ce taux optimal est donc différent du taux précédemment cité par certains auteurs (3% molaire [7,39,42]), ceci reste compréhensible et dépend du changement des conditions opératoires et des précurseurs de couplage. Toutefois, il est à noter la valeur élevée de la constante obtenue à 2,5% et 3% de WO_3 .

3.5.2.3. Comparaison avec la lumière visible

Afin de pouvoir comparer les activités photocatalytiques sous la lumière visible et UV, il a été superposé dans la figure 48 les rendements à la fin de l'irradiation correspondants à chacun des cas de couplage.

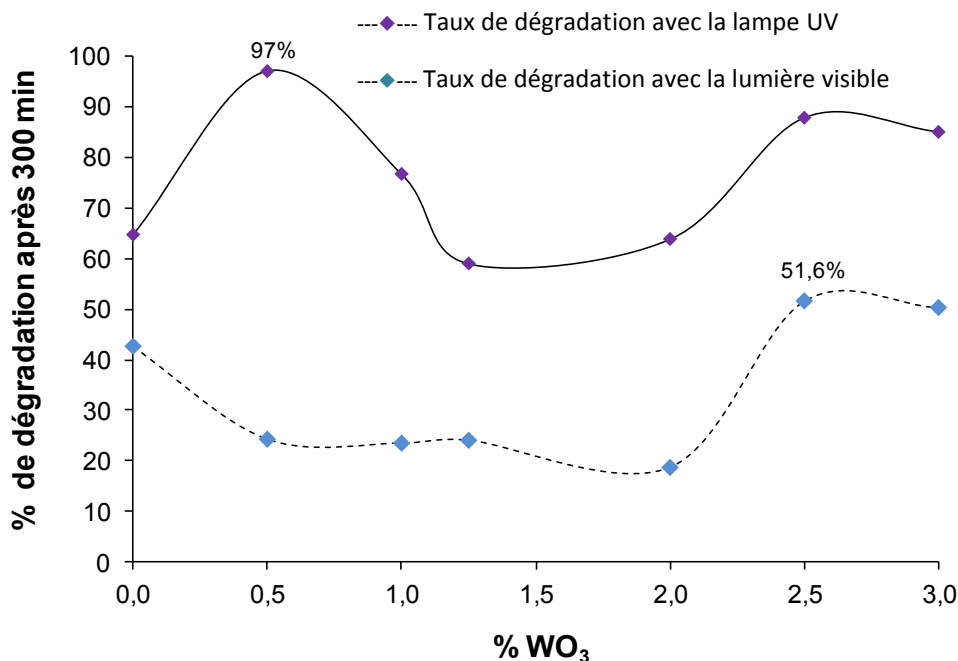


Figure 48 : Comparaison des taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation pour les photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-2), sous la lumière visible et UV

D'après la figure 48, les rendements de dégradation sont beaucoup plus importants avec l'irradiation UV qu'avec la lumière visible. Un taux de dégradation maximal de 97% a été obtenu avec le photocatalyseur TiO₂-0,5% WO₃ sous l'irradiation UV, contre un maximum de 51,6% atteint avec 2,5% de WO₃ sous la lumière visible. Les cinétiques de dégradation suivent aussi la même tendance (voir tableaux 6 et 7). Ce résultat est expliqué par :

- 1- L'énergie émise par la lampe UV est plus importante que celle de la lampe au visible.
- 2- TiO₂ qui constitue l'élément majoritaire dans le système TiO₂-WO₃ absorbe la totalité du rayonnement UV de la lampe, en revanche, il est peu activé par la lumière visible.

De nombreuses études ont déjà rapporté des résultats similaires. Tryba et al. [34] ont montré que le système TiO₂-WO₃ est actif avec les deux types de lampes utilisées (UV et visible) avec un rendement beaucoup plus important avec la lumière UV. Shifu et al. [17] ont aussi trouvé des rendements photocatalytiques du système TiO₂-WO₃ plus importants avec la lampe UV à 365 nm qu'avec celle de lumière visible à 405 nm.

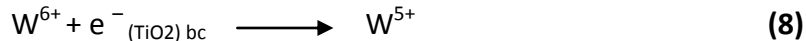
3.5.2.4. Discussion

L'avantage d'utiliser une lumière UV à 365nm c'est qu'elle peut exciter les deux semi-conducteurs TiO₂ (anatase et rutile) et WO₃. Par conséquent, un échange simultané d'électrons photogénérés de TiO₂ vers WO₃ et de trous dans le sens contraire se produit [17,40-41,35] (voir figure 49). WO₃ joue alors le rôle d'un centre de séparation électrons/trous pour TiO₂ sous ses deux formes allotropiques et l'augmentation de l'activité photocatalytique observée lors de la dégradation de l'acide salicylique par l'UV est tout à fait attendue.

L'excitation de la totalité du système couplé rend l'effet positif du WO₃ plus sensible sous l'irradiation UV que sous lumière visible.

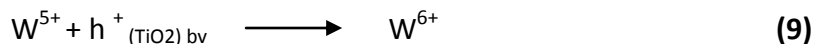
Dans la littérature, plusieurs auteurs ont confirmé l'effet positif de l'introduction de WO₃ au TiO₂ illuminé par une lumière UV [9,17,34,40,44], les raisons principales de cet effet positif sont les suivantes:

1- La présence d'accepteurs d'électrons qui sont les W⁶⁺ capables de piéger les électrons photogénérés sur la bande de conduction de TiO₂ selon l'équation (8), pour se réduire sous la forme W⁵⁺ [9,44] :



Ce piégeage retarde la recombinaison électrons/trous dans le photocatalyseur TiO₂ qui constitue l'élément majeur limitant la photocatalyse.

Mais il est à noter que ce premier point peut avoir un effet négatif dans le cas d'un fort taux de couplage avec WO₃. En effet, les cations W⁵⁺ peuvent se réoxyder en W⁶⁺ en réagissant avec les trous h⁺ de la bande de valence de TiO₂ selon l'équation (9) et peuvent ainsi être eux même une cause de recombinaison électrons/trous [9,44].



De plus, la forte présence de ces accepteurs d'électrons peut être à l'origine d'une diminution du taux de transfert d'électrons du semi-conducteur vers le O₂ et réduire par conséquent la production des anions superoxydes O₂^{•-}_(ads) qui vont se transformer en radicaux hydroperoxydes HO₂[•] (voir Eq. (6) et (7) dans le chapitre I).

WO₃ peut alors avoir dans certains cas un rôle inhibiteur. Ce phénomène est aussi présent sous la lumière visible pour la phase rutile/WO₃.

Ce rôle accélérateur et inhibiteur à certaines concentrations entrave la présence d'une concentration optimale en fonction de plusieurs paramètres, d'où la variation des méthodes de couplage.

2- L'augmentation de l'acidité de surface dans le système TiO_2/WO_3 , due à la présence de sites acides de « Lewis et Brönsted » qui sont liés aux cations W^{6+} , peut aussi être bénéfique pour la photocatalyse [44]. En effet l'acidité de surface engendre une plus grande affinité avec les donneurs d'électrons, augmente l'adsorption des OH^- et H_2O qui sont nécessaires à la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet et améliore le caractère hydrophile de la surface.

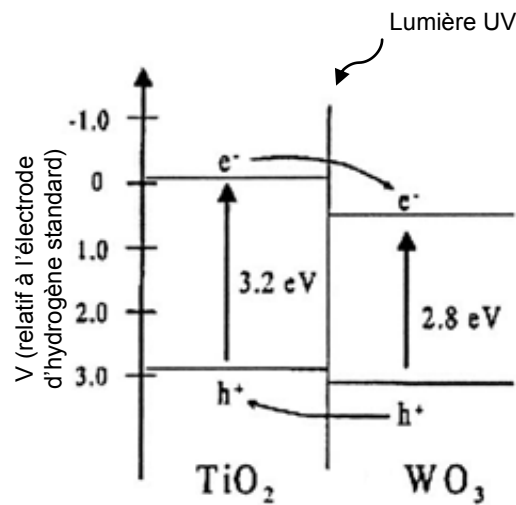


Figure 49: Transfert de charges entre les photocatalyseurs TiO_2 et WO_3 irradiés par la lampe UV [40]

4. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par la Méthode 3 : $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (MS-3)

La méthode 3 de préparation des films photocatalytiques $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (MS-3) consiste au mélange en phase solide de TiO_2 - Degussa P25 avec le paratungstate d'ammonium $((\text{NH}_4)_{10} \text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (précurseur de WO_3), tous les deux sous forme de poudre, en présence d'un monomère utilisé comme agent viscosifiant (voir méthode 3 décrite dans le chapitre II).

Les films de photocatalyseurs couplés sont déposés par spincoating sur le verre ordinaire avec différents pourcentages molaires de WO_3 par rapport à TiO_2 (entre 0,5% et 2,5% molaires).

4.1. Aspect visuel

Les films photocatalytiques préparés par la méthode 3 : $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (MS-3) présentent un aspect visuel uniforme, avec une homogénéité dans l'épaisseur de la couche qui est due à la méthode d'étalement par spincoating.

Il y a par ailleurs plus de transparence pour ces dépôts que pour ceux préparés par la méthode 2 (dépôt classique), cela peut être expliqué par la méthode d'étalement qui amène à moins de matière déposée (une seule couche de masse moyenne 15 mg correspondant à un taux de recouvrement de $0,07 \text{ mg.cm}^{-2}$)

La couleur blanche du TiO_2 -P25 est dominante dans tous les échantillons et aucune différence de couleur n'a été observée entre les photocatalyseurs couplés et TiO_2 seul.

L'adhésion n'est pas excellente, le film est facilement détérioré après un grattage très doux.

4.2. Propriétés optiques

4.2.1. Mesures de l'absorbance

Les spectres d'absorbance des films photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (MS-3) sont représentés dans la figure 50. Les valeurs de l'absorbance sont légèrement plus importantes pour les dépôts $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (MS-3) que celles pour les dépôts préparés par la méthode 1 : $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1), l'étalement étant fait par spincoating pour les deux méthodes. Par ailleurs, l'absorbance est beaucoup moins importante pour ces deux types de photocatalyseurs étalés par spincoating, que celle mesurée pour les photocatalyseurs préparés par simple déposition (méthode 2).

Cette observation montre que l'épaisseur de la couche obtenue par spincoating est plus faible que celle obtenue par simple déposition.

L'effet du couplage est difficilement observé car les spectres sont semblables et la limite d'absorbance n'est pas claire, la détermination du gap d'énergie a été plus difficile à cause de la présence de parties linéaires courtes sur les courbes $(A.h\nu)^2 = f(h\nu)$. Une valeur approximative moyenne de 3,1 eV a tout de même été mesurée à titre indicatif pour tous les photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (MS-3).

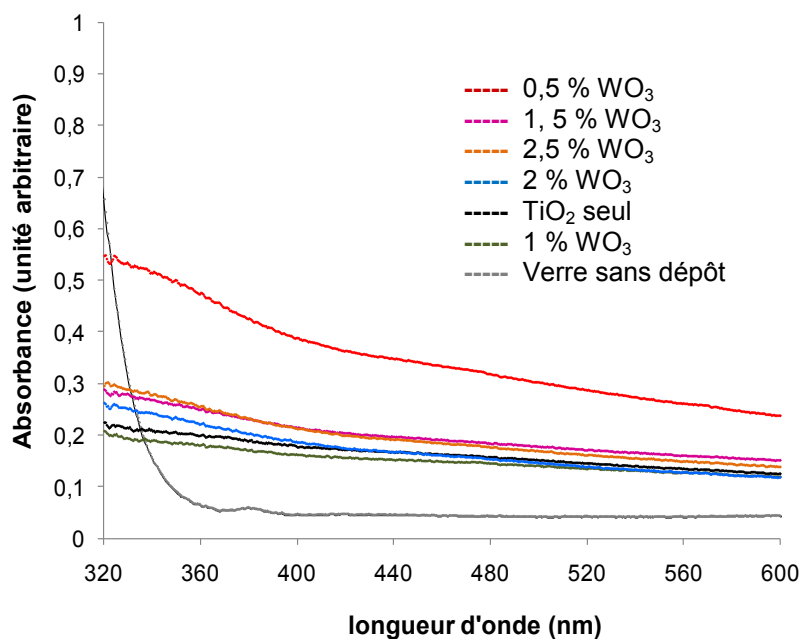


Figure 50: Superposition des spectres d'absorbance corrigés des dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (MS-3)

4.2.2. Mesures de l'absorption réelle

4.2.2.1. Réflexion

Les spectres de réflexion des dépôt photocatalytiques TiO₂-WO₃ (MS-3) sont représentés dans la figure 51, ils ont la même allure que celui du TiO₂ seul, avec une différence entre les valeurs de réflexion certainement due à la différence des épaisseurs de couches. Ce résultat montre qu'il n'y a pas d'effet de couplage sur les propriétés optiques de réflexion de TiO₂.

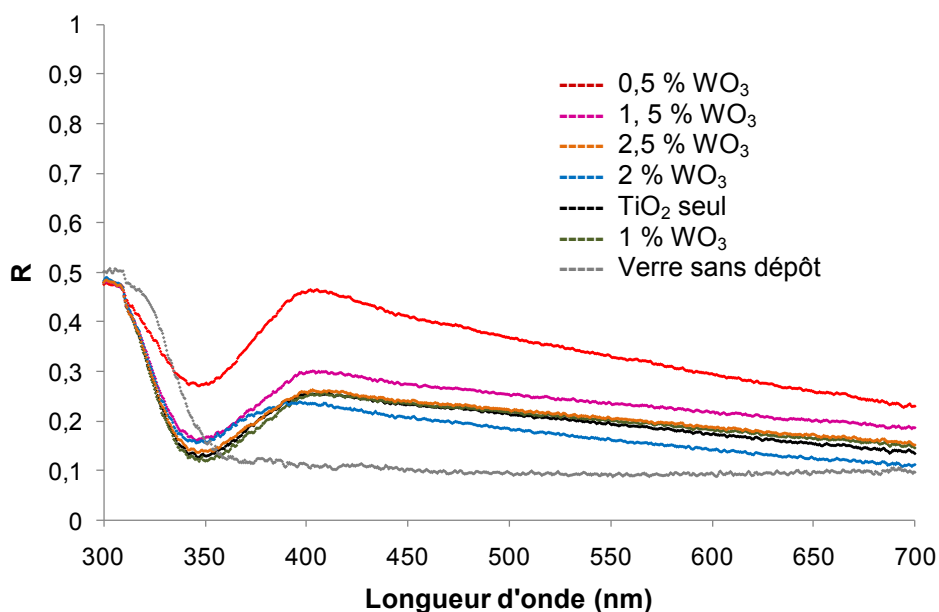


Figure 51 : Superposition des spectres corrigés de la réflexion diffuse des dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (MS-3)

La réflexion est moins importante dans le domaine du visible pour ces dépôts préparés par la méthode 3 (étalement par spincoating) que pour les dépôts préparés par la méthode 2 (dépôt classique), cela peut être expliqué par le caractère moins diffusant et/ou la plus faible quantité de matière obtenue par spincoating (les taux de remplissage sont de 0,07 mg.cm⁻² et 0,2 mg.cm⁻² respectivement pour les méthodes 3 et 2).

4.2.2.2. Transmission

Les spectres de réflexion des dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (MS-3) sont représentés dans la figure 52, la même allure est observée et il n'y a pas d'effet de couplage remarqué.

La transmission est relativement élevée avec un cas particulier de 0,5% WO₃ qui peut être lié à l'épaisseur de la couche. Toutefois, la principale remarque qui peut être tirée c'est que la transmission a diminué généralement pour ces photocatalyseurs par rapport aux photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (SG-1), il y aurait plus d'absorption de la lumière dans l'UV et le visible pour les photocatalyseurs à base de TiO₂ commercial.

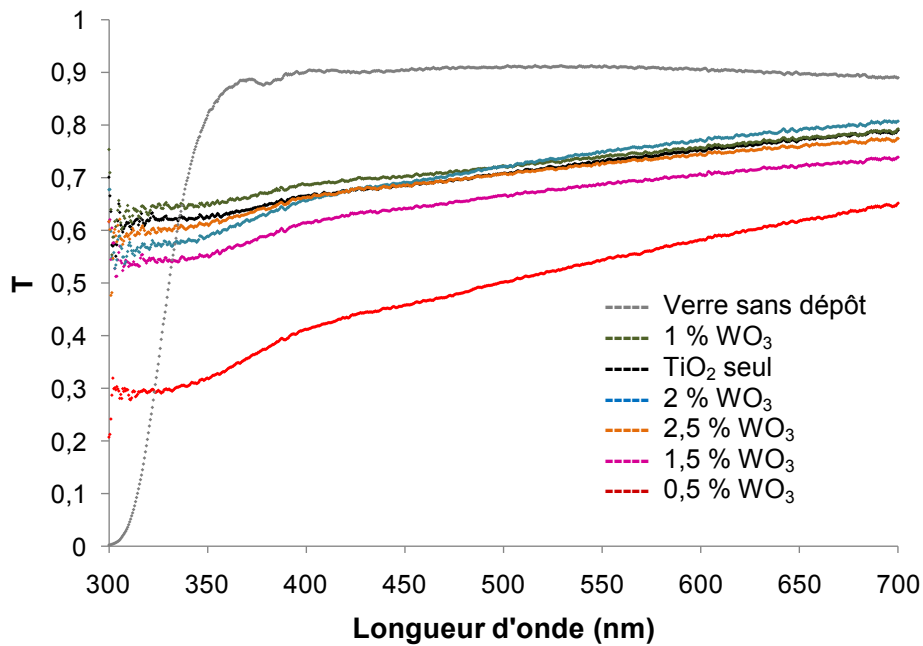


Figure 52: Superposition des spectres corrigés de la transmission des dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (MS-3)

4.2.2.3. Absorption

Les spectres d'absorption réelle du flux lumineux sont déduits de la réflexion et la transmission, ils sont représentés dans la figure 53.

L'absorption dans la zone des ultraviolets 320-400 nm est toujours existante et elle diminue considérablement aux alentours de 390 nm, c'est la caractéristique optique de TiO₂.

L'allure des spectres est presque la même pour les photocatalyseurs couplés et non couplés et il n'y a pas de décalage de la limite de l'absorption, le couplage avec WO₃ n'a pas d'effet sur les propriétés optiques d'absorption des dépôts.

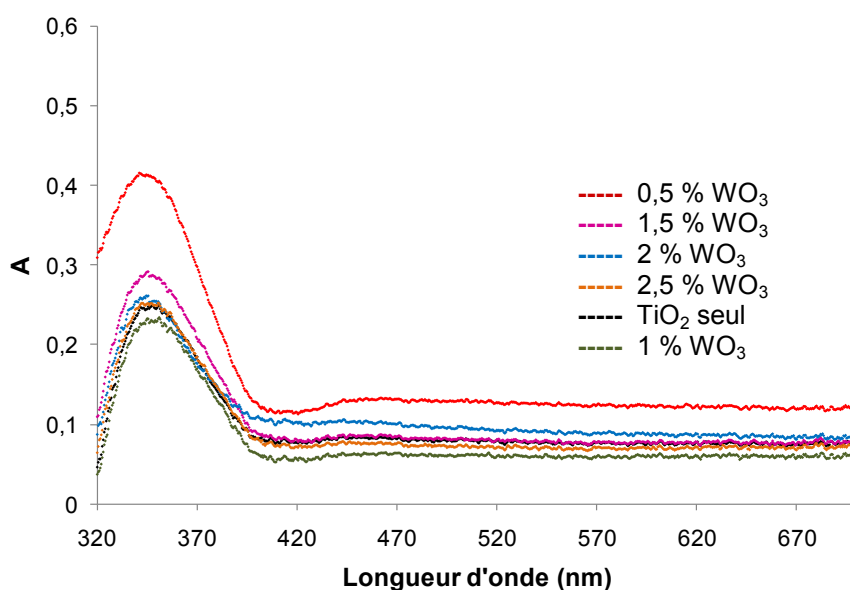


Figure 53: Superposition des spectres corrigés d'absorption des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (MS-3)

4.3. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (MS-3)

4.3.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lumière visible et en utilisant les dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (MS-3) suit généralement une cinétique d'ordre 1. Les transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ des différents cas de couplage avec WO_3 ainsi que pour TiO_2 seul ont été tracées et les constantes apparentes de la cinétique d'ordre 1 ont été mesurées. Les valeurs sont représentées dans le tableau 8.

Tableau 8 : $k_{\text{app ordre 1}}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière visible (photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (MS-3))

% de WO_3	$k_{\text{app ordre 1}}$ (min^{-1})	R^2
0,0	0,0025	0,98
0,5	0,0021	0,93
1,0	0,0017	0,95
1,5	0,0026	0,95
2,0	0,0026	0,80
2,5	0,0019	0,97

Les rendements photocatalytiques à la fin de l'expérience de photocatalyse ont aussi été mesurés (Figure 54).

D'après la figure 54 et le tableau 8, il y a une légère diminution de l'activité photocatalytique avec le couplage, surtout observée pour le cas de 1% et 2,5% de couplage où 40% de dégradation est obtenue à la fin du test de photocatalyse, (55% pour TiO₂ seul).

Cette inhibition peut être liée au mauvais contact entre les particules de TiO₂ et WO₃ ou bien au rôle inhibiteur de WO₃, précédemment décrit.

Il est à noter que pour le cas de TiO₂-2,5%WO₃, préparé par la méthode 2: TiO₂ WO₃ (IM-2) en utilisant le même TiO₂-Degussa P25 et WO₃ à partir d'un précurseur différent, une amélioration de la photocatalyse par rapport au TiO₂ seul a été observée.

Cette remarque montre l'importance de la méthode de couplage pour définir le rôle de WO₃ et pour assurer le contact intime entre les particules de TiO₂ et de WO₃.

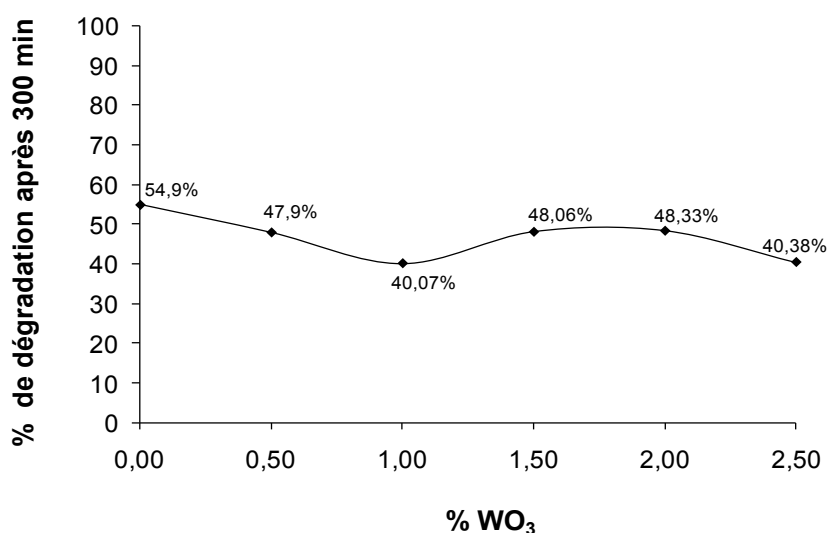


Figure 54 : Taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation avec la lampe à lumière visible en fonction du % de WO₃ (photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (MS-3))

4.3.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lampe UV en utilisant des dépôts de photocatalyseurs préparés par la méthode 3 : TiO₂-WO₃ (MS-3) suit une cinétique d'ordre 1. Les transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ des différents cas de couplage avec WO₃ ont été tracées et les constantes apparentes ont été mesurées, les valeurs sont représentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : $k_{app\ ordre 1}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière UV (photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (MS-3))

% de WO ₃	k _{app ordre 1} (min ⁻¹)	R ²
0,0	0,0037	0,99
0,5	0,0072	0,96
1,0	0,0041	0,91
1,5	0,0018	0,86
2,0	0,0014	0,81
2,5	0,0015	0,98

Une nette amélioration de l'activité photocatalytique du système TiO₂-WO₃ est notée par le couplage avec 0,5% molaire de WO₃ suivie d'une diminution de l'activité pour le reste des pourcentages, la même tendance a été observée pour les dépôts préparés par la méthode 2.

Le pourcentage 0,5% de WO₃ semble être l'optimum de couplage commun pour les deux méthodes 2 et 3.

L'effet positif du couplage par 0,5% et 1% de WO₃ est expliqué par le transfert de charges à double sens entre les deux photocatalyseurs TiO₂ et WO₃ excités par la lampe UV. Mais au dessus de ces deux taux de couplage, la diminution de l'activité photocatalytique par rapport au TiO₂ non couplé montre une autre fois le rôle inhibiteur que peut avoir WO₃.

Les rendements photocatalytiques à la fin de l'expérience de photocatalyse ont été mesurés et comparés à ceux avec la lampe visible (voir figure 55). Le rendement photocatalytique sous la lampe UV est plus important que celui sous lumière visible pour un couplage jusqu'à 1%. Pour 1,5 %, 2% et 2,5% de WO₃ le rendement est plus élevé avec la lampe visible, c'est un résultat positif qui montre que le couplage avec WO₃ peut améliorer l'activité sous la lumière au visible par rapport à l'UV.

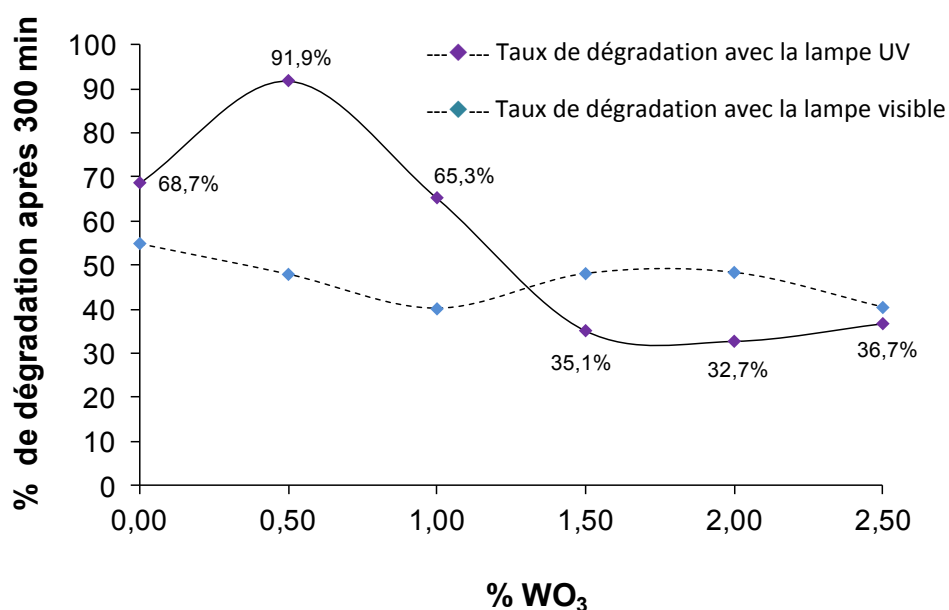


Figure 55 : Comparaison des taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation par la lampe UV et visible (dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (MS-3))

5. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par imprégnation humide :

Méthode 4 : TiO₂ - WO₃ (IM-4)

5.1. Aspect visuel

Les films photocatalytiques préparés par la procédure 4 et déposés sur le verre ITO présentent un aspect visuel uniforme et un recouvrement total de la surface, la couleur blanche du TiO₂-P25 est dominante dans tous les échantillons et aucune différence de couleur n'a été observée entre les photocatalyseurs couplés et non couplés. La suspension dans l'éthanol absolu semble améliorer l'uniformité et le recouvrement sur le substrat en ITO.

5.2. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage

L'imagerie par microscope électronique à balayage a été faite pour les dépôts photocatalytiques 0,5%-WO₃/TiO₂ et 4%-WO₃/TiO₂ préparés par la méthode 4. Un aspect similaire est observé pour les deux dépôts qui sont compacts et présentant des sillons qui sont dus essentiellement au retrait après la calcination.

L'analyse spectrale des éléments dans l'ensemble de la zone délimitée par les photographies MEB (figure 56-a et 56-b) montre l'existence de TiO₂ (existence de pics de Ti

et pics de O) ainsi que l'indium qui est un élément composant du verre ITO, la détection de ce dernier est faite dans les zones non couvertes par TiO_2 .

L'analyse surfacique faite par RX sur les images MEB nous donne une idée sur le recouvrement des dépôts sur le verre ITO : le pic de l'indium dans les deux échantillons n'est pas important par rapport à celui du Ti ce qui confirme le bon recouvrement du dépôt sur le verre ITO malgré la déposition d'une seule couche.

L'éthanol utilisé comme agent dispersant des particules de TiO_2 permet d'obtenir un dépôt plus homogène avec moins d'agglomérats que celui obtenu pour TiO_2 dispersé dans l'eau (voir figure 44).

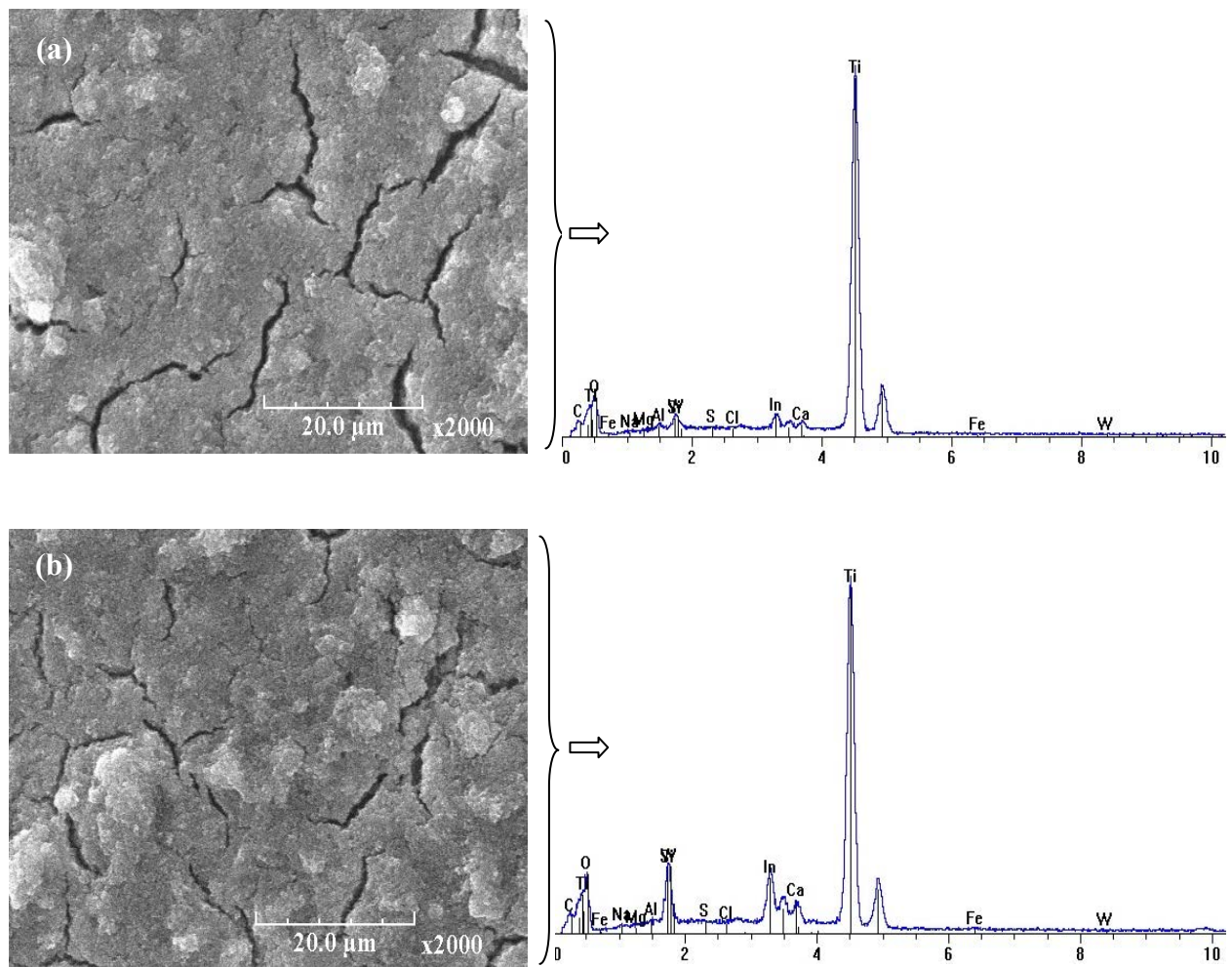


Figure 56: Image par microscope électronique à balayage des photocatalyseurs préparés par la Méthode 4 : $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-4) avec le spectre moyen des éléments pour la zone délimitée par la photographie, a : TiO_2 -0,5% WO_3 , b : TiO_2 -4% WO_3

5.3. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par les dépôts TiO₂-WO₃ (IM-4)

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lampe blanche et UV en utilisant les dépôts photocatalytiques préparés par la méthode 4 suit une cinétique d'ordre 1 (voir figures 5 et 6 de l'annexe III). Les constantes apparentes du premier ordre de dégradations sont mesurées et les valeurs sont dans le tableau 10. Les taux de dégradation après 300 minutes d'irradiation sont mesurés pour chaque pourcentage de couplage avec WO₃ et sont illustrés dans la figure 57.

Tableau 10 : $k_{app\text{ ordre }1}$ de la dégradation de l'acide salicylique (photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-4)), a : Lumière visible, b : lumière UV

a			b		
% de WO ₃	$k_{app\text{ ordre }1}$ (min ⁻¹)	R ²	% de WO ₃	$k_{app\text{ ordre }1}$ (min ⁻¹)	R ²
0	0,0015	0,98	0	0,0107	0,95
0,5	0,0012	0,98	0,5	0,0116	0,97
1	0,0017	0,99	1	0,0085	0,99
2	0,0010	0,98	2	0,0056	0,98
3	0,0013	0,96	3	0,0073	0,98
4	0,0013	0,98	4	0,0109	0,99
5	0,0011	0,98	5	0,0059	0,98

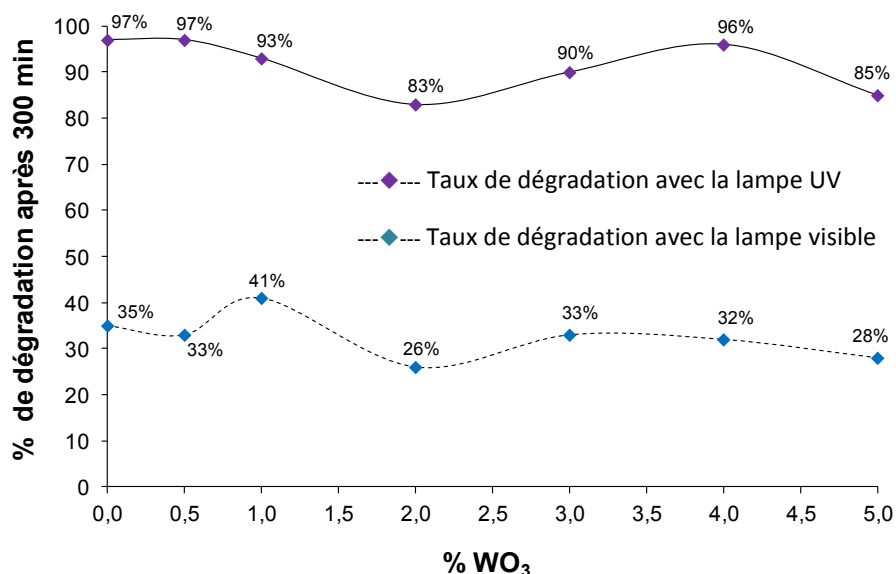


Figure 57: Comparaison des taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation par la lampe UV et blanche (photocatalyseurs préparés par la Méthode 4 : TiO₂ - WO₃ (IM-4), substrat ITO)

Pour l'irradiation avec la lampe visible, une diminution de l'activité photocatalytique est généralement observée avec le couplage, sauf pour le cas de 1% de WO_3 où il y a une légère augmentation. Cette diminution peut être due à l'effet inhibiteur de WO_3 précédemment expliqué pour les photocatalyseurs $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-2) et obtenu à des pourcentages supérieurs à 1% de WO_3 .

L'activité photocatalytique avec la lampe UV diminue aussi avec le couplage pour les mêmes raisons déjà expliquées, l'effet inhibiteur est alors observé avec les deux types de lumières. Les taux de photodégradation avec la lampe UV sont par ailleurs très élevés (entre 83% et 97%) ce qui montre l'effet positif de l'éthanol qui donne une bonne dispersion des particules de TiO_2 et amène à leur bonne exposition sous les photons incidents.

En comparant les résultats avec les deux types de lampes (figure 57), il est clair que les rendements des dépôts photocatalytiques sous l'irradiation UV sont plus importants que ceux sous la lumière blanche pour tous les pourcentages de couplage. Le couplage avec WO_3 n'a pas permis dans ce cas d'activer le système $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-4) avec le visible plus que son activité avec l'UV.

5.4. Effet du substrat

Afin de comparer les activités photocatalytiques des dépôts $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ (IM-4) sur le substrat en verre ordinaire à celles des dépôts sur le verre ITO, la même suspension éthanol- TiO_2 couplé avec 4% de WO_3 a été choisie pour être déposée sur les deux substrats avec le même taux de remplissage de $0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$.

Les résultats de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière visible (Figure 58-a) montrent qu'il n'y a pas de changement considérable dans la cinétique et le taux de dégradation final entre les dépôts sur le verre ordinaire et ceux sur l'ITO (voir tableau 11). Le substrat n'agit pas dans ce cas sur l'activité photocatalytique du dépôt.

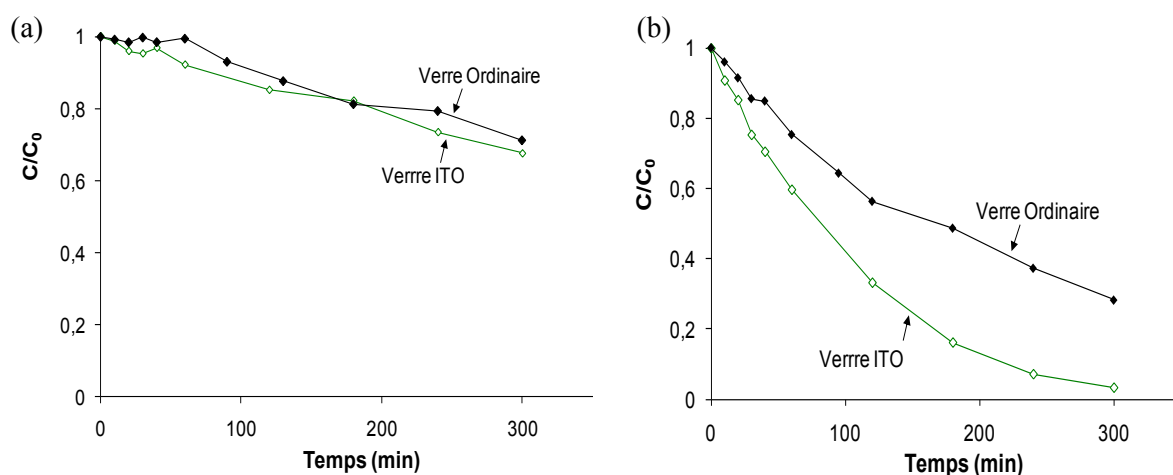


Figure 58: Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par le photocatalyseur $TiO_2-4\%WO_3$ préparé par la méthode 4 et déposé sur les substrats en verre ordinaire et ITO, a : sous la lumière blanche, b : sous la lumière UV

Tableau 11 : Comparaison de l'activité photocatalytique sous UV et visible du photocatalyseur $TiO_2-4\%WO_3$ (méthode 4) déposé sur différents substrats

Substrat		Lumière visible	Lumière UV
verre ordinaire	$k_{app\ ordre\ 1}$ (min^{-1})	0,001	0,0042
	% dégradation (à 300 min)	28,8	71
verre ITO	$k_{app\ ordre\ 1}$ (min^{-1})	0,0013	0,0109
	% dégradation (à 300 min)	32	96

Théoriquement TiO_2 absorbe les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, il laisse passer alors la majorité du rayonnement émis par la lampe visible à la couche d'ITO. Or d'après le spectre d'absorption du verre ITO (figure 12-b), ce dernier absorbe les longueurs d'ondes en dessous de 350 nm et il est donc complètement transparent au spectre de la lampe blanche (figure 19). D'autant plus que le semi-conducteur ITO est connu pour avoir un gap entre 3,5 ($\lambda < 354$ nm) et 4,3 eV ($\lambda < 288$ nm) [10,64], l'énergie émise par la lampe blanche ne peut donc pas activer ce dernier.

Cependant, une remarquable amélioration de l'activité photocatalytique du même dépôt $TiO_2-4\%WO_3$ est observée en passant du substrat en verre ordinaire à celui en verre ITO pour le cas de l'irradiation par la lampe UV (Figure 58-b). TiO_2 absorbe dans ce cas la majorité du flux lumineux émis par la lampe UV (voir spectre de la lampe UV, figure 17). Mais puisque les

longueurs d'ondes supérieures à 380 nm et l'infime quantité de photons qui traverse les sillons créés par le retrait du dépôt de TiO_2 (voir l'image MEB figure 56) ne suffisent pas pour exciter l'ITO, il n'est pas possible d'assister à un échange de charges à double sens entre ce dernier et TiO_2 .

D'après Chorfi et al. [10], l'ITO est connu pour avoir plus d'affinité pour les électrons que TiO_2 , l'attraction par ce dernier des électrons photogénérés à la bande de conduction de TiO_2 qui va diminuer la recombinaison électrons/trous pourrait alors expliquer l'effet positif observé.

5.5. Effet de la suspension: H_2O / éthanol

L'effet de la suspension contenant le photocatalyseur a été testé à travers les expériences de photocatalyse par des dépôts préparés à partir des deux suspensions d'éthanol et d'eau. Les dépôts, préparés par la méthode 4, ont le même taux de remplissage ($0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$) et le même pourcentage de couplage de 2% de WO_3 .

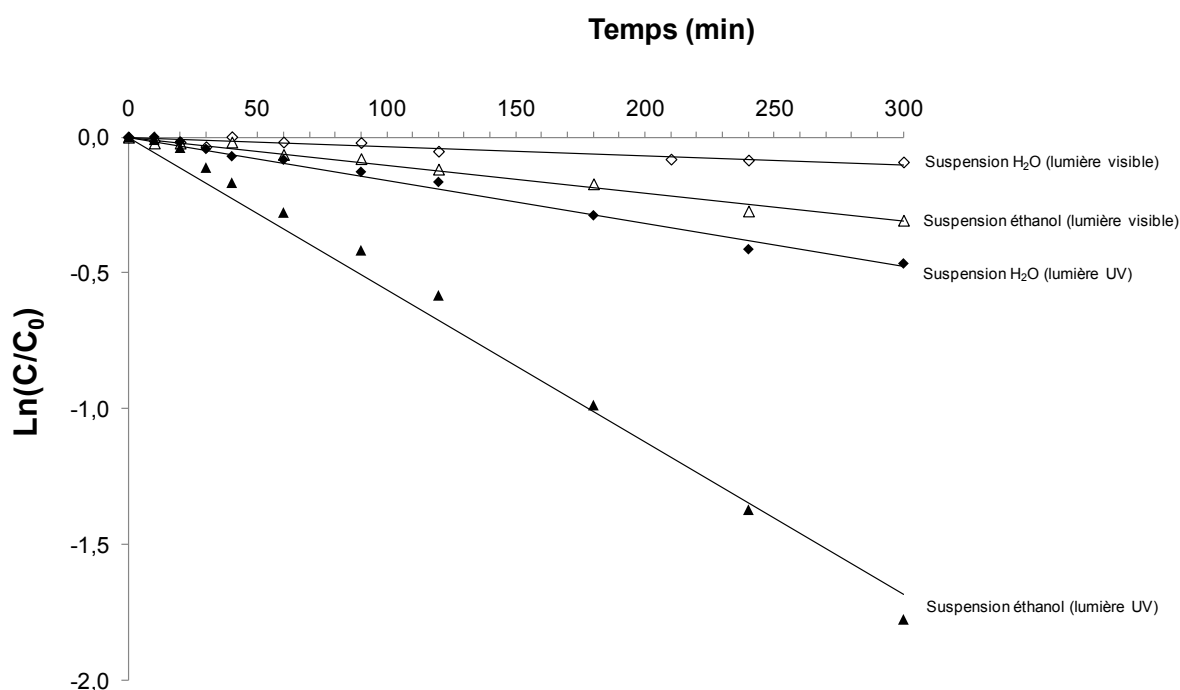


Figure 59: $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour les dépôts sur ITO préparés à partir d'une suspension en eau et une suspension en éthanol (avec 2% de WO_3)

Tableau 12 : Comparaison de l'activité photocatalytique sous UV et visible du photocatalyseur $\text{TiO}_2\text{-2\%WO}_3$ (méthode 4) préparé avec différentes suspensions

Suspension		Lumière visible	Lumière UV
100% H ₂ O	k _{app ordre 1} (min ⁻¹)	0,0003	0,0016
	% dégradation (à 300 min)	8,7	37
100% éthanol	k _{app ordre 1} (min ⁻¹)	0,001	0,0056
	% dégradation (à 300 min)	26	83

D'après la figure 59 et le tableau 12, les dépôts préparés à partir la suspension d'éthanol sont beaucoup plus actifs que ceux préparés à partir la suspension eau. L'éthanol est un bon agent dispersant qui aboutit à des dépôts plus homogènes à l'œil nu et une structure plus compacte avec moins d'agglomération de particules à l'échelle microscopique (voir figures 44 et 56).

L'effet positif de l'éthanol comme agent dispersant est surtout observé sous l'irradiation UV avec une cinétique trois fois plus rapide et un taux de dégradation 2,5 fois plus élevé pour les dépôts préparés par une suspension d'éthanol que pour ceux par une suspension d'eau (voir figure 50). Ce résultat montre l'importance de la dispersion des particules du photocatalyseur qui augmente la surface disponible pour les photons incidents et assure plus de contact entre les particules des semi-conducteurs dans le cas d'un couplage.

5.6. Effet du nombre de couches

Afin de voir l'effet du nombre de couches déposées sur l'activité photocatalytique, la suspension éthanol-3%WO₃/TiO₂ a été choisie pour être déposée sur le verre ITO. Trois tests de photocatalyse ont été effectués en utilisant des dépôts à une, deux et trois couches de photocatalyseurs, la masse de chaque couche est identique (35mg/couche) et les taux de remplissage sont de 0,18 mg.cm⁻², 0,36 mg.cm⁻² et 0,54 mg.cm⁻² respectivement pour une, deux et trois couches (Figure 60).

Tableau 13: Comparaison de l'activité photocatalytique sous UV et visible du photocatalyseur TiO₂-3%WO₃ (méthode 4) déposé sur le verre ITO

Nombre de couches		Lumière visible	Lumière UV
1	$k_{app\ ordre\ 1}$ (min^{-1})	0,0013	0,0073
	% dégradation (à 300 min)	33,7	90
2	$k_{app\ ordre\ 1}$ (min^{-1})	0,0003	0,0066
	% dégradation (à 300 min)	10	87,5
3	$k_{app\ ordre\ 1}$ (min^{-1})	0,001	0,0098
	% dégradation (à 300 min)	27,7	95

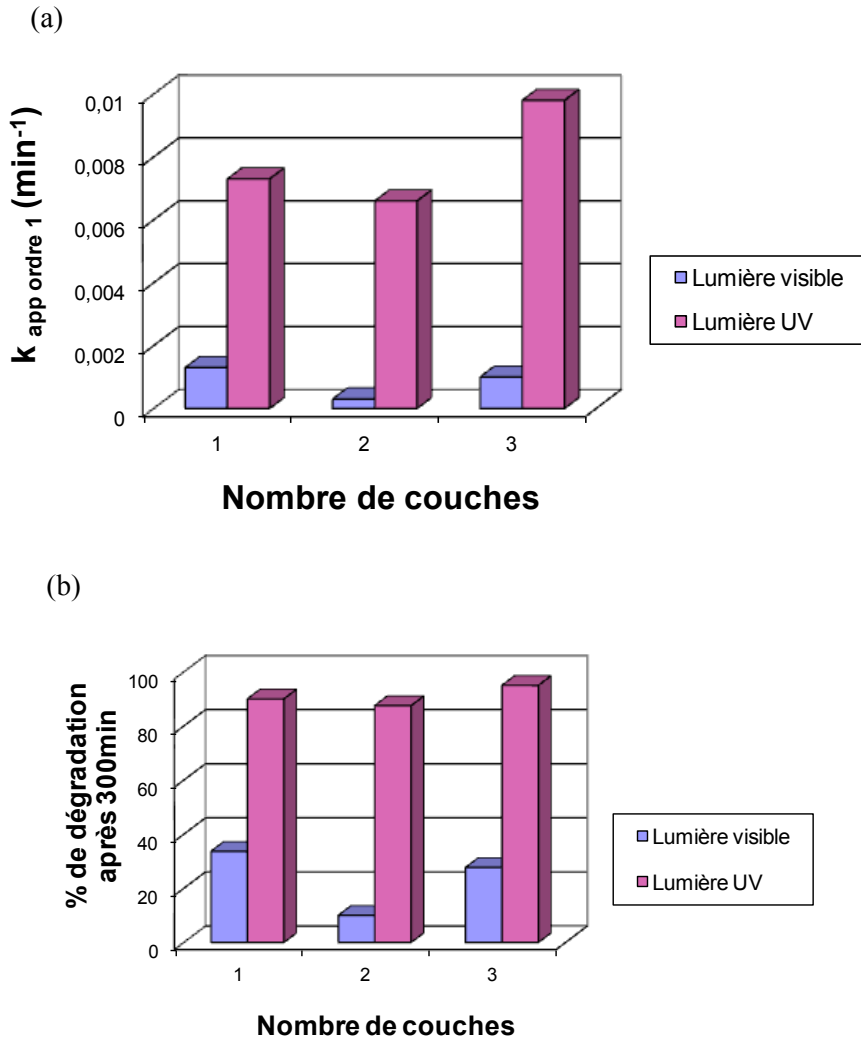


Figure 60 : Effet du nombre de couches sur l'activité photocatalytique sous UV et visible du (photocatalyseur $\text{TiO}_2\text{-}3\%\text{WO}_3$ préparé par la méthode 4)

a : histogramme des constantes $k_{app\ ordre\ 1}$

b : histogramme des taux de dégradation après 300 min d'irradiation

D'après le tableau 13 et la figure 60, une seule couche déposée conduit à des activités photocatalytiques supérieures à celles avec deux et trois couches sous l'irradiation avec la

lampe visible. Il est à noter que les performances photocatalytiques diminuent avec deux couches et ce phénomène reste inexpliqué.

Tandis que sous l'irradiation UV, on obtient des performances supérieures par le dépôt de trois couches. Ces résultats nous montrent l'augmentation de la masse du photocatalyseur et de l'épaisseur de la couche n'est pas toujours proportionnelle à l'augmentation de l'activité photocatalytique de ce dernier, un surplus de particules peut engendrer une tendance à la recombinaison électrons /trous. Il existerait en général un taux de remplissage optimal au dessus duquel on obtient une activité constante voir qui diminue. Par ailleurs, il a été démontré dans l'étude de Ould-Mame [12] qu'au delà du taux de recouvrement de 0,18 mg.cm⁻² la vitesse de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec TiO₂-P25 commercial supporté sur le verre ordinaire est presque constante.

5.7. Caractérisation électrochimique des dépôts TiO₂-WO₃ et photodégradation du colorant Amido black

Les photocatalyseurs TiO₂-WO₃ avec un pourcentage de couplage entre 1% et 5% molaire ont été préparés par la méthode 4 précédemment décrite mais avec l'eau comme solvant au lieu de l'éthanol absolu. La suspension a été pulvérisée sur le substrat avec un taux de remplissage moyen de 0,6 mg.cm⁻². Les films obtenus ont été mis à sec pendant 2 heures sur un bain de sable à une température d'environ 120°C puis calcinés à 475°C.

5.7.1. Propriétés optiques des dépôts: mesures de l'absorbance

D'après les spectres de l'absorbance des plaquettes préparées pour les tests électrochimiques (figure 7, annexe III), la limite de l'absorbance est décalée vers les longueurs d'ondes du visible avec le couplage en WO₃. Les valeurs du gap correspondantes à chaque cas de couplage ont été mesurées (figure 8, annexe III) et sont représentées dans la figure 61. Le gap diminue avec le couplage pour atteindre une valeur minimale de 2,5 eV pour les cas de 3% et 4% de WO₃.

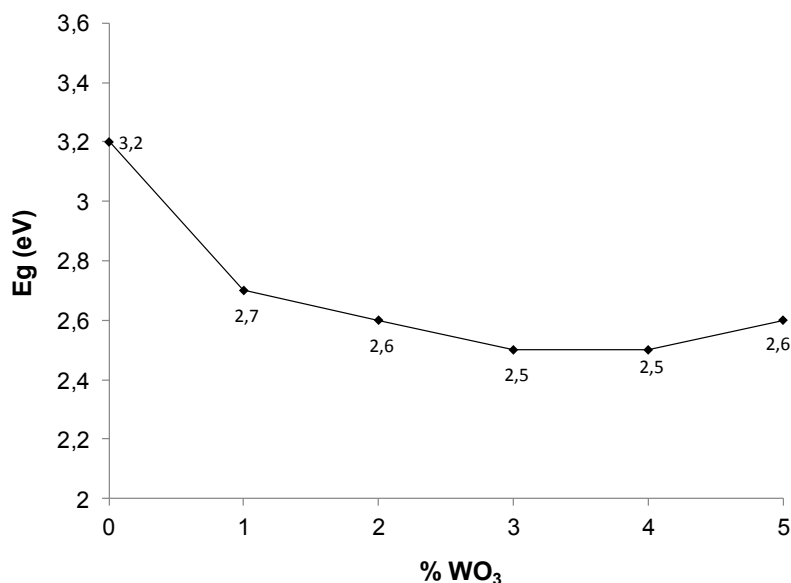


Figure 61: Evolution du gap mesuré en fonction du pourcentage molaire en WO₃ (photocatalyseurs TiO₂-WO₃ préparés par la méthode 4 pour les tests électrochimiques)

5.7.2. Potentiel en circuit ouvert (EPCO)

5.7.2.1. Comparaison de E_{P_{CO}} pour le verre ITO sans dépôt et avec dépôt

Le potentiel en circuit ouvert a été mesuré sur le verre ITO sans dépôt et avec dépôt à 0,6 mg.cm⁻² de TiO₂ non couplé (Figure 62).

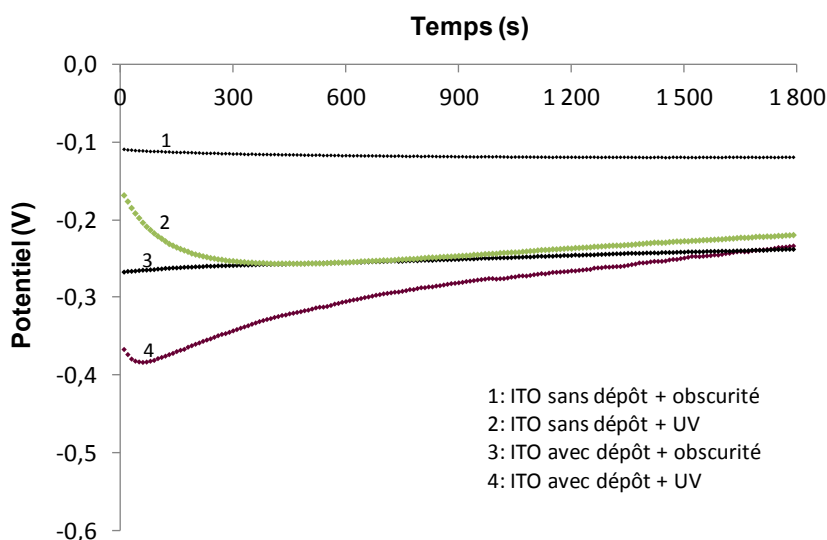


Figure 62: Courbes temps/potentiel, verre ITO sans et avec dépôt de TiO₂ (0,6 mg.cm⁻²)

Le potentiel du verre ITO sans dépôt diminue sous l'irradiation UV ($\lambda > 254$ nm), ce qui montre l'accumulation d'électrons sur l'électrode de travail. L'ITO semi-conducteur est

excité par l'UV ce qui génère des électrons sur sa bande de conduction. Il est à noter que dans la littérature l'ensemble oxyde d'indium-étain a un gap d'environ 4,18 eV susceptible d'être excité par une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 296 nm [10] or la lampe UV utilisée émet à des longueurs d'ondes $\lambda > 254$ nm (voir figure 21), l'ITO est donc excité par cette lampe en accord avec la variation de E_{pco} .

Le potentiel du verre ITO avec un dépôt de TiO_2 est plus négatif que celui du verre sans dépôt dans l'obscurité. En présence d'UV, une importante diminution du potentiel est observée. Un grand nombre d'électrons photogénérés est produit suite à l'excitation de TiO_2 .

Le potentiel augmente au cours du temps pour revenir à des valeurs similaires à celles sans UV. Ce comportement est certainement dû à la recombinaison électrons/trous qui diminue le nombre d'électrons disponibles sur l'électrode et annule l'effet de l'excitation.

5.7.2.2. Effet du couplage avec WO_3

Afin de pouvoir comparer les potentiels à circuit ouvert des photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ à celui du TiO_2 non couplé, des électrodes avec des dépôts de TiO_2 couplé avec WO_3 (entre 1 et 4% molaires) ont été préparées avec un même taux de remplissage de $0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$.

Les potentiels mesurés à l'obscurité pour les dépôts avec différents cas de couplage sont moins négatifs et constants au cours du temps (entre -0,12 et -0,25 V) par rapport à l'absence de WO_3 (figure 63). Le couplage avec WO_3 n'a pas un grand effet sur les potentiels, le nombre d'électrons sur les électrodes de TiO_2 couplé ou non reste le même puisqu'il n'y a pas de source d'excitation des photocatalyseurs.

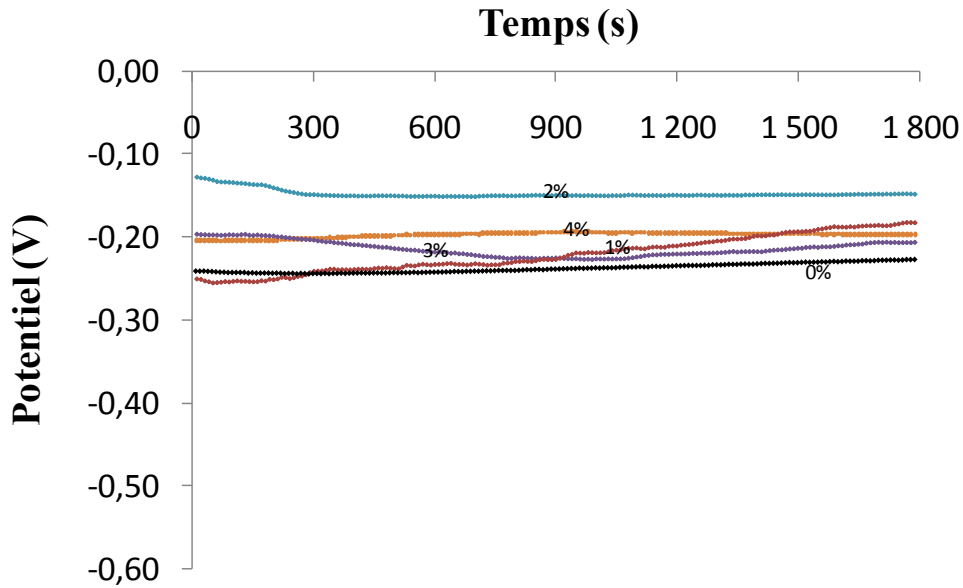


Figure 63 : Courbes potentiel/temps des dépôts de $0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ à l'obscurité (% de WO_3 est indiqué)

Les potentiels mesurés sous l'irradiation UV pour les dépôts avec différents cas de couplage sont représentés sur la figure 64, deux principales observations peuvent être faites :

- le potentiel en circuit ouvert diminue avec l'introduction du WO_3 , plus d'électrons sont alors accumulés sur la surface de l'électrode. Ce résultat montre que le couplage avec WO_3 permet la séparation des paires électrons/trous et libère par conséquent plus d'électrons qui seront accumulés sur l'électrode. L'ajout de 1% à 3% de WO_3 conduit à des E_{pco} similaires de -0,55 V à -0,60 V. Par contre, une diminution plus importante est engendrée par 4% de WO_3 ($\sim -0,72 \text{ V}$).
- l'augmentation progressive au cours du temps du potentiel à circuit ouvert, observée pour le dépôt de TiO_2 non couplé et due au phénomène de recombinaison e^-/h^+ , n'est pas observée pour les cas de couplage où le potentiel reste constant au cours du temps. L'ajout de WO_3 aurait diminué la recombinaison e^-/h^+ .

Les deux observations faites montrent l'effet positif de l'introduction du WO_3 qui agit comme élément séparateur des paires électrons/trous.

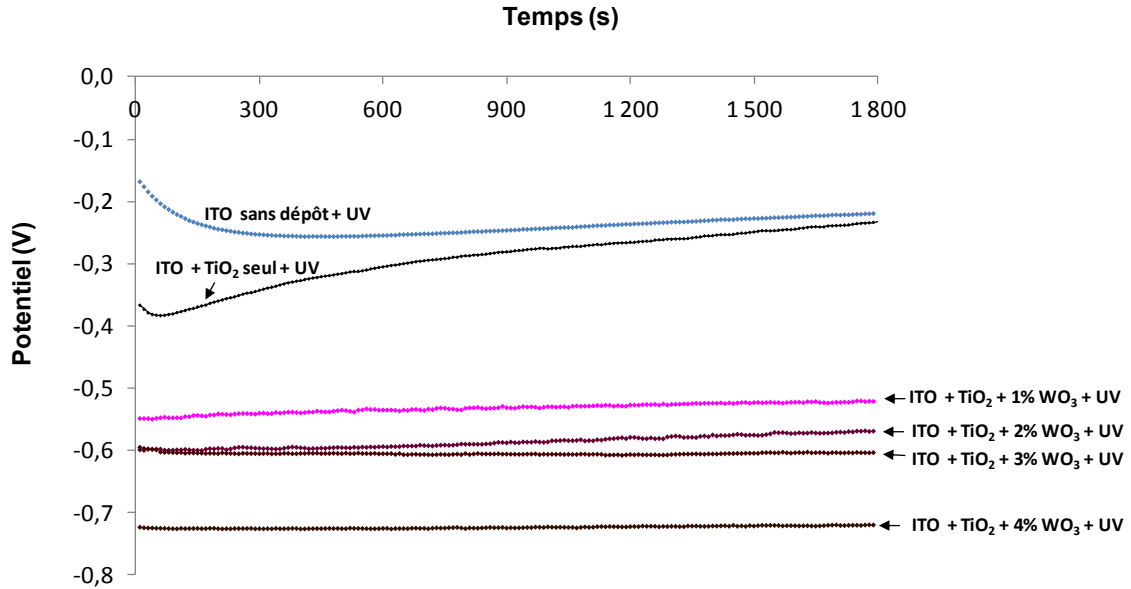


Figure 64: Courbes temps/potentiel des dépôts de $0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ sous l'irradiation UV ($\lambda > 254 \text{ nm}$) (% de WO_3 indiqué)

5.7.3. Photocourant (I_{ph})

Les mesures du photocourant ont été faites dans le réacteur électrochimique (Figure 20) pour le verre ITO sans dépôt et avec les films photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$. Les plaques sont mises en alternance dans l'obscurité et sous irradiation UV pendant des intervalles de temps de 30 secondes pour chaque cas. La mesure du photocourant est faite simultanément pour une durée totale de 180 secondes.

D'après la figure 65, le courant photogénéré sur le dépôt de ITO+TiO_2 non couplé est presque égal à celui sur l'ITO sans dépôt. L'effet recombinaison est prépondérant, en accord avec le potentiel.

Le photocourant augmente considérablement avec le couplage par WO_3 jusqu'à atteindre la valeur de $130 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pour le cas de couplage de 4%. WO_3 joue le rôle d'accepteur d'électrons (photogénérés sur la bande de conduction de TiO_2) et empêche par conséquent la recombinaison électrons/trous, ce qui augmente le photocourant.

D'une façon cohérente avec les résultats du potentiel en circuit ouvert, le cas de couplage de 4% de WO_3 permet d'obtenir le plus important photocourant et le plus bas taux de recombinaison.

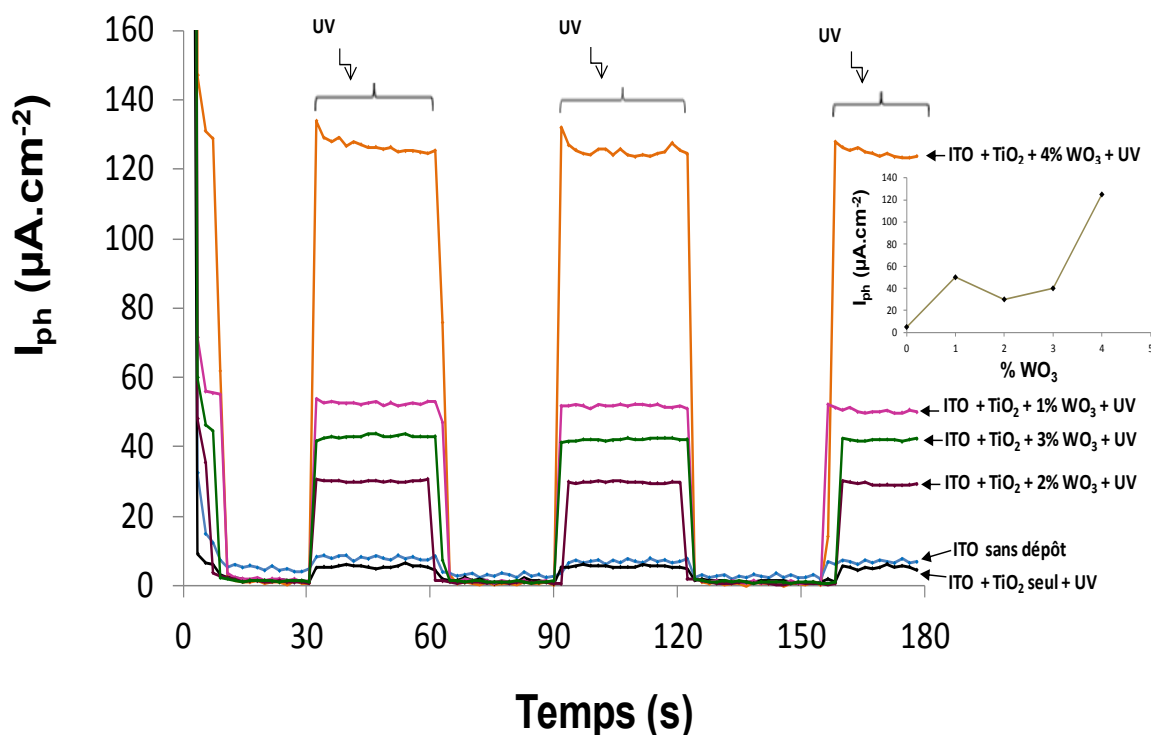


Figure 65: Mesure du photocourant dans l'obscurité et sous l'irradiation UV ($\lambda > 254 \text{ nm}$) pour les dépôts de $0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (% de WO_3 indiqué)

5.7.4. Spectroscopie d'impédance

Les diagrammes d'impédance correspondants aux films photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ et sous l'irradiation UV sont représentés dans la figure 66.

La résistance de polarisation R_p diminue de plus en plus avec le couplage avec WO_3 . A 4% on observe que la partie réelle de l'impédance à une valeur faible et cela signifie qu'on a une faible résistance au niveau de l'électrode. Le transfert de charges (électrons ou trous) à l'interface de l'électrode est amélioré. Le couplage avec WO_3 diminue le taux de recombinaison des paires électrons/trous et libère par conséquent plus de charges qui vont agir à l'interface de l'électrode.

L'évolution de la résistance de polarisation R_p est tout à fait en accord avec celle du photocourant. Le cas 4% a plus d'électrons accumulés sur l'électrode et cela diminue sa résistance, permettant un plus facile transfert de charges.

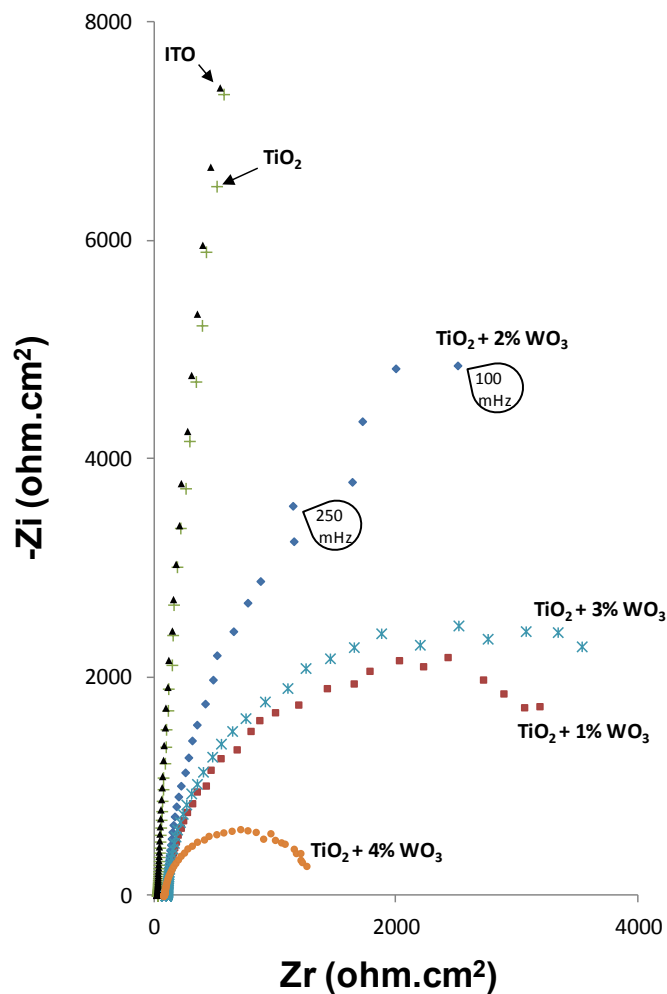


Figure 66: Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist des dépôts $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ ($0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) sous irradiation UV, % de WO_3 indiqué

5.7.5. Dégradation photocatalytique du colorant Amido black

L'objectif est d'étudier le pouvoir de dégradation photocatalytique des catalyseurs couplés et de les comparer à leur caractéristiques électrochimiques.

5.7.5.1. Essai de photolyse

Des essais de photolyse du colorant ont été réalisés sans les dépôts photocatalytiques. Les courbes décrivant l'évolution de la concentration du colorant au cours du temps d'irradiation sont dans la figure 67. On observe une très faible photodégradation après 5 heures d'irradiation qui est de l'ordre de 8% et 2,5% respectivement pour les cas sans plaque ITO (photolyse) et avec plaque ITO (photocatalyse). L'effet de l'ITO comme catalyseur est faible, de l'ordre de 5,5%.

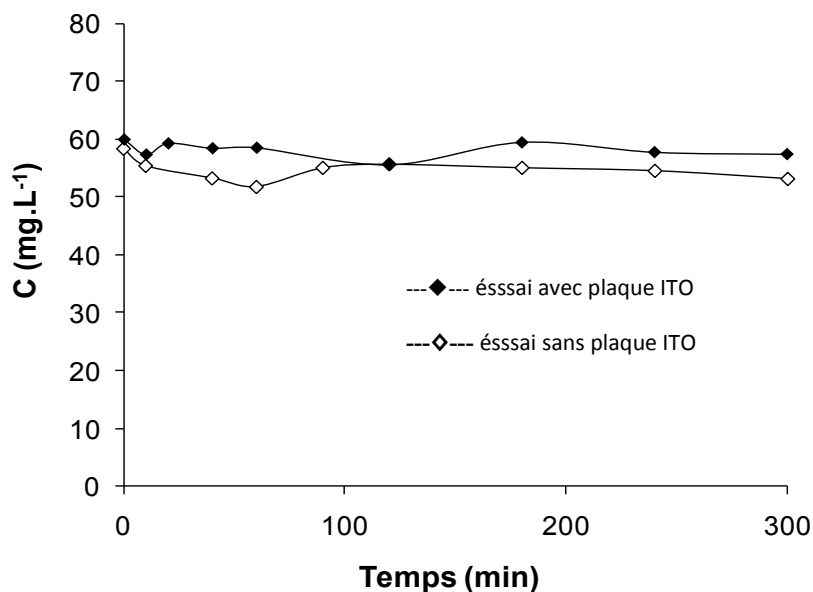


Figure 67: Tests de photodégradation du colorant Amido black, $C_0=60\text{mg.L}^{-1}$, pH neutre

5.7.5.2. Dégradation photocatalytique

La dégradation photocatalytique du polluant modèle le colorant Amido black par la lampe UV ($\lambda > 254\text{nm}$) a été faite pour les dépôts photocatalytiques de TiO_2 non couplé et $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (% de WO_3 entre 1 et 5%) sur le verre ITO. Un test de référence est effectué avec TiO_2 en suspension (non fixé sur l'ITO) dans la solution du colorant. La masse du photocatalyseur utilisé est celle correspondant au taux de remplissage de $0,6\text{ mg.cm}^{-2}$, à savoir 9,6 mg dans 100 ml de solution, correspondant à 96 mg.L^{-1} .

Pour le dépôt de TiO_2 non couplé, les spectres UV-vis du colorant Amido Black au cours du temps d'irradiation sont représentés sur la figure 68. La diminution des pics à 619 nm en fonction du temps traduit la décoloration de la solution. La cinétique de décoloration est représentée dans la figure 69, elle suit l'ordre zéro. La constante cinétique est mesurée en traçant une courbe de tendance linéaire de $C=f(t)$, la valeur trouvée pour $k_{\text{app ordre } 0}$ est de $9,2\text{ mg.L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. L'ordre zéro est généralement obtenu avec les procédés photocatalytiques en présence d'une concentration initiale élevée.

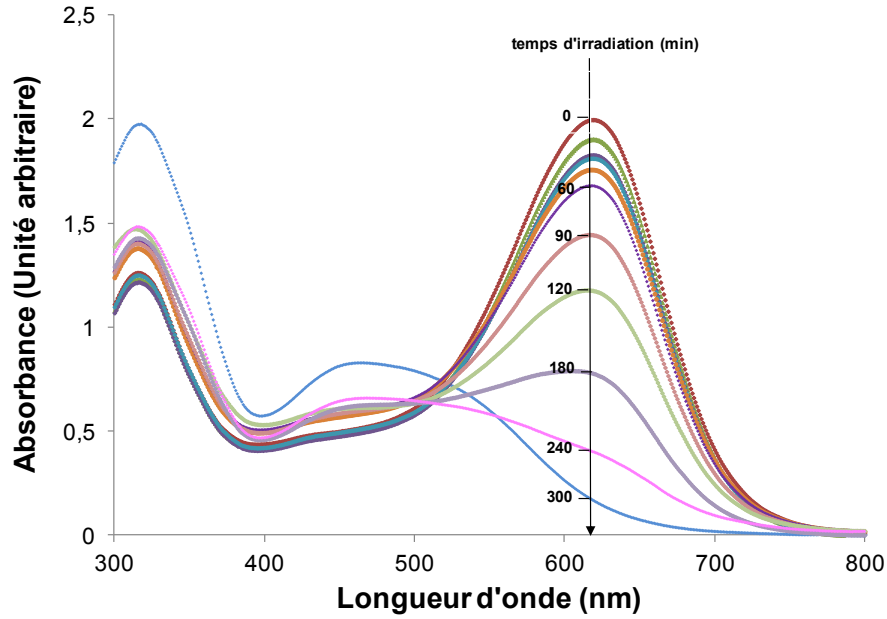


Figure 68: Spectres UV-vis du colorant Amido Black pour des temps d'irradiation progressifs (dépôt photocatalytique de TiO_2 non couplé sur l'ITO ($0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$))

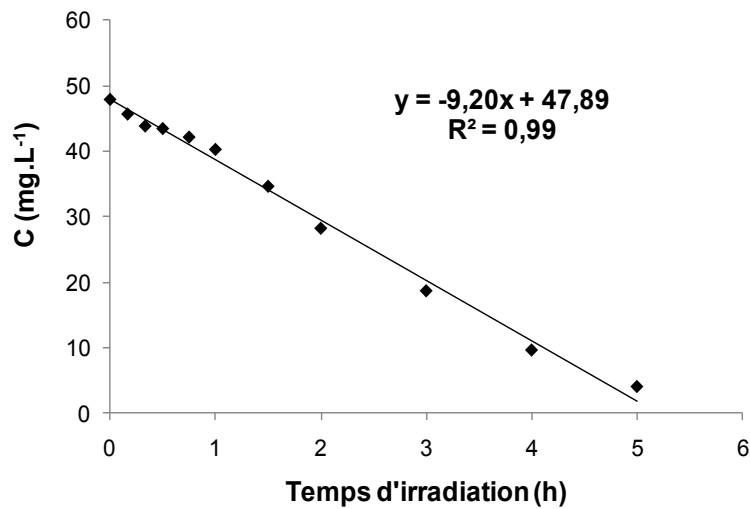


Figure 69: Dégradation photocatalytique du colorant Amido black ($C_0 \sim 50 \text{ mg.L}^{-1}$, pH neutre) par la lampe UV (dépôt de TiO_2 non couplé sur l'ITO ($0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$))

Pour le reste des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, la cinétique de décoloration suit généralement l'ordre 0 (figure 9 annexe III), les taux de décoloration après 5 h d'irradiation sont représentés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Performances photocatalytiques des dépôts TiO₂-WO₃ (décoloration du colorant Amido Black par la lampe UV)

	% de WO ₃	% de décoloration après 5 h
TiO ₂ en suspension	0	76,2
	0	91,6
	1	90
ITO + TiO ₂	2	82,7
	3	92,6
	4	90
	5	89

L'activité est plus élevée pour les photocatalyseurs supportés que pour le cas de TiO₂ en suspension. Suite au couplage par WO₃, une diminution du rendement après 5 h d'irradiation pour le couplage jusqu'à 2%, cette observation a déjà été faite pour les photocatalyseurs préparés par la méthode 2 où une inhibition a été observée pour les cas de couplage entre 0,5% et 2% de WO₃ (voir figure 45), les raisons de cette inhibition ont été déjà expliquées.

6. Comparaison des activités photocatalytiques des dépôts préparés par les différentes méthodes

Pour conclure ce chapitre, une étude comparative a été faite entre les différentes méthodes de couplage ; les rendements photocatalytiques après 300 minutes d'irradiation ont été superposés sous la lumière visible et UV.

6.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible

D'après la figure 70, la méthode 1 qui consiste à synthétiser TiO₂ par sol gel et l'étaler par spincoating, permet d'avoir des dépôts photocatalytiques qui ont des activités supérieures à celles avec les autres méthodes sous la lumière visible. Un taux maximal de dégradation de 70,6% a été atteint avec 4% de WO₃.

Aussi, l'effet inhibiteur de WO₃ trouvé pour les dépôts préparés par les méthodes 2, 3 et 4 n'est pas observé pour ceux préparés par la méthode 1, de plus le rôle positif du couplage avec WO₃ est plus sensible avec cette méthode. Cette constatation nous amène à penser que la méthode 1 est adéquate pour accentuer le rôle positif de WO₃ en tant qu'accepteur

d'électrons et élément diminuant la recombinaison électrons/trous: le fait de mettre à disponibilité le précurseur de WO_3 avant la formation par sol-gel des cristaux de TiO_2 assure un meilleur contact entre les deux semi-conducteurs et favorise par conséquent le transfert des $h\nu$:

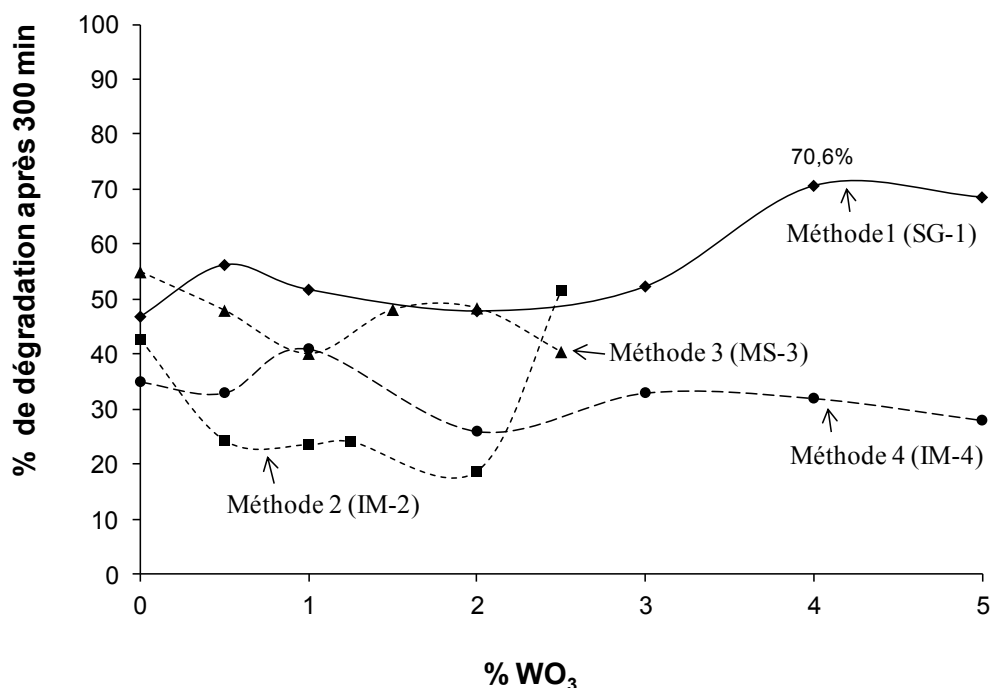


Figure 70 : Taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation avec la lampe visible en fonction du % de WO_3 pour les différents dépôts photocatalytiques

La méthode d'étalement peut aussi avoir un effet sensible sur les performances photocatalytiques. En comparaison avec la méthode 2 ($TiO_2 - WO_3$ (IM-2), dépôt classique), la méthode 3 qui utilise le spincoating pour l'étalement nous permet généralement d'obtenir des rendements plus importants et cela malgré une masse de photocatalyseur moins importante (taux de remplissage de $0,07mg.cm^{-2}$ pour la méthode 3 contre $0,2mg.cm^{-2}$ pour la méthode 2). Dans les méthodes 2 et 3, TiO_2 est utilisé sous sa forme commerciale (P25) et les précurseurs de WO_3 sont différents.

Ce résultat nous amène à penser que le spincoating est plus efficace pour disperser les particules de TiO_2 , les rendre plus disponibles pour les réactions de dégradation et de faciliter le contact entre TiO_2 et WO_3 .

6.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV

D'après la figure 71, la méthode 4 de couplage permet d'obtenir les rendements les plus élevés sous la lumière UV. L'utilisation de l'éthanol pour la suspension des photocatalyseurs a permis d'assurer un très bon recouvrement de la surface du verre conducteur ITO utilisé et une très bonne dispersion des particules du photocatalyseur.

Pour les méthodes 1, 2 et 3, le support utilisé est le verre ordinaire. La méthode 2 a permis de préparer des photocatalyseurs qui ont donné des taux de dégradation plus élevés que les autres méthodes. Toutefois, l'effet inhibiteur est observé pour les trois méthodes de couplage. 0,5% de WO_3 est le pourcentage de couplage optimal, commun aux trois méthodes. Au dessus de ce taux de couplage, une diminution remarquable de l'activité photocatalytique est observée pour les trois méthodes de préparation.

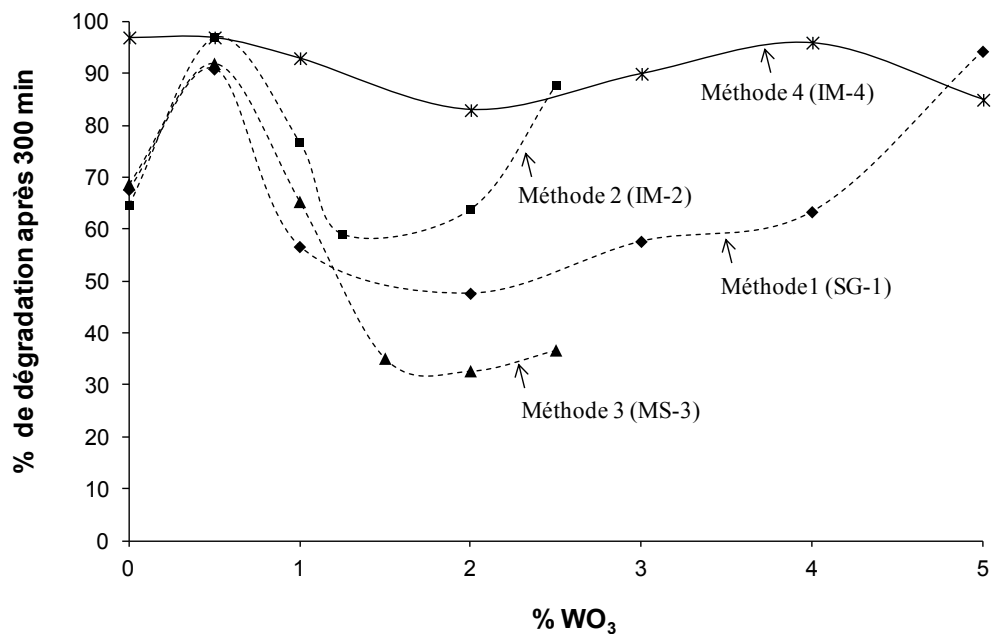


Figure 71 : Taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation avec la lampe UV en fonction du % de WO_3 pour les différents dépôts photocatalytiques

**CHAPITRE IV: Etude de la dégradation photocatalytique de
l'acide salicylique par les photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$
préparés par deux méthodes**

1. Introduction

Dans ce chapitre, l'élément de couplage avec TiO_2 est le Fe_2O_3 . Deux méthodes de préparation ont été adoptées : imprégnation humide et sol gel. L'influence du procédé d'élaboration et du taux de couplage sur les propriétés optiques et les activités photocatalytiques a été étudiée. Une comparaison est ensuite faite entre les performances des dépôts préparés par les deux méthodes sous illumination UV et visible.

2. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par imprégnation humide :

Méthode 5 : TiO_2 - Fe_2O_3 (IM-5)

La préparation des films photocatalytiques TiO_2 - Fe_2O_3 (IM-5), déposés sur le substrat en verre, est faite selon la méthode 5 par imprégnation humide à partir du précurseur de Fe_2O_3 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) mélangé avec TiO_2 -P25, elle est décrite dans le chapitre II. Différents pourcentages molaires de Fe_2O_3 par rapport à TiO_2 ont été utilisés, ils varient de 0,5% à 2,5% molaires.

2.1. Aspect visuel

Les films photocatalytiques TiO_2 - Fe_2O_3 (IM-5) déposés par la méthode classique présentent un aspect visuel non uniforme avec une non homogénéité dans l'épaisseur de la couche, la couleur rouge rouille de l'oxyde de fer est dominante surtout pour les pourcentages molaires supérieurs à 1%. Les photocatalyseurs couvrent visuellement la totalité de la surface traitée en verre ordinaire, avec un taux de remplissage (ou densité superficielle) mesuré légèrement variable de $0,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ (+/- $0,05 \text{ mg.cm}^{-2}$). Le dépôt présente une bonne adhésion et il est difficilement enlevé par grattage doux.

2.2. Propriétés optiques des dépôts

2.2.1. Mesures d'absorbance

Les spectres corrigés des films photocatalytiques TiO_2 - Fe_2O_3 sont représentés sur la figure 72.

L'absorbance pour les cas de couplage avec Fe_2O_3 est généralement plus élevée que celle pour TiO_2 seul, cela peut être dû à l'épaisseur variable des films photocatalytiques qui ont été préparés par la méthode de dépôt classique ou bien à l'effet du couplage par Fe_2O_3 [46,53].

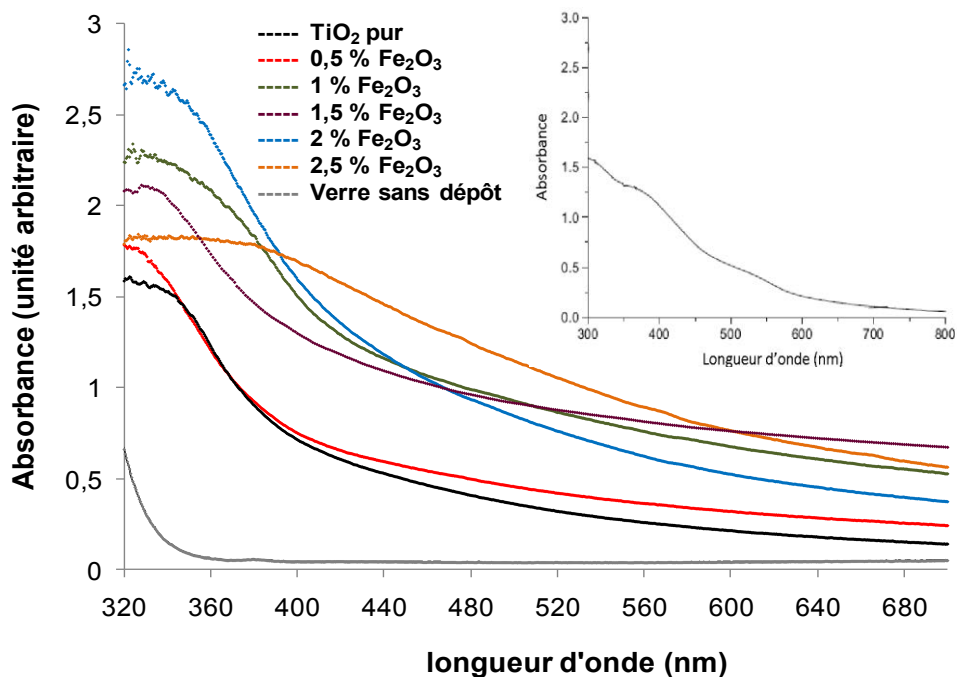


Figure 72: Superposition des spectres corrigés d'absorbance des différents dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5), figure insérée: spectre d'absorbance du Fe_2O_3 ([53])

Le décalage observé de la limite d'absorbance vers les longueurs d'onde du visible pour les cas de couplage et surtout pour 2,5% de Fe_2O_3 , ainsi que l'augmentation de l'absorbance dans la zone 400-600 nm sont certainement dus à la présence de l'oxyde de fer. L'absorbance de ce dernier (déposé sur un substrat en verre ordinaire) a été mesurée par Sanchez-Mora et al. [53] (figure insérée dans la figure 72), ils ont également observé un décalage de l'absorbance vers le visible pour le photocatalyseur couplé $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Les valeurs du gap d'énergie ont été estimées (voir figure 1, annexe IV) et leur évolution en fonction de Fe_2O_3 est représentée sur la figure 73. Le gap diminue avec certains taux de couplage, il atteint 2,5 eV pour les pourcentages 1 et 2% de Fe_2O_3 puis ré augmente jusqu'à 2,7 eV à 2,5% de Fe_2O_3 . Cette diminution pourrait engendrer une amélioration des performances photocatalytiques de ces dépôts surtout sous une lumière du visible.

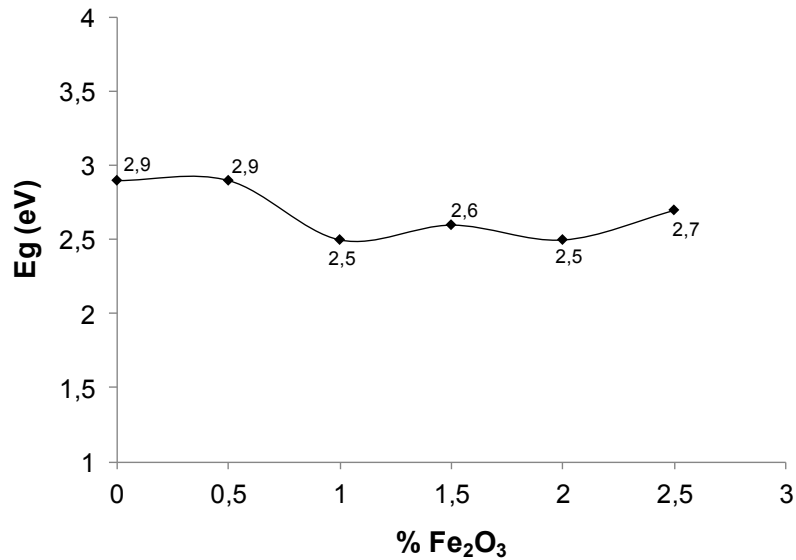


Figure 73: Evolution du gap mesuré en fonction du pourcentage molaire en Fe₂O₃
(photocatalyseurs TiO₂- Fe₂O₃ (IM-5))

Les valeurs des gaps d'énergie obtenus sont dans l'intervalle du gap de Fe₂O₃ (E_g=2,2 eV, [53]) et de celui de TiO₂ (E_g=3,18 eV, [10,39]). Il est à noter que le gap a été estimé à 2,85 eV par Sanchez-Mora et al. [53] pour le système couplé TiO₂-Fe₂O₃ (TiO₂ synthétisé par sol gel à partir du butylate de titane IV [Ti(O-Bu)₄] et Fe₂O₃ à partir du nitrate ferrique), une valeur qui se situe entre les gaps des deux semi-conducteurs.

2.2.2. Mesures de l'absorption réelle

2.2.2.1. Réflexion

Les spectres corrigés de la réflexion diffuse des dépôt photocatalytiques TiO₂- Fe₂O₃ (IM-5) (Figure 74) montrent un caractère diffusant de ces dépôts puisque une importante réflexion est notée (entre 50 et 75% du flux incident).

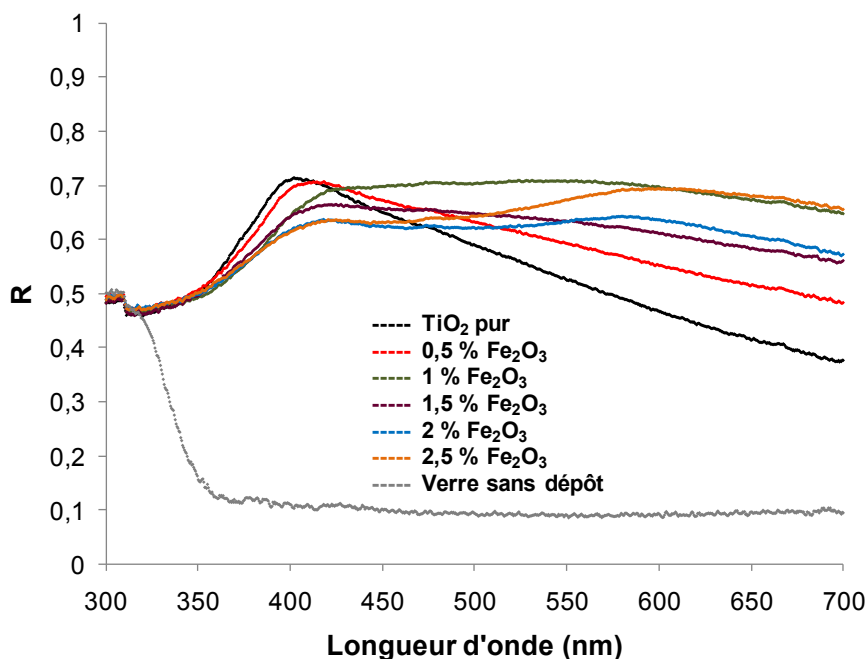


Figure 74: Superposition des spectres corrigés de la réflexion diffuse des différents dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5) (analyse par la sphère intégratrice)

En dessous de 400 nm, la réflexion augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale puis elle diminue à partir de 400 nm, cela peut être expliqué par le fait que TiO_2 absorbe la lumière dans cet intervalle (400-700 nm) et diminue ainsi sa réflexion.

L'effet du couplage de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ par Fe_2O_3 sur la réflexion est clair surtout dans la zone du visible 450-700 nm où la réflexion est plus importante.

La longueur d'onde correspondant au début de la diminution de la réflexion, est légèrement décalée vers le visible avec le couplage par Fe_2O_3 , cela traduit une absorption de plus en plus étendue vers le visible.

2.2.2.2. Transmission

Les spectres corrigés de la transmission des dépôts photocatalytiques (IM-5) sont représentés sur la figure 75, ils ont presque la même allure générale. Le taux de lumière transmise est négligeable (entre 0 et 5% du flux incident) entre 300 nm et 350 nm puis la transmission augmente au-dessus de cette longueur d'onde pour atteindre le taux de 70% (pour TiO_2 seul).

La longueur d'onde caractérisant le début d'augmentation de la transmission est en effet de plus en plus grande avec le couplage par le Fe_2O_3 . La transmission retardée (en terme de

longueurs d'onde) par le couplage est synonyme de décalage de la limite d'absorption vers les longueurs d'ondes du visible, elle est surtout observée pour 2,5% molaire de Fe_2O_3 .

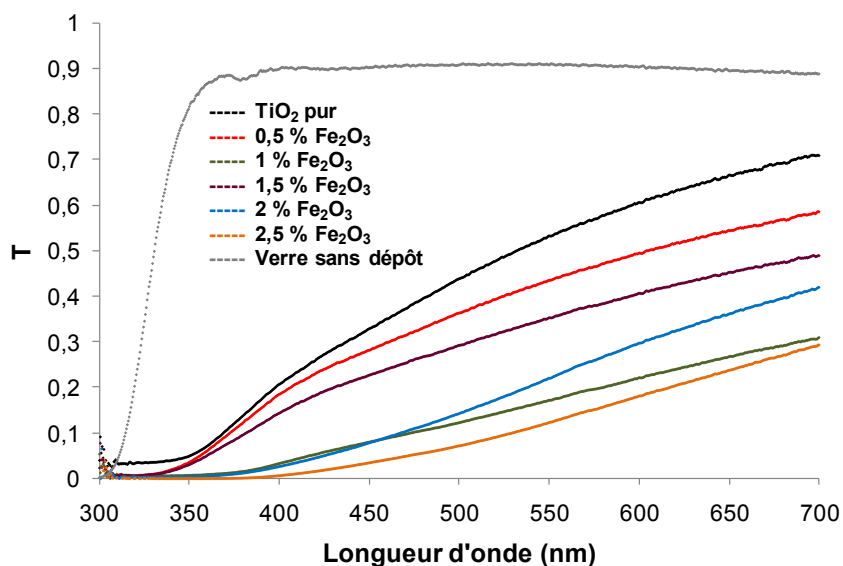


Figure 75: Superposition des spectres corrigés de la transmission des différents dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5) (analyse par la sphère intégratrice)

2.2.2.3. Absorption

L'absorption réelle du flux lumineux a été déduite de la réflexion et la transmission corrigées (Figure 76). Les spectres d'absorption confirment les observations faites pour la réflexion et la transmission et montrent l'effet du couplage avec le Fe_2O_3 sur l'absorption de la lumière:

- un décalage de la limite d'absorption vers le visible, un résultat en accord avec la mesure de l'absorbance sans sphère intégratrice (voir figure 72).
- plus d'absorption du flux incident est observée dans la zone entre 450 nm et 600 nm pour les cas de couplage avec le Fe_2O_3 . L'absorption de la lumière par l'oxyde de fer dans cet intervalle en est la cause principale. L'intervalle 450-600 nm correspond à la zone d'émission de la lampe au visible utilisée lors des tests de photocatalyse. Le dopage par le Fe_2O_3 pourrait alors augmenter les performances des dépôts $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5) sous cette lumière.

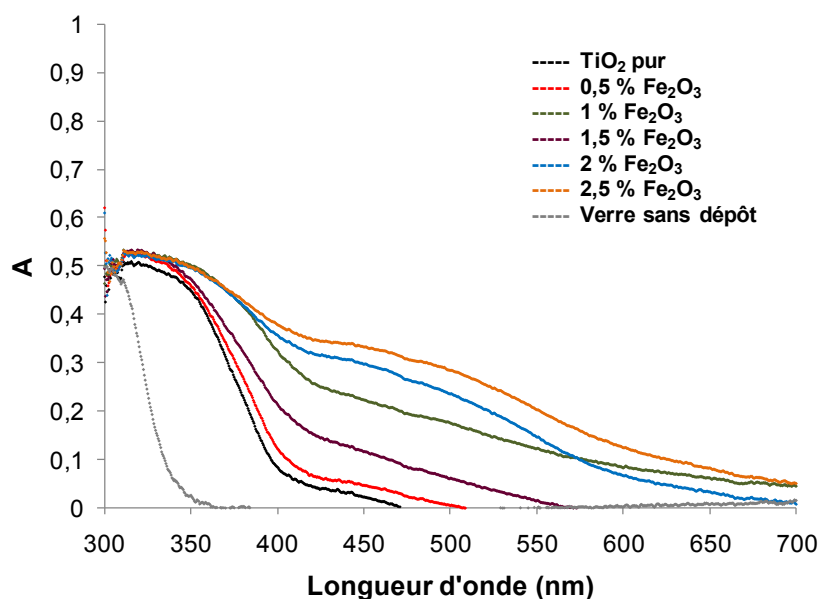


Figure 76 : Superposition des spectres corrigés d'absorption des différents dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (IM-5) (analyse par la sphère intégratrice)

2.3. Analyse des dépôts par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ sont représentés dans la figure 2 de l'Annexe IV. En les comparant à celui de TiO₂ seul (calciné à 475°C, figure 43-a), aucune différence n'a été observée dans la position des pics de diffraction caractéristiques de l'anatase ni dans leur largeur à mi-hauteur. La cristallinité du photocatalyseur n'a pas donc été affectée par le couplage [46].

Le pourcentage de couplage le plus élevé, TiO₂-2,5%Fe₂O₃, a été choisi pour superposer son diffractogramme à celui de Fe₂O₃ qui a été élaboré dans l'étude de Navio et al. [46] (Figure 77). Les raies caractéristiques de l'oxyde de fer ne correspondent à aucun pic du diffractogramme du photocatalyseur couplé, Fe₂O₃ n'est pas alors détecté par DRX sur l'échantillon. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la non détection de l'oxyde de fer :

- La quantité introduite n'est pas suffisante. Dans l'étude de Navio et al. [47], les pourcentages entre 0,5% et 2% de fer, introduit à partir du fer(III) acétylacétonate (Fe(acac)₃) dans TiO₂-P25: (Fe/Ti (a)), n'ont pas été suffisants pour détecter la phase hématiche (α-Fe₂O₃). Ce n'est qu'à partir de 3% et jusqu'à 5% que les pics caractéristiques de α-Fe₂O₃ sur les diffractogrammes de TiO₂-Fe₂O₃ ont été observés.

- Le fer introduit peut avoir une structure amorphe, mais cela reste peu probable puisque les études antérieures faites sur le couplage du TiO₂-P25 par le fer à partir du nitrate ferrique

(Fe(NO₃)₃·9H₂O): (Fe/Ti (n)) [50] ont montré qu'il y a la formation d'oxydes ferriques ayant des réseaux cristallins bien définis (comme l'hématite (α-Fe₂O₃) ou le pseudobrookite (Fe₂TiO₅)). Dans les conditions de calcination des photocatalyseurs couplés, il ne peut y avoir réaction entre Fe₂O₃ et TiO₂ pour avoir la phase pseudobrookite Fe₂TiO₅, supposée être formée seulement à des températures entre 800 et 1000°C [48].

- Le fer peut être incorporé dans les agglomérats de TiO₂.

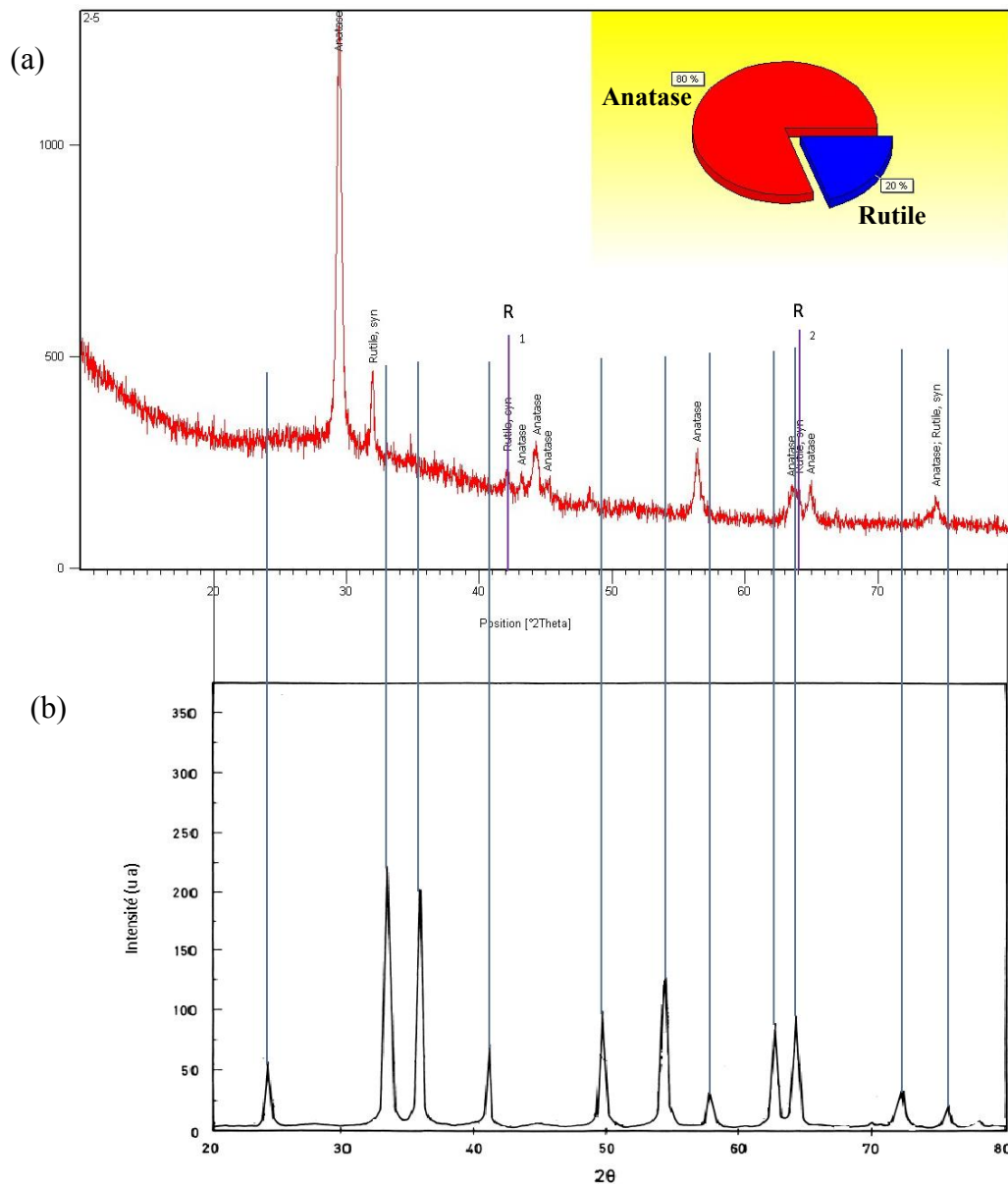


Figure 77: Diffractogrammes RX de (a) TiO₂-2,5% Fe₂O₃ (IM-5) avec les phases allotropiques (anatase en rouge et rutile en bleu), (b) α-Fe₂O₃ ([46]), pics 1 et 2: R(rutile)

Il y a une nette accentuation des pics de rutile (pics 1 et 2, figure 77) à partir du pourcentage de couplage de 2% (voir figure 2 de l'annexe IV). Une tendance de l'augmentation de la phase rutile par rapport à l'anatase est observée. Le pourcentage estimé des phases allotropiques anatase et rutile change donc après le couplage avec le fer (voir tableau 15). Le taux de rutile augmente avec le couplage (19 % à 25 %) et le rapport anatase/rutile diminue, ce rapport est souvent proportionnel à la photoactivité du photocatalyseur [46].

Tableau 15 : Estimation du pourcentage des phases allotropiques pour chaque pourcentage de couplage $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM)

	% de Fe_2O_3	Phases allotropiques
TiO_2 (P25)- Fe_2O_3 (IM) déposé et calciné à 475°C	0	91 % Anatase 9 % Rutile
	0,5	81 % Anatase 19 % Rutile
	1	75 % Anatase 25 % Rutile
	1,5	80 % Anatase 20 % Rutile
	2	80 % Anatase 20 % Rutile
	2,5	80 % Anatase 20 % Rutile

Le changement des pourcentages des phases allotropiques montre en fait que la matrice de TiO_2 a été altérée par l'introduction du fer.

Cette diminution du rapport anatase/rutile a aussi été observée par beaucoup d'auteurs: Navio et al. pour les photocatalyseurs Fe/Ti(a) [47] et Fe/Ti(n) [65] et Litter et al. [48]. Les ions Fe^{3+} ont un rayon similaire à celui de Ti^{4+} et peuvent être incorporés par substitution dans la matrice du TiO_2 [45,48], la substitution de ces derniers étant plus facile dans la phase rutile que dans la phase anatase [48], on peut espérer avoir une plus importante incorporation des ions Fe^{3+} dans les échantillons contenant plus de rutile.

La présence de fer et l'élévation de la température sont connus pour être des promoteurs de la transformation anatase \rightarrow rutile [47,52], mais l'introduction de fer ne peut pas favoriser

cette transformation à des températures inférieures à 550°C. On ne peut donc pas confirmer dans cette étude que l'augmentation du rutile est due au couplage.

D'après Litter et al. [48], il existe une limite de solubilité des ions Fe^{3+} dans la matrice et plus précisément dans les deux phases allotropiques existantes (anatase et rutile). En dessous de 1% de fer, les ions Fe^{3+} sont dispersés (incorporés par substitution) dans la matrice de TiO_2 . Au dessus de 1%, l'excès de fer peut former des agrégats d'oxydes de fer (hématite : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou pseudobrookite: Fe_2TiO_5) sur la surface des particules de TiO_2 . La transformation de phases ne peut être catalysée par les ions de transitions que s'ils sont incorporés et dissous dans la matrice.

On peut donc considérer que le Fe^{3+} a été incorporé (partiellement ou totalement) dans la matrice de TiO_2 puisqu'on a eu une transformation de phases (anatase \rightarrow rutile).

2.4. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage

L'imagerie par microscope électronique à balayage a été faite pour les dépôts photocatalytiques de TiO_2 couplé avec 1%, 2% et 2,5% de Fe_2O_3 pour les comparer au TiO_2 non couplé (Figure 78).

Le couplage avec 1% de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Figure 78-a) présente une large distribution des tailles (entre 1 μm et 15 μm) par rapport au TiO_2 non couplé. La tendance à l'agglomération augmente. La majorité des agglomérations ont une taille d'environ 1 μm et quelques rares particules de taille 15 μm .

La même observation a été signalée par Navio et al. [47] qui ont trouvé que les photocatalyseurs couplés 0,5%-5% Fe/Ti(n) et 0,5%-5% Fe/Ti(a) présentent plus de tendance à l'agglomération: les particules de Fe/Ti(a) qui sont relativement plus homogènes dans leurs formes et tailles que Fe/Ti(n) ont une taille qui varie entre 1 et 10 μm alors que Fe/Ti(n) ont une large distribution des formes et des tailles de particules (50 μm -180 μm), dans les deux cas les particules restent beaucoup plus grandes que celle du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (0,5 μm -1 μm) non couplé et calciné à la même température de 500°C.

Pour un taux de couplage plus élevé (2% et 2,5%, figures 78-b et 78-c) on a un aspect plus lisse et plus homogène. Des dépôts similaires sont observés par Mora et al. [53] et par Navio et al. [46] suite à l'introduction du fer dans les photocatalyseurs couplés $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ préparés par sol gel.

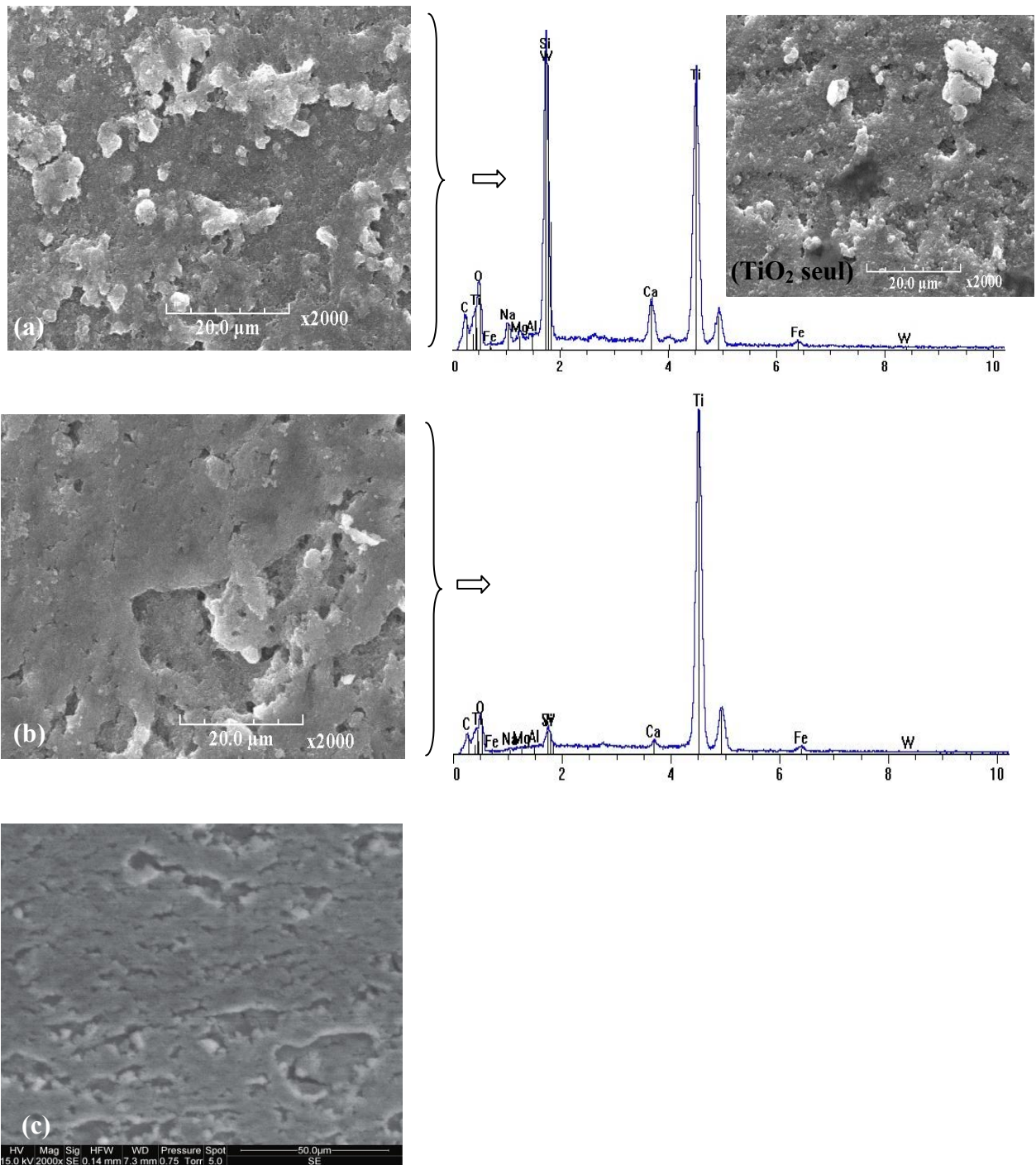


Figure 78: Images par microscope électronique à balayage (agrandissement 2000x) des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5) et photo MEB du TiO_2 seul, (a) $\text{TiO}_2\text{-1\%Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\text{TiO}_2\text{-2\%Fe}_2\text{O}_3$ (avec le spectre moyen des éléments, analyse faite par le MEB Jeol T330), (c) $\text{TiO}_2\text{-2,5\%Fe}_2\text{O}_3$ (analyse faite par le MEB Philips-Quanta 200)

2.5. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique pour dépôts $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5)

2.5.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible

2.5.1.1. Activité photocatalytique

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique sous irradiation par la lumière visible et en utilisant les dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5) suit une cinétique d'ordre 1. Les transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ des différents cas de couplage avec le Fe_2O_3 ainsi que pour TiO_2 non couplé sont représentées sur la figure 79-a, les constantes cinétiques correspondantes ($K_{\text{app ordre 1}}$) sont mesurées (Tableau 16).

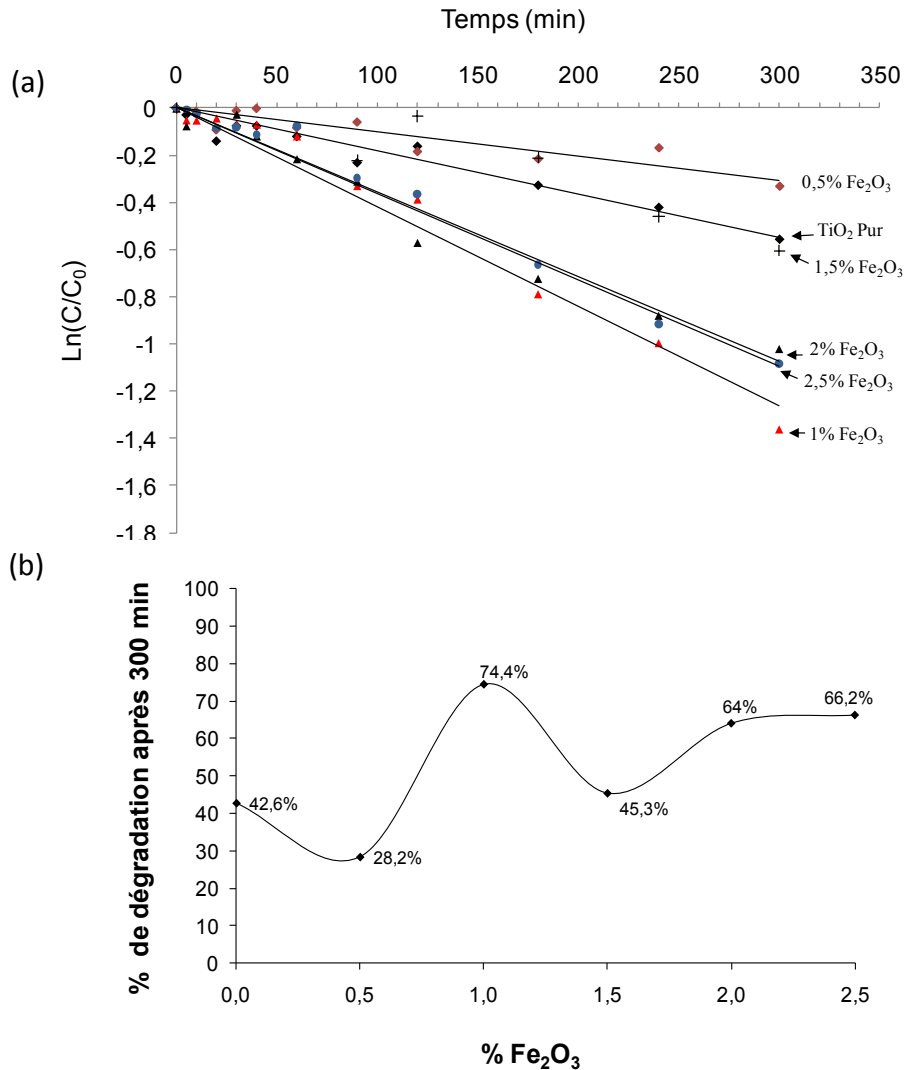


Figure 79 : Photodégradation de l'acide salicylique sous la lumière visible

(photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5), % de Fe_2O_3 est indiqué)

(a) : $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation

(b) : taux de dégradation à 300min d'irradiation en fonction du % de Fe_2O_3

Les taux de dégradation après 300 minutes d'irradiation sont mesurés pour chaque pourcentage de couplage avec Fe_2O_3 et sont illustrés dans la figure 79-b. Les cinétiques de

dégradations sont en général liées et proportionnelles aux taux de dégradation; les cinétiques les plus rapides correspondent aux rendements les plus élevés.

Tableau 16 : $k_{app\text{ ordre }1}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous irradiation par la lumière visible (photocatalyseurs $TiO_2-Fe_2O_3$ (IM-5))

% de Fe_2O_3	$k_{app\text{ ordre }1}$ (min^{-1})	R^2
0,0	0,0018	0,94
0,5	0,0010	0,83
1,0	0,0042	0,97
1,5	0,0017	0,89
2,0	0,0037	0,96
2,5	0,0036	0,98

L'activité photocatalytique obtenue sous la lampe blanche a déjà été expliquée par l'émission de la lampe blanche utilisée dans cette étude et par la photoactivation de la phase rutile par des longueurs d'onde au visible. Ce résultat n'est pas alors en contradiction avec le travail de Navio et al. [47] qui ont testé la dégradation photocatalytique de l'EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) par les photocatalyseurs couplés Fe/Ti (a) et Fe/Ti (n), préparés par imprégnation du TiO_2 commercial. Ils n'ont enregistré aucune activité photocatalytique sous une source de lumière au visible ($\lambda > 420nm$).

2.5.1.2. Effet du couplage avec Fe_2O_3

Une amélioration de l'activité photocatalytique avec le couplage avec Fe_2O_3 est observée sous la lumière visible à l'exception de 0,5% de Fe_2O_3 . Ce cas semble être un cas particulier avec une légère inhibition de l'activité. Le taux de couplage de 1% est le taux optimal de couplage. La cinétique est 2,5 fois plus rapide que celle pour TiO_2 non couplé et le rendement final augmente de 74% par rapport à celui du TiO_2 non couplé (voir figure 79 et tableau 16).

Ce résultat est en accord avec l'amélioration des propriétés spectroscopiques des dépôts photocatalytiques $TiO_2-Fe_2O_3$ (IM-5) avec le couplage, déjà observée (diminution du gap d'énergie et décalage de la limite d'absorbance vers le visible) (voir figures 73 et 79).

D'autre part, le décalage vers le visible de l'absorption réelle du flux lumineux incident observé avec le couplage (Figure 76), surtout pour les cas de 1%, 2% et 2,5% de Fe_2O_3 , est en relation directe avec l'amélioration de l'activité photocatalytique.

Toutefois, l'amélioration des propriétés structurales et spectroscopiques UV-visible n'est pas toujours liée à l'amélioration de l'activité photocatalytique, cette dernière est surtout influencée par la technique de préparation [46,54].

2.5.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV

2.5.2.1. Activité photocatalytique

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique sous irradiation UV et en utilisant les dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5) suit une cinétique d'ordre 1. Les transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ des différents cas de couplage avec le Fe_2O_3 ainsi que pour TiO_2 non couplé sont représentées sur la figure 80, les constantes cinétiques correspondantes ($K_{\text{app ordre 1}}$) sont mesurées (Tableau 17).

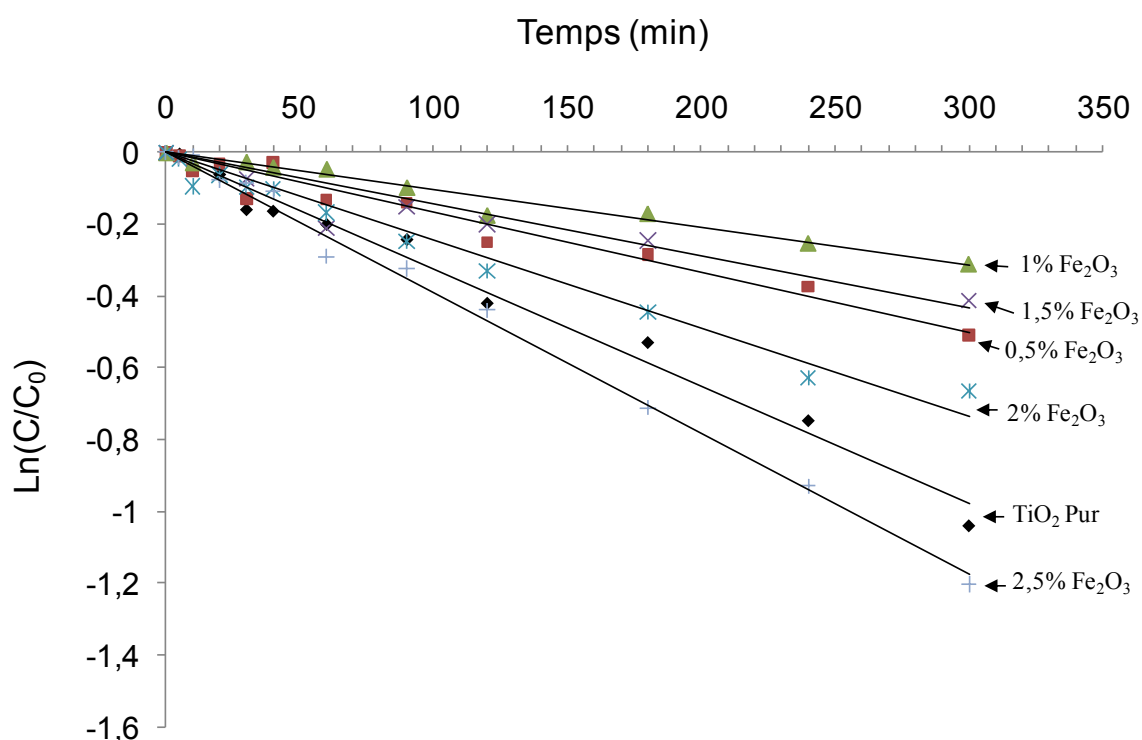


Figure 80: Transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation avec la lampe UV (dépôts $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5), % de Fe_2O_3 est indiqué)

Tableau 17 : $k_{app\ ordre 1}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière UV (dépôts photocatalytiques $TiO_2-Fe_2O_3$ (IM-5))

% de Fe_2O_3	$k_{app\ ordre 1}$ (min^{-1})	R^2
0,0	0,0033	0,97
0,5	0,0017	0,95
1,0	0,0010	0,95
1,5	0,0014	0,84
2,0	0,0024	0,97
2,5	0,0039	0,99

Le comportement avec le couplage change sous l'irradiation par l'UV. Le fer a un effet négatif sur la photodégradation et 2% de Fe_2O_3 est le taux de couplage avec le moins d'activité et donc la cinétique la plus lente ($k_{app\ ordre 1}=0,001\ min^{-1}$).

Le taux de dégradation après 300 minutes d'irradiation est représenté sur la figure 81 pour chaque cas de couplage avec le Fe_2O_3 , il diminue de presque 60% par rapport au TiO_2 non couplé pour être à 26,7%.

A partir du pourcentage de 1%, il y a une ré augmentation de l'activité photocatalytique mais qui reste inférieure au cas de TiO_2 non couplé. Seulement dans le cas de 2,5%, une activité légèrement supérieure au cas sans couplage est obtenue.

L'effet inhibiteur de l'introduction du fer a aussi été observé par les auteurs Navio et al. [47] pour les photocatalyseurs couplés $Fe/Ti(a)$ et préparés par imprégnation du TiO_2 commercial, sous une irradiation au proche UV (300-400nm). Les auteurs expliquent dans ce cas que la calcination favorise l'agglomération ce qui conduit à moins de surface spécifique et surtout à une isolation du dopant (Fe^{3+}) loin de la surface du photocatalyseur. Le transfert de charge à l'interface ne serait donc pas possible dans ce cas.

2.5.2.2. Comparaison avec la lumière visible

Les taux de dégradation de l'acide salicylique après 300 minutes d'irradiation sous la lampe UV sont comparés à ceux sous la lumière visible (Figure 81). L'activité est plus élevée avec la lampe émettant au visible pour les cas 1%, 1,5% et 2% de Fe_2O_3 . Ceci est un résultat intéressant dans la mesure où on a pu avoir plus de rendement avec une source de lumière de plus faible énergie.

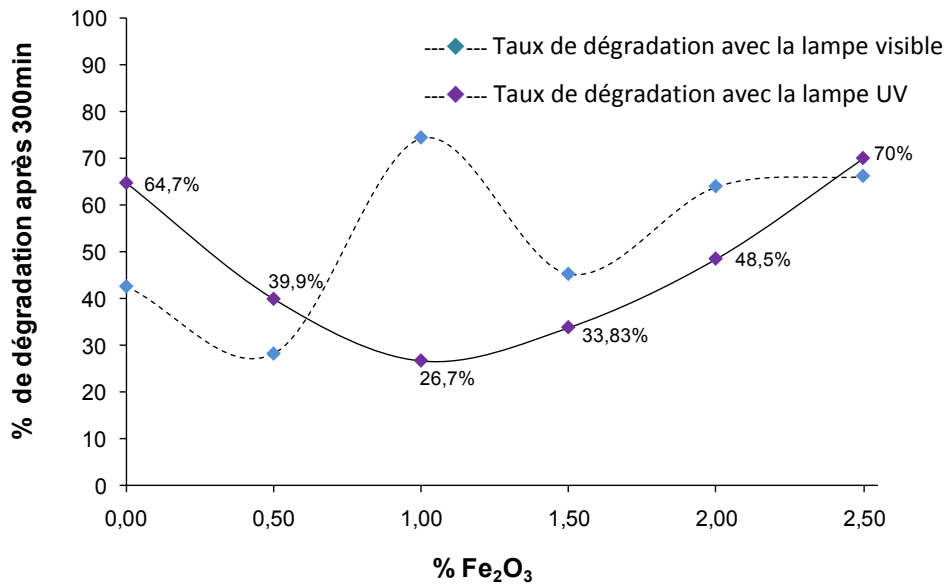


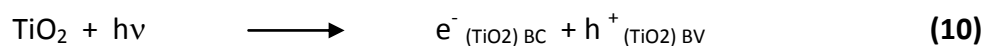
Figure 81: Comparaison des taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation par la lampe UV et visible (dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (IM-5))

2.5.2.3. Discussion

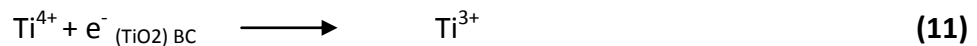
Le fer qui se trouve souvent dans le degré d'oxydation (III), est un élément actif dans le système couplé. Il peut avoir un rôle positif sur les performances photocatalytiques de TiO₂, comme il peut être dans certains cas un élément inhibiteur.

Lors du couplage de TiO₂ avec le fer et l'excitation par une source de lumière UV ou visible, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu :

Génération des paires de charges au sein de TiO₂ :

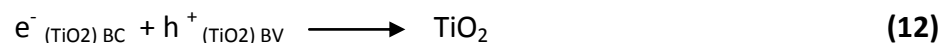


Piégeage des charges par TiO₂

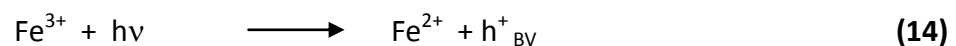
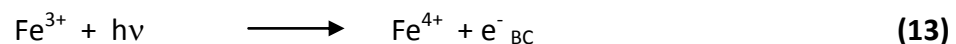


et eq. (3)

Recombinaison des charges au sein de TiO₂ :



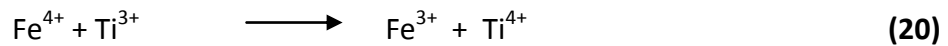
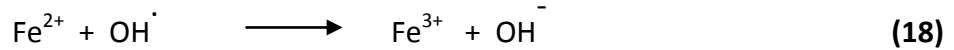
Génération des paires de charges avec le fer ou photo-corrosion:



Piégeage des charges par le fer :



Recombinaison des charges par le fer:



❖ Amélioration de l'activité photocatalytique

Le piégeage des charges par le fer (eq. 15 et 16) retarde la recombinaison électrons/trous dans le photocatalyseur TiO_2 , cette dernière inhibe fortement la photodégradation. Cela constitue le rôle positif que peut avoir le fer sous sa forme ionique.

❖ Inhibition de l'activité photocatalytique

Le fer peut être dans certains cas un centre de recombinaison électrons/trous (voir eq. (17-20)), [46-48,50-51]. Par conséquent, il est impératif que les réactions de piégeage des charges eq. (3,11, 15 et 16) soient plus rapides que les réactions de recombinaisons eq. (12, 17-20) [48].

Toutefois, il a été démontré que le fer ne se trouve pas toujours sous sa forme ionique dans la matrice de TiO_2 . D'après Navio et al. [46], il y a la possibilité de formation de phases allotropiques séparées (Fe_2TiO_5 ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) au delà d'un pourcentage de couplage de 2%, ces phases sont moins photoactives et seraient responsables de la diminution de l'activité photocatalytique [47].

L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et le Fe_2TiO_5 sont des semi-conducteurs qui peuvent être excités par une large gamme de lumière, couvrant une bonne partie du visible (les valeurs de E_g sont respectivement de 2,22 eV ($\lambda < 558$ nm) et 2,18 eV pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_2TiO_5 [35,48,53]). Ils sont alors excités par les deux sources de lumière utilisées dans cette étude (voir spectres d'émission de la lampe UV et visible, respectivement figures 17 et 19). Un transfert de charges peut alors se produire. Les électrons et les trous photogénérés sur la bande de conduction et de valence de TiO_2 excité vont migrer vers les bandes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_2TiO_5

(voir figure 82), ces dernières se trouvent à des niveaux d'énergie inappropriés pour le transfert de charges vers les espèces adsorbées, une recombinaison électrons / trous est alors très probable [48].

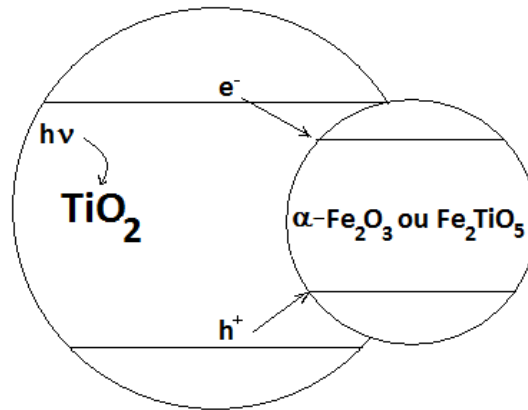


Figure 82: diagramme qualitatif des transferts de charges entre les semi-conducteurs TiO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou le Fe_2TiO_5 , d'après [48]

Beaucoup de raisons peuvent expliquer l'effet négatif observé du couplage avec le fer [47,48];

- L'augmentation de la taille des particules qui engendre moins de surface spécifique et moins de capacité d'adsorption des polluants.

Il est important à signaler dans ce même contexte, que l'amélioration des activités pour le cas de couplage Ti/Fe n'a pu être observée qu'avec des particules de taille inférieure à 10 nm pour les auteurs Choi et al. [27]. Conesa et al. [66] qui ont trouvé que pour les photocatalyseurs Ti/Fe de taille inférieure à 10 nm, le temps de vie des paires e^-/h^+ , qui est de l'ordre de nanosecondes ($\sim 30 \pm 15$ ns) pour TiO_2 pur, a été étendu pour être de l'ordre de minutes ou d'heures grâce au piégeage des électrons ou des trous par le fer III, cela permet le bon fonctionnement des processus redox.

- La diminution des groupes hydroxyles à la surface du semi-conducteur peut causer une diminution de l'adsorption des polluants [47].

- La photo-corrosion qui agit sur l'oxydation de fer III en fer IV sous l'effet de la lumière. Dans ce cas le fer entre en compétition pour piéger les électrons photogénérés dans la couche de conduction.

- L'élément dopant peut agir comme un centre de recombinaison plutôt qu'un élément séparateur de charges.

3. Caractérisation et étude des photocatalyseurs préparés par sol gel : Méthode 6: TiO₂ - Fe₂O₃ (SG-6)

Pour voir l'effet du changement du précurseur de TiO₂ sur les propriétés et les activités photocatalytiques des dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃, le TiCl₄ a été utilisé comme précurseur et la méthode de synthèse sol-gel a été appliquée.

Le couplage avec le Fe₂O₃ est fait à partir du nitrate ferrique Fe(NO₃)₃·9H₂O selon la méthode 6 décrite dans le chapitre II, les films photocatalytiques préparés par cette méthode par sol-gel ont été appelés: TiO₂-Fe₂O₃ (SG-6).

3.1. Aspect visuel

Les films photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (SG-6) présentent un aspect visuel uniforme et une homogénéité dans l'épaisseur de la couche, avec des franges convergentes vers le centre formées par la force centrifuge subite par le gel suite à la rotation des plaquettes autour de leurs axes.

Une couleur rougeâtre qui caractérise l'oxyde de fer domine les échantillons et s'accroît au fur et à mesure de l'introduction du Fe₂O₃, elle est moins intense que la couleur des dépôts TiO₂-Fe₂O₃ (IM-5) préparés par la méthode d'imprégnation.

Les photocatalyseurs couvrent visuellement la totalité de la surface traitée en verre ordinaire, avec un taux de remplissage (ou densité superficielle) mesuré légèrement variable de 0,25 mg.cm⁻² (+/- 0,05 mg.cm⁻²). L'adhésion n'est pas excellente, le film est facilement détérioré après un grattage doux.

3.2. Propriétés optiques des dépôts

3.2.1. Mesures de l'absorbance

Les spectres corrigés des films photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (SG-6) sur le substrat en verre ordinaire sont représentés sur la figure 83. Ils présentent des valeurs très faibles de l'absorbance traduisant une faible épaisseur obtenue par le spincoating du gel de TiCl₄.

L'effet du couplage est difficilement observé car les spectres sont semblables et la limite d'absorbance n'est pas claire. Le gap d'énergie correspondant à chaque pourcentage de couplage a été déterminé approximativement, les courbes correspondantes sont illustrées dans la figure 3 de l'Annexe IV.

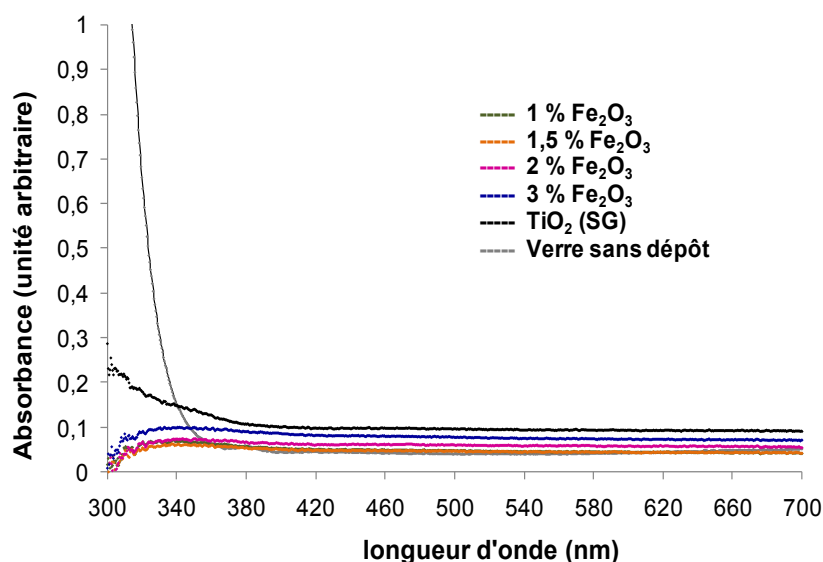


Figure 83: Superposition des spectres d'absorbance corrigés des différents dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (SG-6)

La figure 84 décrit l'évolution des valeurs mesurées du gap en fonction du pourcentage molaire de dopage en Fe₂O₃. Le gap du TiO₂ non couplé et synthétisé par sol-gel a déjà été mesuré dans les procédures de couplages précédentes (Méthode1), il a une valeur de 2,8 eV, inférieure à celle du TiO₂-P25.

Le couplage diminue considérablement les valeurs du gap jusqu'à 1,8 eV avec 2% et 3% de Fe₂O₃. Cette dernière valeur semble être anormalement basse puisque le gap du Fe₂O₃ tout seul est de 2,2 eV [53] et celui du TiO₂ est de 3,18 eV. Des valeurs aussi basses ont cependant été trouvées. En effet, Boumaza et al. [67] ont obtenu un gap d'énergie $E_g=1,9$ eV de l'hématite synthétisée par co-précipitation à partir des réactifs FeSO₄·7H₂O et Fe₂(SO₄)₃·5H₂O.

Les photocatalyseurs couplés avec Fe₂O₃, obtenus par la méthode 6, peuvent alors être mieux excités par une source de lumière au visible.

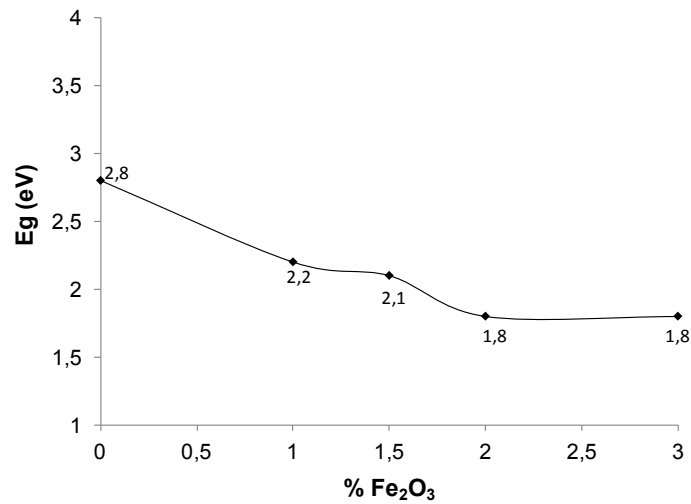


Figure 84: Evolution du gap mesuré en fonction du pourcentage molaire en Fe₂O₃ (photocatalyseurs TiO₂- Fe₂O₃ (SG-6))

3.2.2. Mesures de l'absorption réelle

3.2.2.1. Réflexion

Les spectres des dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (SG-6) présentent des valeurs très basses de la réflexion dans la zone entre 350 et 700nm (Figure 85), il y a moins de caractère diffusant que les photocatalyseurs préparés par imprégnation à partir du TiO₂ commercial. Il n'y pas par ailleurs un effet de couplage sur les propriétés optiques de réflexion du TiO₂.

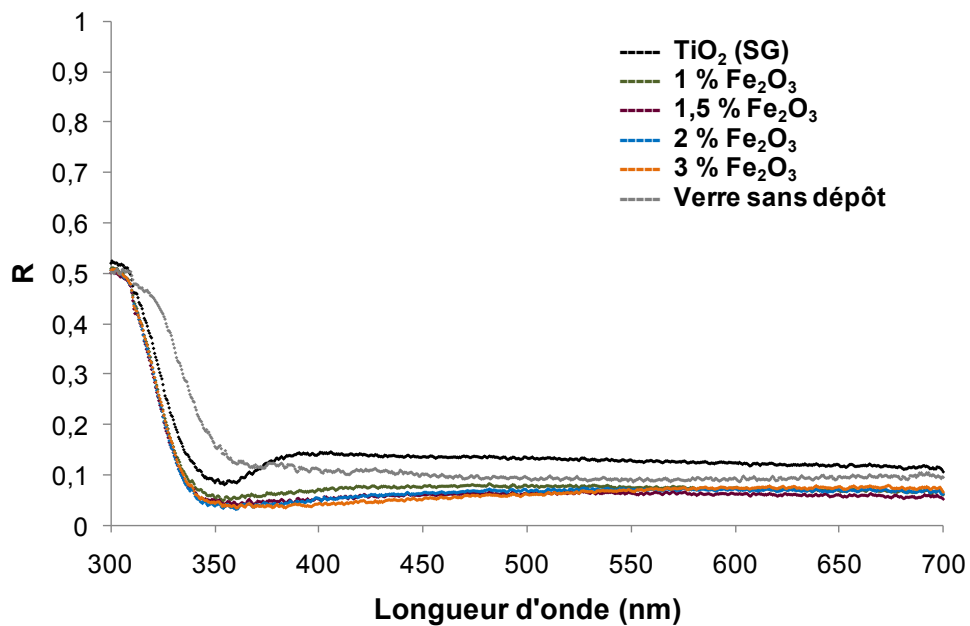


Figure 85: Superposition des spectres corrigés de la réflexion diffuse des différents dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (SG-6) (analyse par la sphère intégratrice)

3.2.2.2. Transmission

Les spectres de transmission des dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SG-6) ont une allure différente à celle des dépôts préparés par imprégnation à partir de TiO_2 commercial (Figure 86); en effet une grande transmission est observée entre 300 nm et 400 nm montrant la diminution de l'activation de ces dépôts dans cette zone.

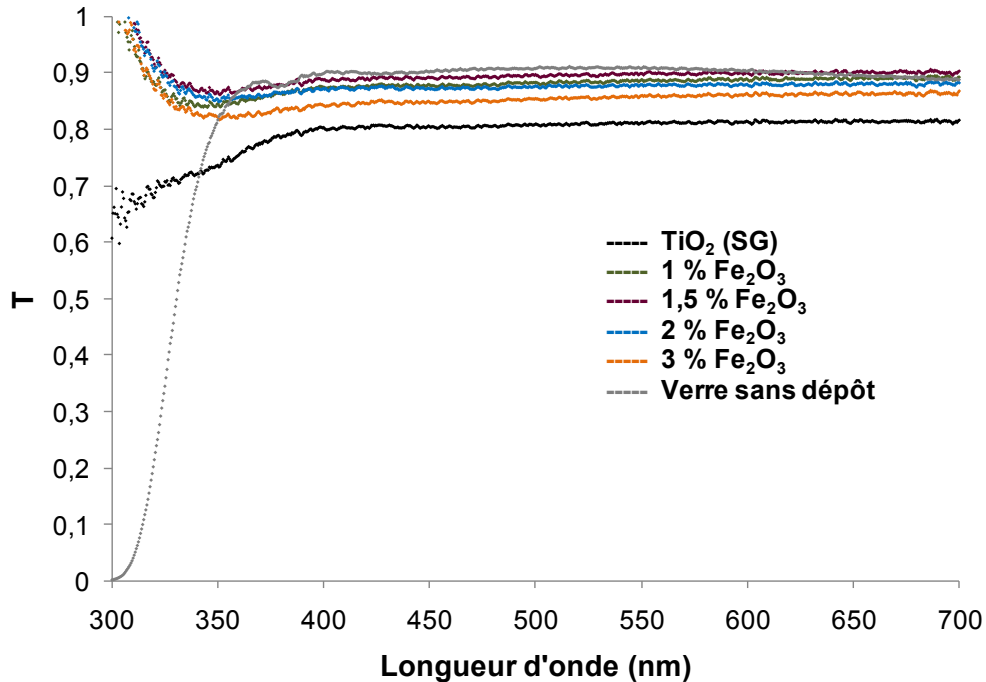


Figure 86: Superposition des spectres corrigés de la transmission des différents dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SG-6) (analyse par la sphère intégratrice)

3.2.2.3. Absorption

On remarque d'après les spectres d'absorption réelle du flux lumineux, qui sont déduits de la réflexion et la transmission corrigées, que l'absorption de la lumière n'est pas trop importante (moins de 20% du flux incident) et cela est dû à la faible épaisseur du film (Figure 87). Les pics d'absorption sont situés entre 330 et 380 nm; ça montre qu'il y a eu formation de cristaux de TiO_2 par cette méthode par sol-gel à partir de TiCl_4 puisque la limite d'absorption de TiO_2 est généralement à 380 nm.

Il semble avoir un effet du couplage par Fe_2O_3 car la limite d'absorption est décalée vers les longueurs d'onde du visible surtout pour le cas de 3% de Fe_2O_3 .

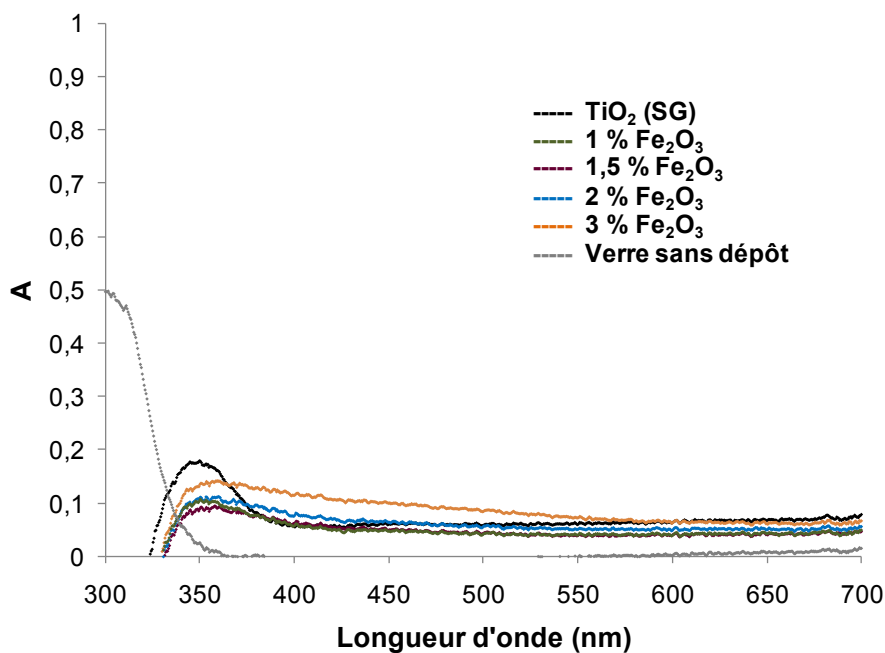


Figure 87: Superposition des spectres corrigés d'absorption des différents dépôts photocatalytiques $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SG-6) (analyse par la sphère intégratrice)

3.3. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage

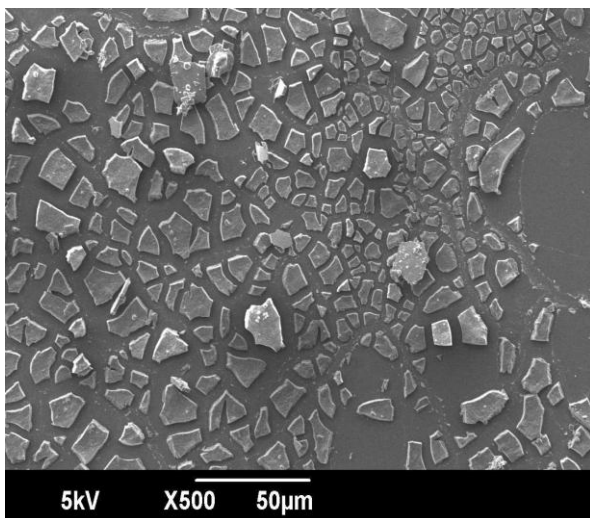
L'imagerie par microscope électronique à balayage a été faite pour les dépôts photocatalytiques TiO_2 -non couplé (SG) et TiO_2 -1,5% Fe_2O_3 (SG) afin de les comparer (Figure 88).

- TiO_2 synthétisé par sol-gel présente un aspect non uniforme avec une large distribution des formes et des tailles d'agglomérations, le recouvrement sur le verre ordinaire est partiel et l'effet de la calcination peut être remarqué à travers la forme lamellaire des agglomérats qui ont des bords droits, cette forme est probablement due au retrait. Le même aspect lamellaire (Figure 88-c) a été observé par Celik et al. [49] pour les photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparés par sol gel et calcinés à 500°C .

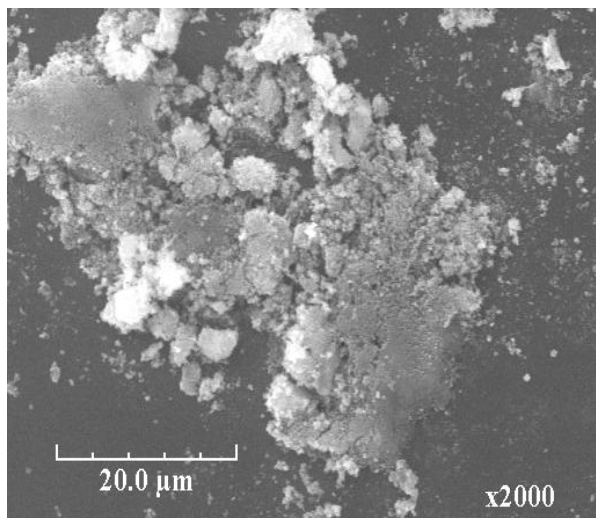
La vue détaillée montre que les agglomérats sont constitués de petites particules ($< 4 \mu\text{m}$) de forme arrondie qui laisse à prévoir une grande porosité. Navio et al. [46] a aussi noté pour TiO_2 synthétisé par la même procédure (sol-gel à partir du TiCl_4 et calciné à 500°C) une large distribution dans les formes et les tailles des agglomérations ($10\text{-}60 \mu\text{m}$) qui sont elles mêmes constituées de très petites particules arrondies ($\varnothing \pm 1 \mu\text{m}$).

- TiO_2 couplé (1,5% Fe_2O_3 (SG)) a un aspect global qui n'est pas trop différent de celui de TiO_2 (SG) et le recouvrement n'est pas amélioré, la vue détaillée (Figure 88-e) montre de plus

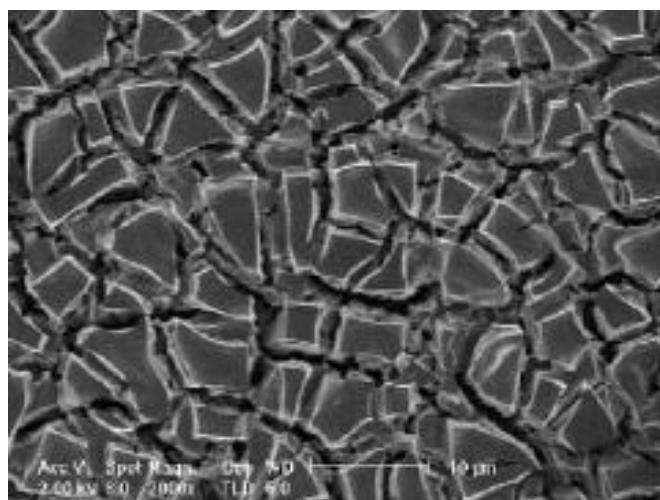
grandes agglomérations (4-15 μm) par rapport au $\text{TiO}_2(\text{SG})$ ($< 4 \mu\text{m}$) avec une large distribution des tailles et des formes. L'introduction du fer engendre donc une augmentation de la taille des agglomérations. La même constatation a été faite par Navio et al. [46]: les particules de Fe/Ti(sg) ont une taille plus importante surtout avec 5% de fer (100-200 μm $>$ $\text{TiO}_2(\text{SG})$: 60 μm). Selon les auteurs Navio et al. [46] et Celik et al. [49] qui ont synthétisé des photocatalyseurs Ti/Fe par la méthode sol gel, un taux de couplage avec le fer supérieur à 3% permet d'obtenir une structure de plus en plus uniforme et homogène.



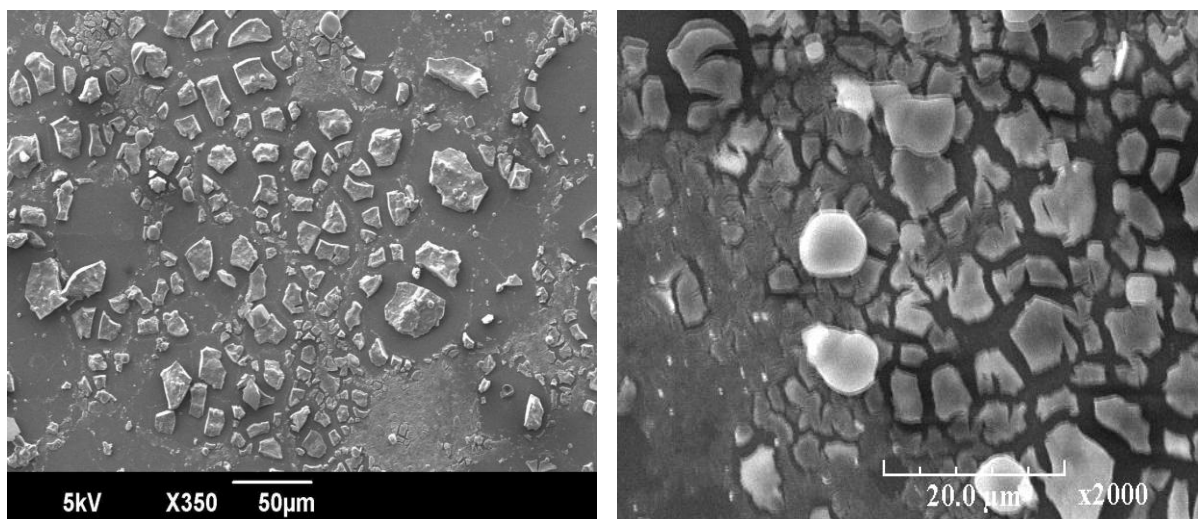
a: TiO_2 (SG-6) (vue globale)



b: TiO_2 (SG-6) (vue détaillée)



c: TiO_2 (SG-6) (barre d'échelle: 10 μm , [49])



d: TiO_2 - 1,5% Fe_2O_3 (SG-6) (vue globale)

e: TiO_2 - 1,5% Fe_2O_3 (SG-6) (vue détaillée)

Figure 88: Images par microscope électronique à balayage des dépôts photocatalytiques TiO_2 - Fe_2O_3 (SG-6)

3.4. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique pour dépôts TiO_2 - Fe_2O_3 (SG-6)

3.4.1. Dégradation photocatalytique sous la lumière visible

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lampe blanche et en utilisant les dépôts photocatalytiques TiO_2 - Fe_2O_3 (SG-6) suit une cinétique d'ordre 1 (voir figure 4, annexe IV). Les constantes apparentes du premier ordre de dégradation ont été mesurées et les valeurs sont représentées dans le tableau 18. Les taux de dégradation après 300 minutes d'irradiation sont mesurés pour chaque pourcentage de couplage avec Fe_2O_3 et sont illustrés dans la figure 89.

Il y a en général un effet positif de l'introduction du fer dans les échantillons de TiO_2 élaborés par sol gel; les cinétiques de dégradation sont plus rapides et le taux de dégradation plus élevé surtout pour 1,5% de Fe_2O_3 où la cinétique est presque trois fois plus rapide que celle du TiO_2 (SG-6) et le taux final de dégradation est deux fois plus important, 1,5% est le pourcentage optimal trouvé pour l'activité photocatalytique sous la lumière visible.

Tableau 18: $k_{\text{app ordre1}}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière blanche (dépôts photocatalytiques TiO_2 - Fe_2O_3 (SG-6))

% Fe ₂ O ₃	k _{app,ordre 1} (min ⁻¹)	R ²
0,0	0,0021	0,99
1,0	0,0034	0,99
1,5	0,0059	0,97
2,0	0,0023	0,99
3,0	0,0037	0,99

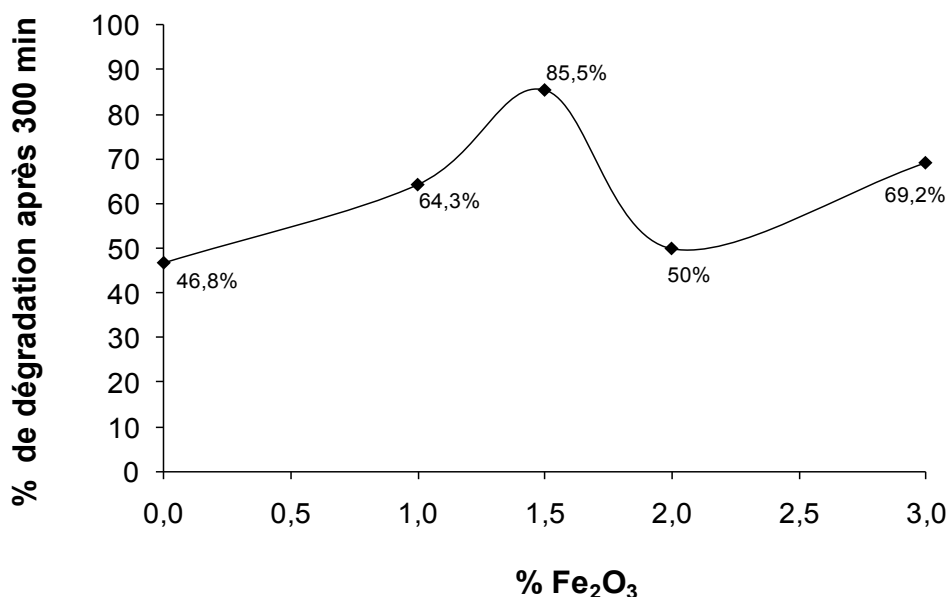


Figure 89 : Taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation avec la lampe blanche en fonction du % de Fe₂O₃ (dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (SG-6))

Afin de pouvoir comparer les deux méthodes de couplage par le fer: imprégnation du TiO₂ commercial (IM-5) et sol gel (SG-6), les rendements de dégradation après 300 minutes d'irradiation par la lampe blanche ont été superposés dans l'histogramme de la figure 90 en fonction des pourcentages de couplage. On remarque que le couplage par le fer améliore l'activité photocatalytique sous la lumière blanche pour les deux types de photocatalyseurs, mais on ne peut pas se prononcer quant à la méthode qui permet d'obtenir un meilleur rendement. Le dépôt préparé par sol gel: TiO₂-1,5%Fe₂O₃ (SG-6) a le rendement photocatalytique le plus élevé avec plus de 85% de dégradation de l'acide salicylique après 300 minutes d'irradiation.

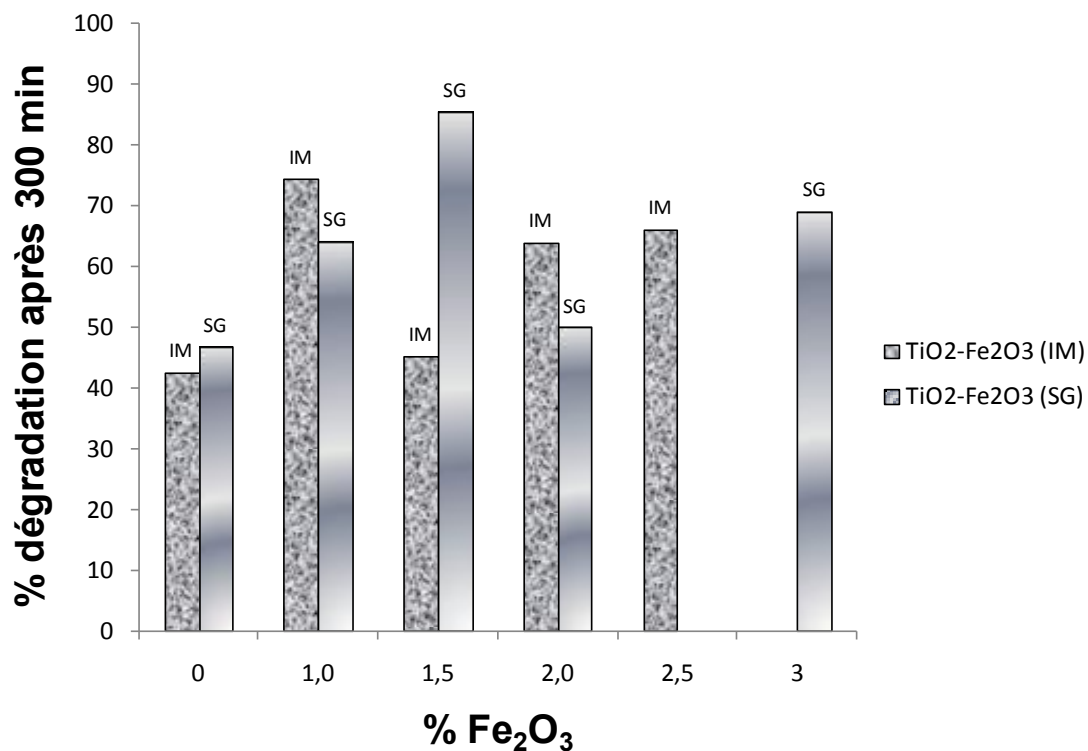


Figure 90: Taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation avec la lampe visible; comparaison entre les photocatalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation (IM-5) et sol gel (SG-6) déposés sur le verre ordinaire

3.4.2. Dégradation photocatalytique sous la lumière UV

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique avec la lampe UV et en utilisant les dépôts photocatalytiques TiO₂-Fe₂O₃ (SG) suit une cinétique d'ordre 1 (voir figure 5, annexe IV), les constantes cinétiques $k_{app\ ordre1}$ sont représentées dans le tableau 19 et les taux de dégradation après 300 minutes d'irradiation sont illustrés dans la figure 91.

Le couplage avec le fer a amélioré généralement les performances photocatalytiques sauf pour le cas particulier de 1% où on a une inhibition de la photocatalyse, mais à partir d'un certain taux de couplage (>2%) on assiste à une réduction des activités. Ce résultat montre le rôle positif du fer comme un séparateur de charges, il est par ailleurs en contradiction avec les résultats de Navio et al. [54] qui a testé les photocatalyseurs Fe/Ti (sg) produits par sol gel et a trouvé une inhibition de la dégradation de l'EDTA par rapport au TiO₂ (sg) (non couplé) suite à l'introduction de 0,5% à 5% du fer, il a expliqué cet effet négatif par le fait que le fer peut agir comme un centre de recombinaison.

Tableau 19: $k_{app\ ordre 1}$ de la dégradation de l'acide salicylique sous la lumière UV (dépôts photocatalytiques $TiO_2-Fe_2O_3$ (SG-6))

% Fe_2O_3	$k_{app\ ordre 1}$ (min^{-1})	R^2
0,0	0,0034	0,96
1,0	0,0010	0,8
1,5	0,0044	0,98
2,0	0,0045	0,98
3,0	0,0031	0,98

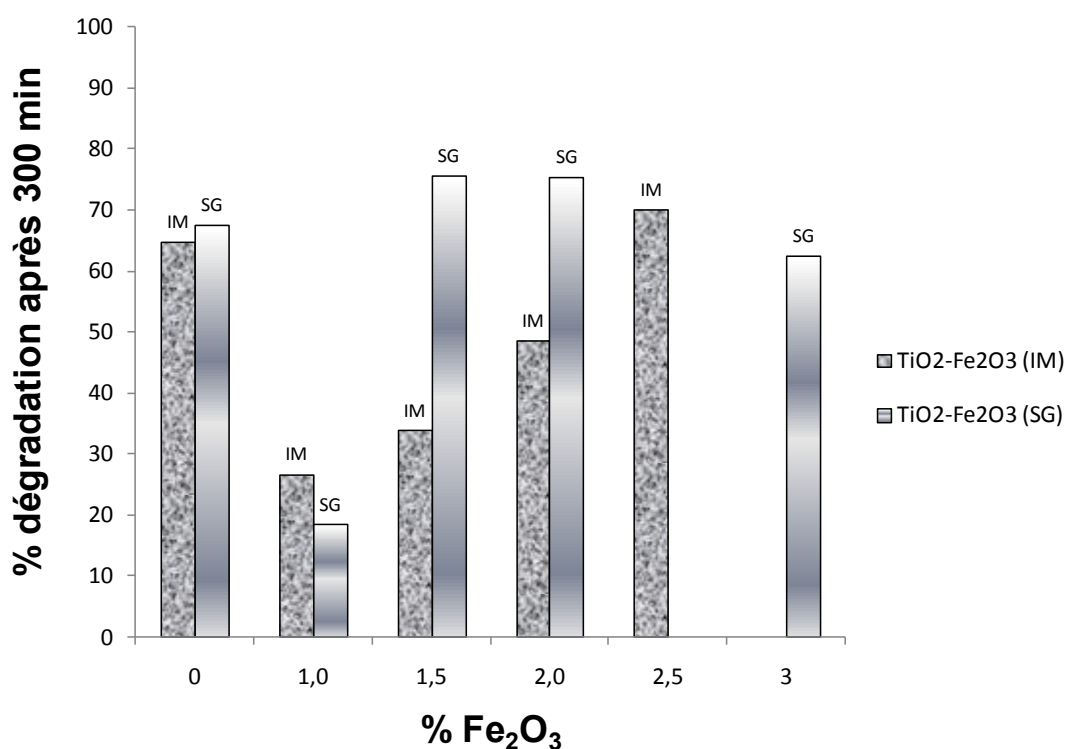


Figure 91: Taux de dégradation de l'acide salicylique à 300 min d'irradiation avec la lampe UV; comparaison entre les photocatalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation (IM-5) et sol gel (SG-6) déposés sur le verre ordinaire

D'après la figure 91, les rendements photocatalytiques obtenus pour les dépôts préparés par sol gel sont généralement plus élevés que ceux obtenus par la méthode d'imprégnation, ce résultat présente aussi une contradiction avec celui de Navio et al. [54] qui a rapporté des rendements des photocatalyseurs Fe/Ti (n) et Fe/Ti (a) préparés par imprégnation plus importants que ceux préparés par sol gel.

4. Conclusion

Pour les films photocatalytiques $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ préparés par imprégnation, le couplage avec le fer a engendré un décalage de la limite d'absorbance vers les longueurs d'onde du visible (surtout avec 2,5% de Fe_2O_3), le gap a aussi diminué avec certains taux de couplage. Cela laisse présager que l'activité photocatalytique sera améliorée sous une lumière visible : résultat confirmé par la suite (avec 1% de Fe_2O_3 le rendement final augmente de 74% par rapport à celui du TiO_2 non couplé).

L'analyse par DRX a montré que l'oxyde de fer n'a pas été détecté en augmentant le taux de couplage jusqu'à 2,5%; la quantité introduite ne serait donc pas suffisante et incorporée dans les agglomérats de TiO_2 . Aussi une transformation de phases (anatase \rightarrow rutile) a eu lieu avec l'addition du fer; les ions Fe^{3+} seraient partiellement incorporés dans la matrice de TiO_2 .

Pour les films photocatalytiques $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ préparés par sol gel, le décalage de la limite d'absorbance avec l'introduction du fer a été peu perceptible. L'activité photocatalytique a aussi été améliorée sous une lumière visible (82% d'augmentation du rendement final avec 1,5% de Fe_2O_3 par rapport à TiO_2 seul).

En général le fer peut jouer un rôle positif dans la séparation des charges s'il se présente sous sa forme ionique. Toutefois et au-delà de certains taux de couplage, il peut former des phases allotropiques séparées, ces phases sont moins photoactives et seraient responsables parfois des phénomènes de recombinaison et de la diminution de l'activité photocatalytique.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre général de la dépollution de l'eau et en particulier la photocatalyse en phase liquide. Ils ont été consacrés à la préparation et la caractérisation de dépôts photocatalytiques couplés $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que l'étude de leur comportement photocatalytique. Les catalyseurs ont été synthétisés par plusieurs méthodes et à partir de différents précurseurs, dans le but d'améliorer leur activité photocatalytique pour l'oxydation de l'acide salicylique (SA) en utilisant l'irradiation UV et visible.

Dans la première partie de ce travail, l'objectif était de voir l'effet de l'introduction de WO_3 sur les caractéristiques physiques et optiques de TiO_2 , et de comprendre par la suite son influence sur l'activité photocatalytique. Pour atteindre cette fin, WO_3 a été introduit selon trois méthodes de couplage: l'imprégnation humide, le mélange des semi-conducteurs sous forme solide et la technique sol-gel. Deux méthodes de dépôt des photocatalyseurs sur les supports en verre ont aussi été testées, le simple dépôt des photocatalyseurs préparés en suspension et l'étalement par rotation rapide « spincoating ».

Des résultats prometteurs ont été trouvés pour les catalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ préparés par imprégnation humide: le gap d'énergie diminue respectivement jusqu'à 2,7 et 2,6 eV pour 0,5% et 2,5% de WO_3 et l'activité photocatalytique sous lumière visible augmente par conséquent pour les catalyseurs $\text{TiO}_2\text{-2,5% WO}_3$. Mais une légère inhibition a été observée pour les charges inférieures.

Les catalyseurs préparés par mélange des semi-conducteurs à l'état solide ont également montré une amélioration de l'activité par rapport au TiO_2 seul (environ 30%) avec 0,5% de WO_3 et sous la lumière UV. Cependant, une inhibition a été observée pour des taux de couplages plus supérieurs à 1%.

Concernant les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel, un effet positif de l'introduction de WO_3 a été noté: le recouvrement sur le verre a été amélioré, le gap d'énergie a diminué jusqu'à 2,3 eV avec les cas de couplage 4% et 5% de WO_3 et l'activité photocatalytique correspondante à ces cas a été remarquablement améliorée sous lumière visible. Une importante activité photocatalytique et une meilleure réponse à l'introduction de WO_3 ont également été observées sous irradiation UV, avec un rendement final qui

dépasse 90% de dégradation obtenu avec 0,5% et 5% de WO_3 . L'introduction du précurseur de tungstène avant la cristallisation du TiO_2 semble être une méthode adéquate qui assurerait un bon contact et un meilleur transfert de charge entre les deux semi-conducteurs.

L'activité photocatalytique sous la lumière UV a été généralement supérieure à celle sous la lumière visible. Ce résultat concerne toutes les méthodes de préparation, à l'exception des cas de couplage entre 1,5 % et 2,5% WO_3 pour la méthode de mélange solide des photocatalyseurs et le cas de 4% WO_3 pour la méthode sol gel. Ce résultat est intéressant dans la mesure où une activité plus importante a été obtenue avec une excitation lumineuse au visible.

Le pourcentage de couplage 0,5% WO_3 présente la meilleure activité sous lumière UV, c'est le pourcentage de couplage optimal, commun aux trois premières procédures de couplage.

L'amélioration enregistrée de l'activité photocatalytique suite à l'introduction du WO_3 a pu être expliquée par :

- ❖ Un transfert simultané des électrons photogénérés sur la bande de conduction de TiO_2 vers celle de WO_3 et des trous des bandes de valence, dans le sens contraire. WO_3 joue le rôle d'un centre de séparation électrons/trous.
- ❖ La présence d'accepteurs d'électrons qui sont les W^{6+} , capables de piéger les électrons photogénérés sur la bande de conduction de TiO_2 et diminuer par conséquent le phénomène de recombinaison électrons/trous.

Cependant, WO_3 a pu avoir dans certains cas un rôle inhibiteur. Il est nécessaire par conséquent d'adopter une méthode de préparation adéquate qui favorise les réactions de piégeage des électrons par rapport à la recombinaison et qui assure le maximum de contact entre les deux semi-conducteurs. Il est aussi impératif d'ajuster le taux optimal de couplage.

Les effets du changement du type de substrat et suspension ont aussi été étudiés. Le substrat en verre conducteur ITO engendre plus d'activité photocatalytique que le verre ordinaire, sous UV. La suspension dans de l'éthanol a également été une bonne solution pour améliorer l'activité photocatalytique, qui nous a permis d'obtenir plus de 97% d'élimination du SA sous la lumière UV, un taux qui n'a pas été atteint avec les méthodes précédentes.

La caractérisation électrochimique des photocatalyseurs déposés sur un substrat d'ITO a montré que le couplage avec WO_3 permet la séparation des paires électrons/trous et libère par conséquent plus d'électrons, qui seront accumulés sur l'électrode. Cela se traduit par un photocourant plus élevé et un potentiel de circuit ouvert plus négatif. Les meilleures caractéristiques électrochimiques ont été obtenues pour le photocatalyseur couplé avec 4% de WO_3 .

Dans la deuxième partie de ce travail, les dépôts photocatalytiques $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ont été préparés par imprégnation de TiO_2 et par la méthode sol gel sur des substrats en verre ordinaire.

Une diminution du gap a été trouvée avec 1, 1,5 et 2% de Fe_2O_3 pour les photocatalyseurs préparés par imprégnation humide, l'activité photocatalytique était par conséquent plus élevée avec la lampe au visible qu'avec la lampe UV. Le cas de couplage 1% de Fe_2O_3 a permis d'obtenir le rendement maximal, dépassant 74% après 300 minutes d'irradiation par la lampe au visible. Un effet inhibiteur de l'introduction du fer a tout de même été trouvé sous la lumière UV.

Les photocatalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ préparés par la méthode sol-gel, ont aussi eu une diminution du gap d'énergie, qui atteint 1,8 eV avec 2 et 3% de Fe_2O_3 . Une grande amélioration photocatalytique a été observée avec la lampe au visible pour 1,5 % de Fe_2O_3 , par rapport au TiO_2 seul, l'activité dépasse dans ce cas celle sous la lampe UV.

Enfin, d'une manière générale et compte tenu du nombre conséquent de résultats expérimentaux, il apparaît que quel que soit le semi-conducteur utilisé pour coupler TiO_2 , la méthode de préparation est très importante pour obtenir l'effet positif souhaité. De bonnes activités photocatalytiques ont pu être atteintes dans le visible pour les dépôts photocatalytiques couplés $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Encyclopédie Internationale des Sciences et des techniques, édité par presses de la cité, 1975.
- [2] G. Musseau, La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux, I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel, 1999.
- [3] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols, J. Chem. Communic., 1989, 831-832.
- [4] Y. Nosaka, M.A. Fox, Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, J. Phys. Chem. 92, 1988, 1893-1897.
- [5] M. HADDOU, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [6] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor Photocatalysis, Chem. Soc. Rev. 22, 1993, 417-425.
- [7] Y.T. Kwon, K.Y. Song, W.I. Lee, G.J. Choi, Y.R. Do, Photocatalytic Behavior of WO₃-Loaded TiO₂ in an Oxidation Reaction, J. Catal. 191, 2000, 192-199.
- [8] S. Jin, F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide, Chem. Eng. J. 97 (2/3), 2004, 203-211.
- [9] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayrat, Mesoporous TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation. Thin solid films 495, 2006, 272-279.
- [10] H. Chorfi, G. Zayani, M. Saadoun, L. Bouselmi, B. Bessaïs, Understanding the solar photocatalytic activity of TiO₂-ITO nanocomposite deposited on low cost substrates, Appl. Surf. Sci. 256, 2010, 2170-2175.
- [11] A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, ChemInform. 27 (14), 1996, no. doi: 10.1002/chin.199614030.

- [12] S.M. Ould-Mame, O. Zahraa, M.Bouchy, Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO₂ - kinetic studies, *Int. J. Photoenergy*. 2, 2000, 59-66.
- [13] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes, *Appl. Catal. B30*, 2001, 277-285.
- [14] J.C Oliveira, Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène. Dégradation de chlorophénols et du 2,4-D, Thèse à l'Université de Lyon I, France, 1992.
- [15] M. Muruganandham, M Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.81*, 2004, 439-457.
- [16] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 175, 2005, 29-38.
- [17] C. Shifu, C. Lei, G. Shen, C. Gengyu, The preparation of coupled WO₃/TiO₂ photocatalyst by ball milling, *Powder Technol.* 160, 2005, 198-202.
- [18] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Prahov, L. Petrov, Phthalocyanine modified TiO₂ or WO₃-catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon irradiation with visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 159, 2003, 281-287.
- [19] B. Torck, catalyse acido-basique, technique de l'ingénieur, 1992, J1200.
- [20] C. Wang, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann, Determination of photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation in the presence of various TiO₂ photocatalysts, *Water Sci. Technol.* 44 (5), 2001, 279-286.
- [21] H. Lachheb, Dégradation photocatalytique des colorants dans l'eau, Thèse doctorat à l'Ecole Centrale de Lyon, 2003, (N°2003-03).
- [22] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, Electronic structure of anatase TiO₂ oxide, *J. Appl. Phys.*, 75, 6, 1994, 2945-2951.
- [23] N.S Lewis, M.L Rosenbluth, « Photocatalysis Fundamentals and Applications », Serpone N., Pelizzetti E. éds, Wiley Interscience : New York, p. 99, 1989.
- [24] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 2001, 561-563.
- [25] M. Ismail, L. Bouselmi, Effect of adsorption on the photocatalysis performance of anthraquinone dye, *Water Sci. Technol.* 61 (10), 2010, 2539-2548.
- [26] S.Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, Photochemical hydrogen evolution from aqueous triethanolamine solutions sensitized by binaphthol-modified titanium(IV)

- oxide under visible-light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 160, 2003, 61-67.
- [27] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of Metal-Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation Between Photoreactivity and Charge-Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* 98, 1994, 13669-13679.
- [28] A. Di Paola, E. Garcia-López, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, A.M. Venezia, Surface characterisation of metal ions loaded TiO₂ photocatalysts: structure-activity relationship, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (3), 2004, 223-233.
- [29] A. Di Paola, E. Garcia-López, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂, *Catal. Today* 75 (1-4), 2002, 87-93.
- [30] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination, *Chem. Phys. Lett.* 108 (6), 1984, 618-622.
- [31] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2), 2002, 91-105.
- [32] H. Chun, T. Yuchao, T. Hongxiao, Characterization and photocatalytic activity of transition-metal-supported surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂, *Catal. Today* 90 (3/4), 2004, 325-330.
- [33] D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, *Electrochim. Acta.* 45, 2000, 2363-2376.
- [34] B. Tryba, M. Piszcz, A.W. Morawski, Photocatalytic Activity of TiO₂-WO₃ Composites, *Int. J. Photoenergy*, 2009, Article ID 297319, 7 pages.
- [35] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pellizetti, H. Hidaka, Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 85, 1995, 247-255.
- [36] R.A. Doong, C.H. Chen, R.A. Maithreepala, S.M. Chang, The influence of pH and cadmium sulfide on the Photocatalytic degradation of 2-Chlorophenol in Titanium Dioxide suspensions, *Wat. Res.* 35 (12), 2001, 2873-2880.

- [37] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films, *Environ. Sci. Technol.* 29 (3), 1995, 841-845.
- [38] R. Suárez-Parra, I. Hernández-Pérez, M.E. Rincón, S. López-Ayala, M.C. Roldán-Ahumada, Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO₂/CdO-ZnO coupled nanoporous films, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 76 (2), 2003, 189-199.
- [39] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge, Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141, 2001, 209-217.
- [40] A. Rampaul, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills, N. Elliott, Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts, *Polyhedron* 22 (1), 2003, 35-44.
- [41] C.F. Lin, C.H. Wu, Z.N. Onn, Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems, *J. Hazard. Mater.* 154 (1-3), 2008, 1033-1039.
- [42] Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, The effect of WO₃ on the photocatalytic activity of TiO₂, *J. Solid state Chem.* 108, 1994, 198-201.
- [43] H. Tada, A. Kokrubu, M. Iwasaki, S. Ito, Deactivation of TiO₂ photocatalyst by coupling with WO₃ and the electrochemically assisted high photocatalytic activity of WO₃, *Langmuir* 20, 2004, 4665-4670.
- [44] V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 215, 2003, 129-138.
- [45] M. Asiltürk, F. Sayilkan, E. Arpaç, Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation, *J. photochem. photobiol A : Chem.* 203, 2009, 64-71.
- [46] J.A. Navio, G. Colon, M. Macias, C. Real, M.I. Litter, Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: synthesis and characterization, *Appl. Catal. A177*, 1999, 111-120.
- [47] J.A. Navio, G. Colon, M.I. Litter, G.N. Bianco, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron (III) acetylacetonate, *J. Mol. Catal. A* 106, 1996, 267-276.
- [48] M.I. Litter, J.A. Navio, Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98, 1996, 171-181.

- [49] E. Celik, A.Y. Yildiz, N.F. Ak Azem, M. Tanoglu, M. Toparli, O.F. Emrullahoglu, I. Ozdemir, Preparation and characterization of Fe₂O₃-TiO₂ thin films on glass substrate for photocatalytic applications, *Mater. Sci. Eng. B* 129, 2006, 193-199.
- [50] J.A. Navio, M. Macias, M. Gonzalez-Catalan, A. Justo, Bulk and surface characterization of powder iron-doped titania photocatalysts, *J. Mater. Sci.* 27(11), 1992, 3036-3042.
- [51] M.I. Litter, J.A. Navio, Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO₂, iron oxides and mixed Ti(IV)Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84 (2), 1994, 183-193.
- [52] D. Cordischi, N. Burriesci, F. D'Alba, M. Petrera, G. Polizzotti, M. Schiavello, Structural Characterization of Fe/Ti Oxide Photocatalysts by X-Ray, ESR, and Miissbauer Methods, *J. Solid State Chem.*, 56, 1985, 182-190.
- [53] E.S. Mora, E.G. Barojas, E.R. Rojas, R.S. Gonzalez, Morphological, optical and photocatalytic properties of TiO₂-Fe₂O₃ multilayers, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*.91, 2007, 1412-1415.
- [54] J.A. Navio, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padron, D. Rodriguez, M.I. Litter, Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties, *Appl. Catal. A General*. 178, 1999, 191-203.
- [55] M. Christophe, Caractérisation des revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique. Aspects chimiques, mécaniques et tribologiques, thèse à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [56] C. Dorion, Etude de catalyseurs supportés pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux, thèse à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSIC-Nancy France, 1996.
- [57] Z. Yuan, J. Zhang, B. Li, J. Li, Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method, *Thin Solid Films* 515, 2007, 7091-7095.
- [58] M.Ismail, L. Bouselmi, O. Zahraa, Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ systems in the oxidation of salicylic acid, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 222, 2011, 314-322.
- [59] H. Gnaser, B. Huber, C. Ziegler, Nanocrystalline TiO₂ for Photocatalysis, American Scientific Publishers; ISBN: 1-58883-062-4, *Encyclopedia Nanosci. Nanotechnol.* 6, 2004, 505-535.

- [60] H.X. Li, R.H. Xia, Z.W. Jiang, S.S. Chen, D.Z. Chen, Optical Absorption Property and Photocatalytic Activity of Tin Dioxide-doped Titanium Dioxides, *Chin. J. Chem.* 26, 2008, 1787-1792.
- [61] S.M. Ould-Mame, Contribution au génie de la dégradation photocatalytique de polluants organiques de l'eau sur TiO₂ en lit fixe, thèse à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSIC-Nancy France, 1998.
- [62] L. Mac Laren, M.N Myers, J.C. Giddins, Dense-gas chromatography of nonvolatile substances of high molecular weight, *Science*, 159, 1968, 197-199.
- [63] J. Engweiler, J. Harf, A. Baiker, WO_x/TiO₂ Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by NH₃, *J. Catal.* 159, 1996, 259-269.
- [64] F. Fotsa-Ngaffo, A.P. Caricato, F. Romano, Optical properties of ITO/TiO₂ single and double layer thin films deposited by RPLAD, *Appl. Surf. Sci.* 255, 2009, 9684-9687.
- [65] J.A. Navio, M.G. Gomez, M.A. Pradera Adrian, J. Fuentes Mota, Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of neat toluene and 4-picoline in liquid organic oxygenated dispersions containing pure or iron-doped titania photocatalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 104, 1996, 329-339.
- [66] J.C. Conesa, J. Soria, V. Auguliano, L. Palmisano, Photoreactivity of Iron-Doped Titanium Dioxide Powders for Dinitrogen Reduction to Ammonia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48, 1989, 307-317.
- [67] S. Boumaza, A. Boudjemaa, S. Omeiri, R. Bouarab, A. Bouguelia, M. Trari, Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite α -Fe₂O₃: Application to photocatalytic oxygen evolution, *Sol. Energ.* 84, 2010, 715-721.
- [68] A. Attyaoui, A. Ben Youssef, L. Bouselmi, Photoelectrocatalytic activity for water treatment of TiO₂/Ti electrodes prepared by anodization, *Water Sci. Technol.* WS 10.5, 2010, 868-875.

ANNEXES

Annexe I

Tableau 1 : Tableau qui résume les récents travaux faits sur le dopage du TiO₂ avec WO₃

Précurseurs de TiO ₂	Degussa-P25	Degussa-P25	Ti(O-Bu) ₄	isopropoxyde de titane	isopropoxyde de titane	Tetraisopropoxyde de titane [Ti(iso-OC ₃ H ₇) ₄]
Précurseur de WO ₃	acide Tungstique (H ₂ WO ₄)	acide Tungstique (H ₂ WO ₄)	(NH ₄) ₁₀ H ₂ W ₁₂ O ₄₂ 4H ₂ O (APT)	APT	APT	(NH ₄) ₂ WO ₄
Méthode de couplage	imprégnation	imprégnation	Mélange des précurseurs + sol gel	imprégnation	imprégnation	Mélange des poudres (mélangeur à billes)
T•C calcination	400 •C	400 •C	700 •C	350•C	350•C	Sans calcination
Utilisation du photocatalyseur	En suspension	En suspension	En suspension	Film	Film	En suspension
source de lumière	Lampe visible à 435 nm	Lampe UV à 369 nm	Lampe à Sodium (visible 400-800 nm)	Lampe UV	Lampe à lumière visible	Lampe UV à 365 nm
Produit à dégrader	4-chlorophénol	4-chlorophénol	Bleue de Méthylène	Toluène	Toluène	monocrotophos
Pourcentages en WO ₃ testés	3% molaire	3% molaire	entre 1,5 et 10% molaire	4% molaire	4% molaire	entre 1 et 10% massique
Effet du couplage sur la photocatalyse	Amélioration (rendement 7 fois plus élevé à 180nm)	Inhibition	Amélioration	Amélioration	Amélioration	Amélioration
Pourcentage optimal en WO ₃	Non indiqué	-	3% molaire	-	-	3% massique
Référence	Lin et al. [41]	Lin et al. [41]	Li et al. [39]	Bosc et al. [9]	Bosc et al. [9]	Shifu et al. [17]

Précurseurs de TiO₂	Tetraisopropoxyde de titane [Ti(iso-OC ₃ H ₇) ₄]	Tetraisopropoxyde de titane [Ti(iso-OC ₃ H ₇) ₄]	Degussa-P25	Degussa-P25	Tetraisopropoxyde de titane [Ti(OC ₃ H ₇) ₄]
	(NH ₄) ₂ WO ₄	(NH ₄) ₂ WO ₄			
Précurseur de WO₃	Mélange des poudres (sans mélangeur à billes)	Mélange des poudres (mélangeur à billes)	acide Tungstique (H ₂ WO ₄)	acide Tungstique (H ₂ WO ₄)	éthoxyde de Tungstène [W(OC ₂ H ₅) ₅]
Méthode de couplage			Imprégnation (incipient wetness method)	imprégnation	Mélange des précurseurs + sol gel
T°C calcination	Sans calcination	Sans calcination	400 • C	400 • C	500 • C
Utilisation du photocatalyseur	En suspension	En suspension	En suspension	Film mince sur le pyrex	Film mince (immersion « dipcoating »)
source de lumière	Lampe UV à 365 nm	Lampe visible à 405 nm	Lampe en Xénon (visible)	Lampe en Xénon (visible)	Lampe UV à 365 nm et Lampe UV à 254nm
Produit à dégrader	monocrotophos	monocrotophos	1,4 dichlorobenzène (DCB)	Bleue de Méthylène	Acide stéarique : C ₁₇ H ₃₅ COOH
Pourcentages en WO₃ testés	entre 1 et 10% massique	3% massique	entre 1 et 5% molaire	3% molaire	2, 6 et 20% molaires
Effet du couplage sur la photocatalyse	Petite inhibition	Amélioration (rendement 14 fois plus important après 6h)	Amélioration (activité 2,5 fois plus importante)	Amélioration (1,5 fois plus importante)	Amélioration
Pourcentage optimal en WO₃	-	Non indiqué	3% molaire	Non indiqué	2% molaire
Référence	Shifu et al. [17]	Shifu et al. [17]	Kwon et al. [7]	Kwon et al. [7]	Rampaul et al. [40]

Précurseurs de TiO ₂	Degussa-P25	Degussa-P25	Degussa-P25	Degussa-P25	Degussa-P25	Degussa-P25	Degussa-P25
	WO ₂	WO ₂	WO ₂	WO ₂	(NH ₄) ₁₀ H ₂ W ₁₂ O ₄₂	acide Tungstique (H ₂ WO ₄)	WO ₃ commercial
Précurseur de WO ₃	WO ₂	WO ₂	WO ₂	WO ₂	(NH ₄) ₁₀ H ₂ W ₁₂ O ₄₂	acide Tungstique (H ₂ WO ₄)	WO ₃ commercial
Méthode de couplage	impregnation	impregnation	impregnation	impregnation	Mélange des poudres	impregnation (incipient wetness method)	Mélange des poudres
T•C calcination	400 •C	400 •C	600 •C	600 •C	420 •C	450 •C	Sans calcination
Utilisation du photocatalyseur	En suspension	En suspension	En suspension	En suspension	Film mince	En suspension	En suspension
source de lumière	Lampe UV 350nm	Lampe Fluorescente (visible)	Lampe UV 350 nm	Lampe Fluorescente (visible)	Lampe UV à 350 nm	Lampe en Xénon (visible)	Lampe UV à 355 nm
Produit à dégrader	Colorant azoïque : Acid Red	Colorant azoïque : Acid Red	Colorant azoïque : Acid Red	Colorant azoïque : Acid Red	Acétate de butyle (gazeux)	1,4 dichlorobenzène (DCB)	Phénol
Pourcentages en WO ₃ testés	3% molaire	10% molaire	3% molaire	10% molaire	entre 1 et 10% massique	entre 1 et 7% molaire	50% massique
Effet du couplage sur la photocatalyse	Amélioration	Amélioration	Amélioration	Petite inhibition	Amélioration	Amélioration	inhibition
Pourcentage optimal en WO ₃	-	-	-	-	4% massique	3% molaire	-
Référence	Tryba et al. [34]	Tryba et al. [34]	Tryba et al. [34]	Tryba et al. [34]	Keller et al. [44]	Do et al. [42]	Serpone et al. [35]

Annexe II

(a)

λ (nm)	A mesurée	A verre	A dépôt
300	4.242	2.826	1.416
300.5	4.036	2.711	1.325
301	4.165	2.626	1.539
301.5	3.971	2.519	1.452
302	4.666	2.44	2.226
302.5	3.954	2.36	1.594
303	3.95	2.289	1.661
303.5	4.306	2.211	2.095
304	6	2.131	3.869
304.5	4.66	2.064	2.596
305	3.844	1.987	1.857
305.5	3.624	1.919	1.705
306	3.487	1.839	1.648
306.5	3.471	1.779	1.692
307	3.492	1.71	1.782
307.5	3.53	1.647	1.883
308	3.425	1.588	1.837
308.5	3.502	1.533	1.969
309	3.436	1.479	1.957
309.5	3.513	1.417	2.096
310	3.602	1.366	2.236
310.5	3.626	1.32	2.306
311	3.48	1.274	2.206
311.5	3.283	1.226	2.057
312	3.133	1.177	1.956
312.5	3.064	1.138	1.926
313	2.971	1.098	1.873
313.5	2.955	1.058	1.897
314	2.95	1.021	1.929
314.5	2.997	0.988	2.009
315	2.938	0.96	1.978
315.5	2.912	0.927	1.985
316	2.849	0.893	1.956
316.5	2.843	0.858	1.985
317	2.758	0.826	1.932
317.5	2.723	0.796	1.927
318	2.69	0.764	1.926
318.5	2.711	0.735	1.976
319	2.674	0.708	1.966
319.5	2.675	0.682	1.993
320	2.641	0.658	1.983

(b)

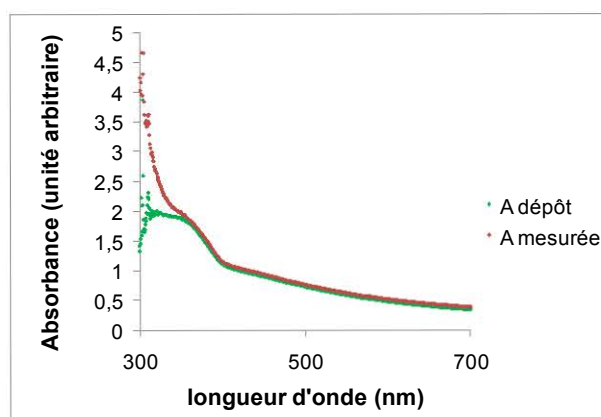


Figure 1: Exemple de corrections pour les mesures des absorbances réelles des dépôts photocatalytiques, cas de P25 dopé avec 0,5% en WO_3 (a : extrait du tableau de mesure excel, b : spectres corrigés)

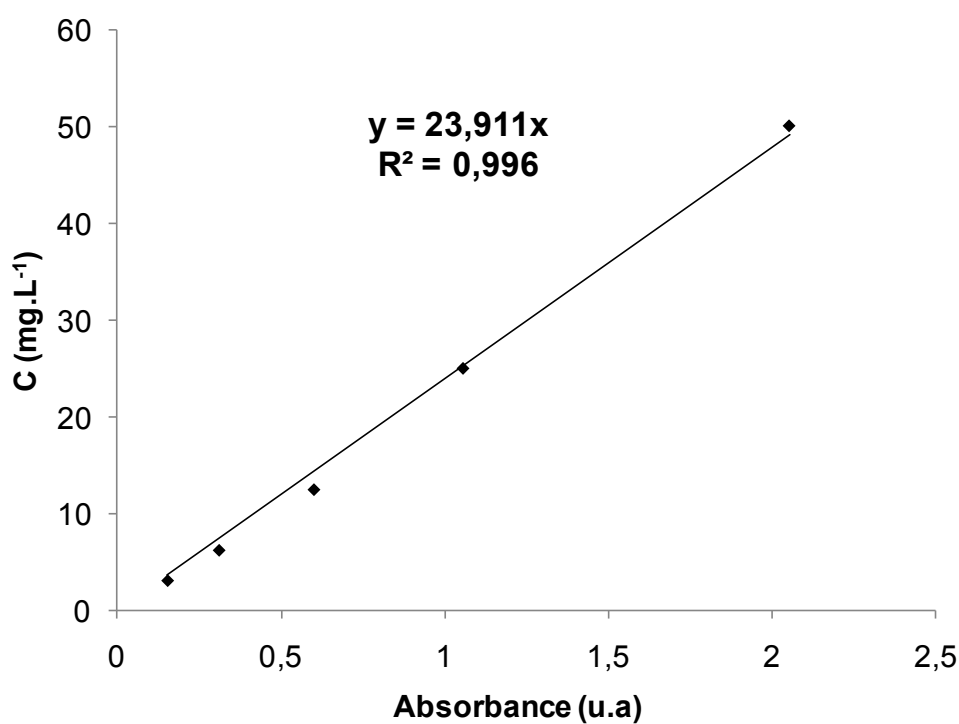


Figure 2 : Droite d'étalonnage utilisée pour les analyses du colorant Amido Black par spectrophotométrie UV- visible

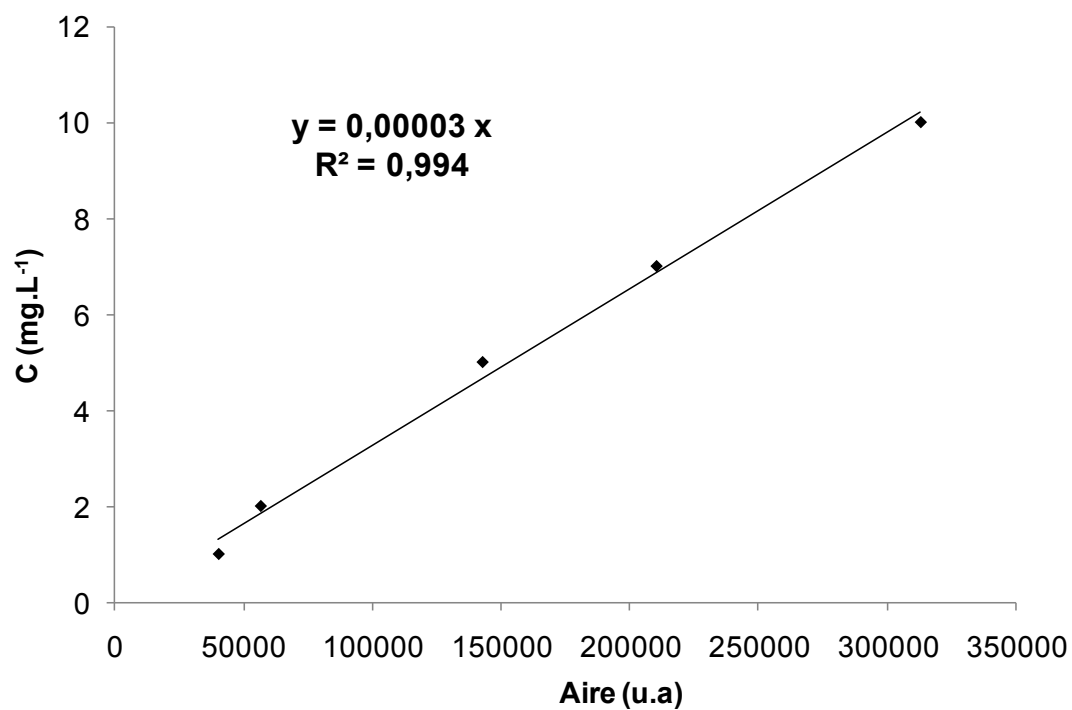


Figure 3 : Droite d'étalonnage utilisée pour les analyses de l'acide salicylique par HPLC

Tableau 1: Calculs pour la détermination de la masse nécessaire pour le couplage

Méthode	Relations	Masses molaires
Méthode 1 : TiO ₂ -WO ₃ (SG-1)	<p>Pour avoir 1% molaire de WO₃ par rapport à TiO₂, on a:</p> $n(\text{WO}_3) = 12 \times n(\text{APT}) = \frac{1}{100} n(\text{TiO}_2) = \frac{1}{100} n(\text{TiCl}_4)$ $n(\text{APT}) = \frac{m(\text{APT})}{M(\text{APT})} = \frac{1}{12 \times 100} \frac{m(\text{TiCl}_4)}{M(\text{TiCl}_4)}$ $m(\text{APT}) = \frac{M(\text{APT}) \times m(\text{TiCl}_4)}{1200 \times M(\text{TiCl}_4)}$ <p>Il s'ensuit : $m(\text{APT}) = \frac{3132,08}{1200 \times 189,7} m(\text{TiCl}_4) = 0,0137 \times m(\text{TiCl}_4)$</p> <p>Cette relation permet de calculer la masse nécessaire de paratungstate d'ammonium par rapport à celle de TiCl₄ pour réaliser le couplage avec un pourcentage molaire de 1%, pour le reste des pourcentages une simple règle de trois nous indiquera la quantité voulue d'APT.</p>	<p>M(H)=1 g.mol⁻¹ M(W)=183,84 g.mol⁻¹ M(O)=16 g.mol⁻¹ M(N)=14 g.mol⁻¹ M(Cl)=35,45 g.mol⁻¹ M(TiO₂) = 79,9 g.mol⁻¹ M(Na)=23 g.mol⁻¹ M(Fe)=55,84 g.mol⁻¹</p>
Méthode 2 : TiO ₂ -WO ₃ (IM-2)	$m(\text{H}_2\text{WO}_4) = \frac{249,84}{100 \times 79,9} m(\text{TiO}_2) = 0,0312 \times m(\text{TiO}_2)$	
Méthode 3 : TiO ₂ -WO ₃ (MS-3)	$m(\text{APT}) = \frac{3132,08}{1200 \times 79,9} m(\text{TiO}_2) = 0,0326 \times m(\text{TiO}_2)$	
Méthode 4 : TiO ₂ -WO ₃ (IM-4)	$m(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{329,84}{100 \times 79,9} m(\text{TiO}_2) = 0,0412 \times m(\text{TiO}_2)$	
Méthode 5 : TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ (IM-5)	$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = \frac{403,84 \times 2}{100 \times 79,9} m(\text{TiO}_2) = 0,101 \times m(\text{TiO}_2)$	
Méthode 6: TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ (SG-6)	$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = \frac{403,84 \times 2}{100 \times 189,7} m(\text{TiCl}_4) = 0,0425 \times m(\text{TiCl}_4)$	

Annexe III

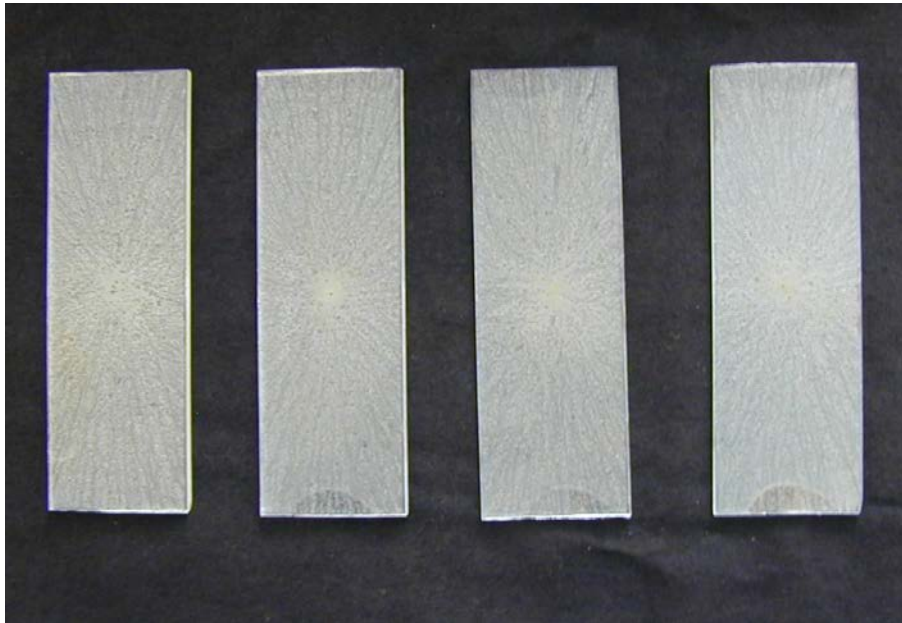


Figure 1: Photographie des plaques de verre ordinaire avec le dépôt photocatalytique $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (SG-1) avec 3% de WO_3

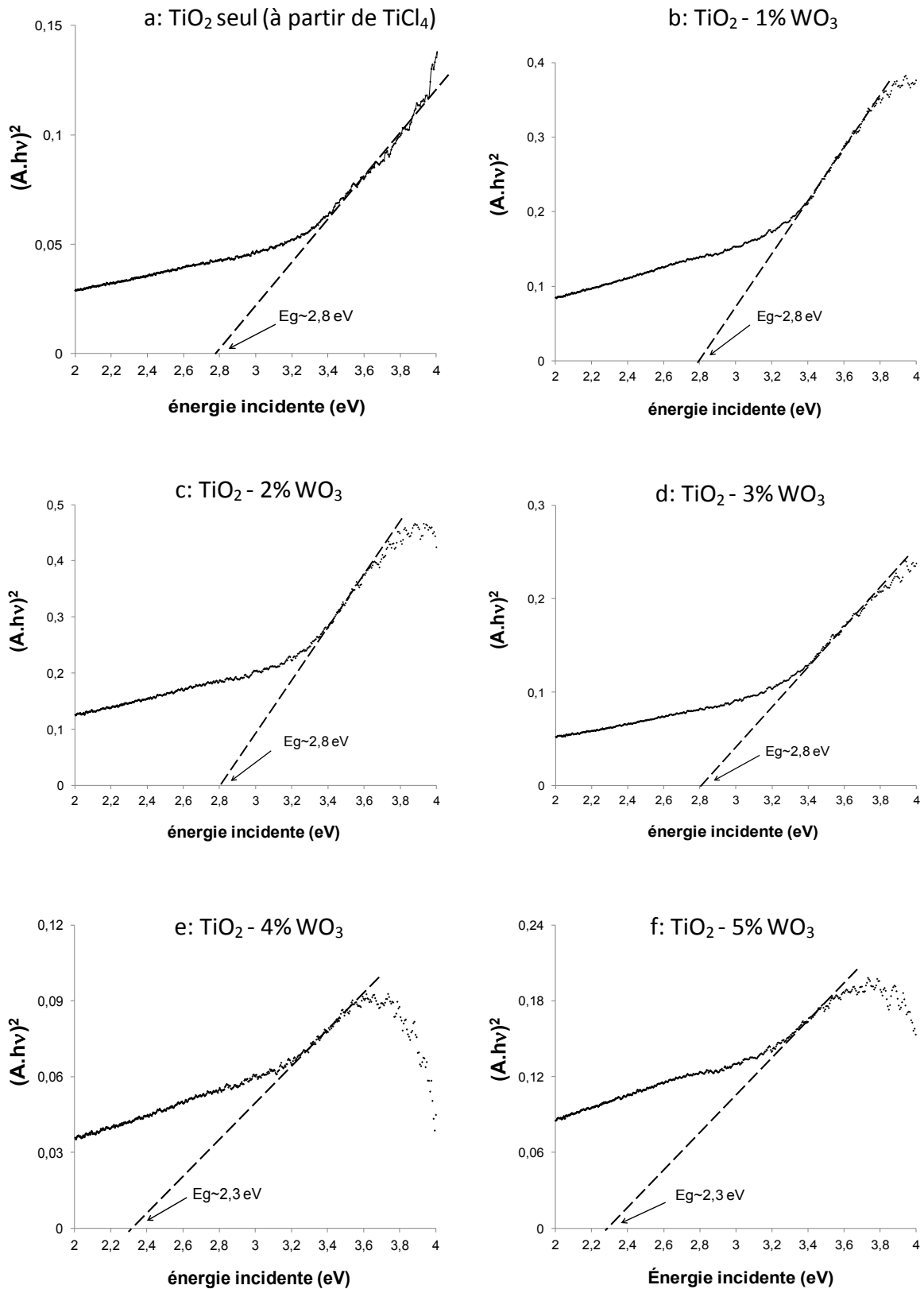


Figure 2: Détermination du gap pour les différents pourcentages molaires en WO₃ (dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (SG-1)), $(A \cdot h\nu)^2$: échelle normalisée

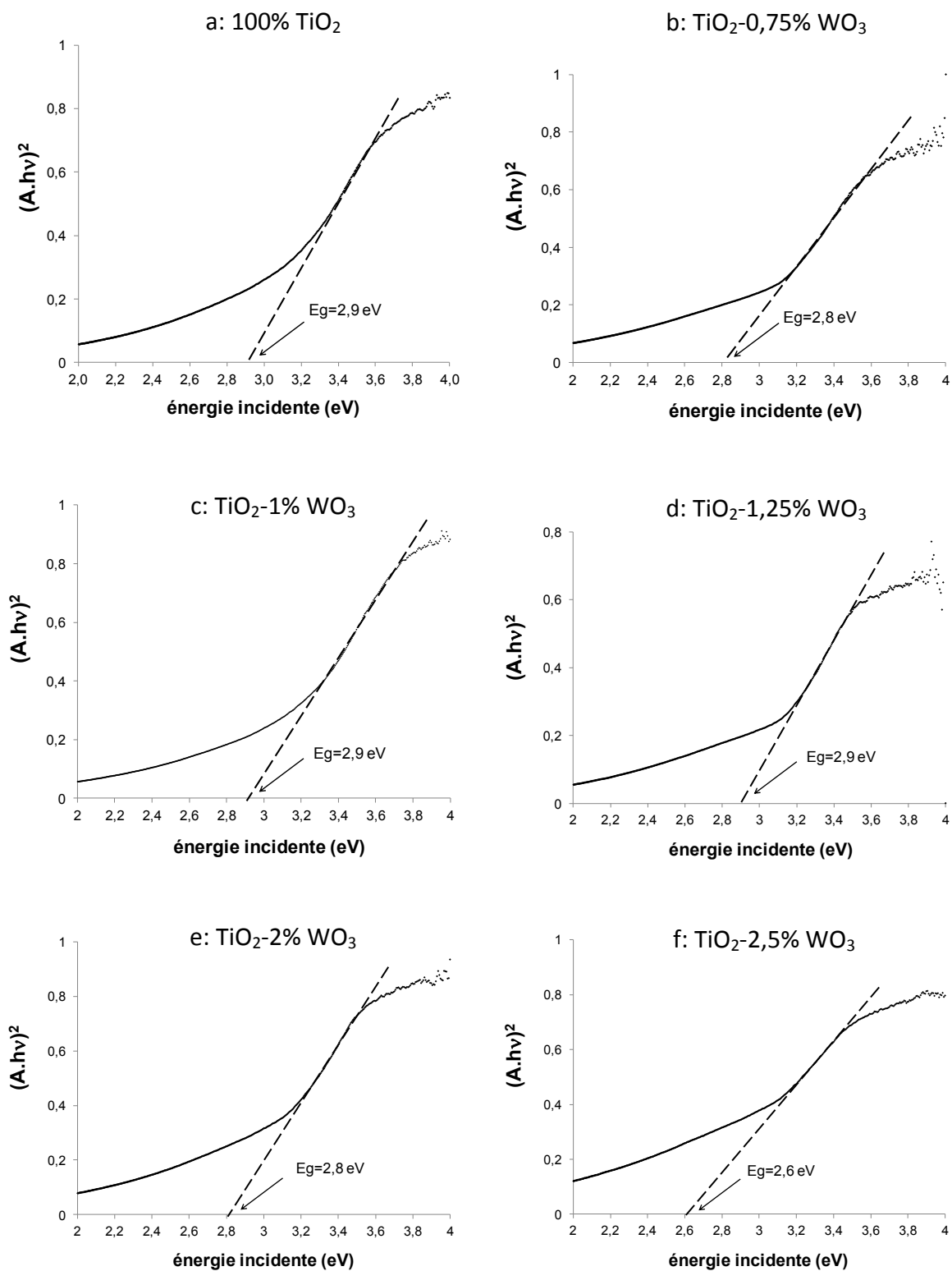
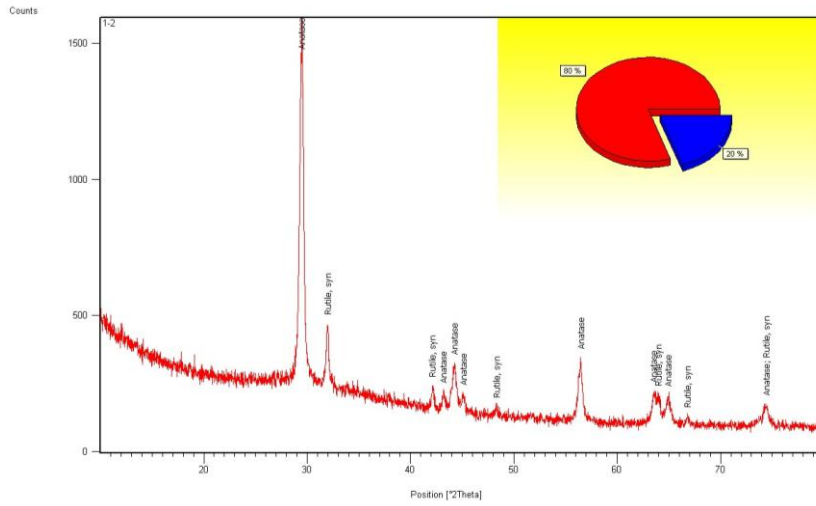
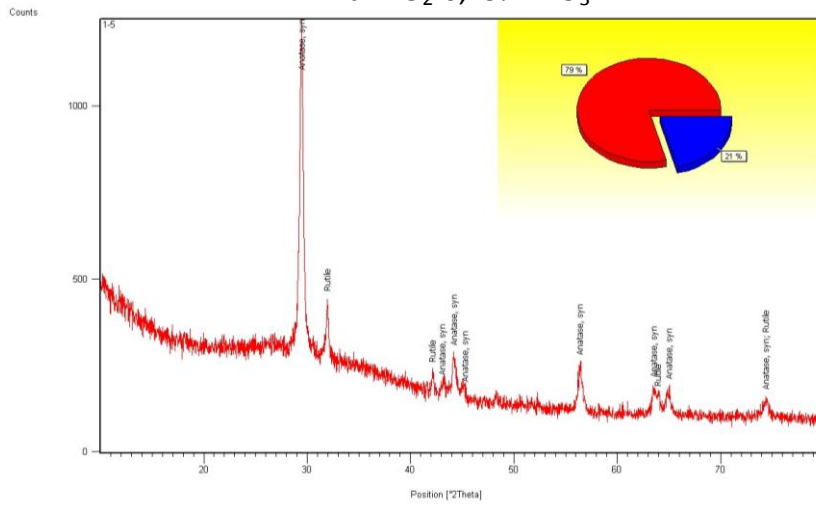


Figure 3: Détermination du gap pour les différents cas de dopage en WO₃ (dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ (IM-2)), $(A \cdot hv)^2$: échelle normalisée

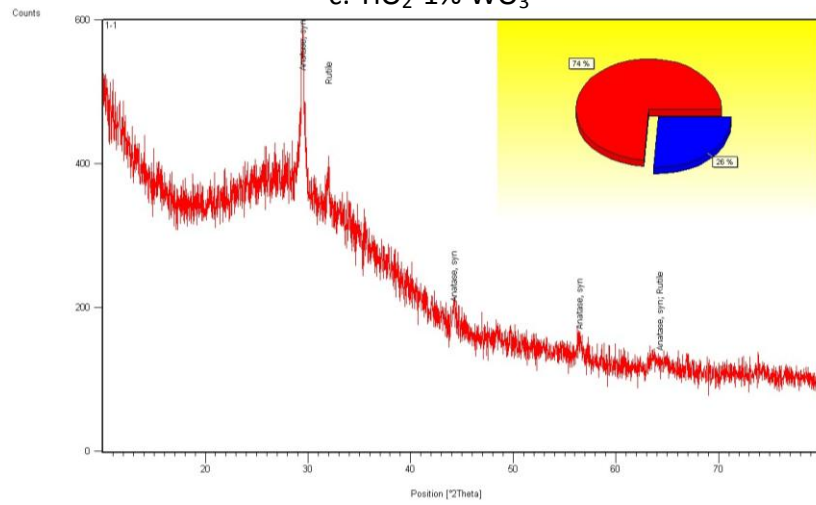
a: TiO₂-0,5% WO₃



b: TiO₂-0,75% WO₃



c: TiO₂-1% WO₃



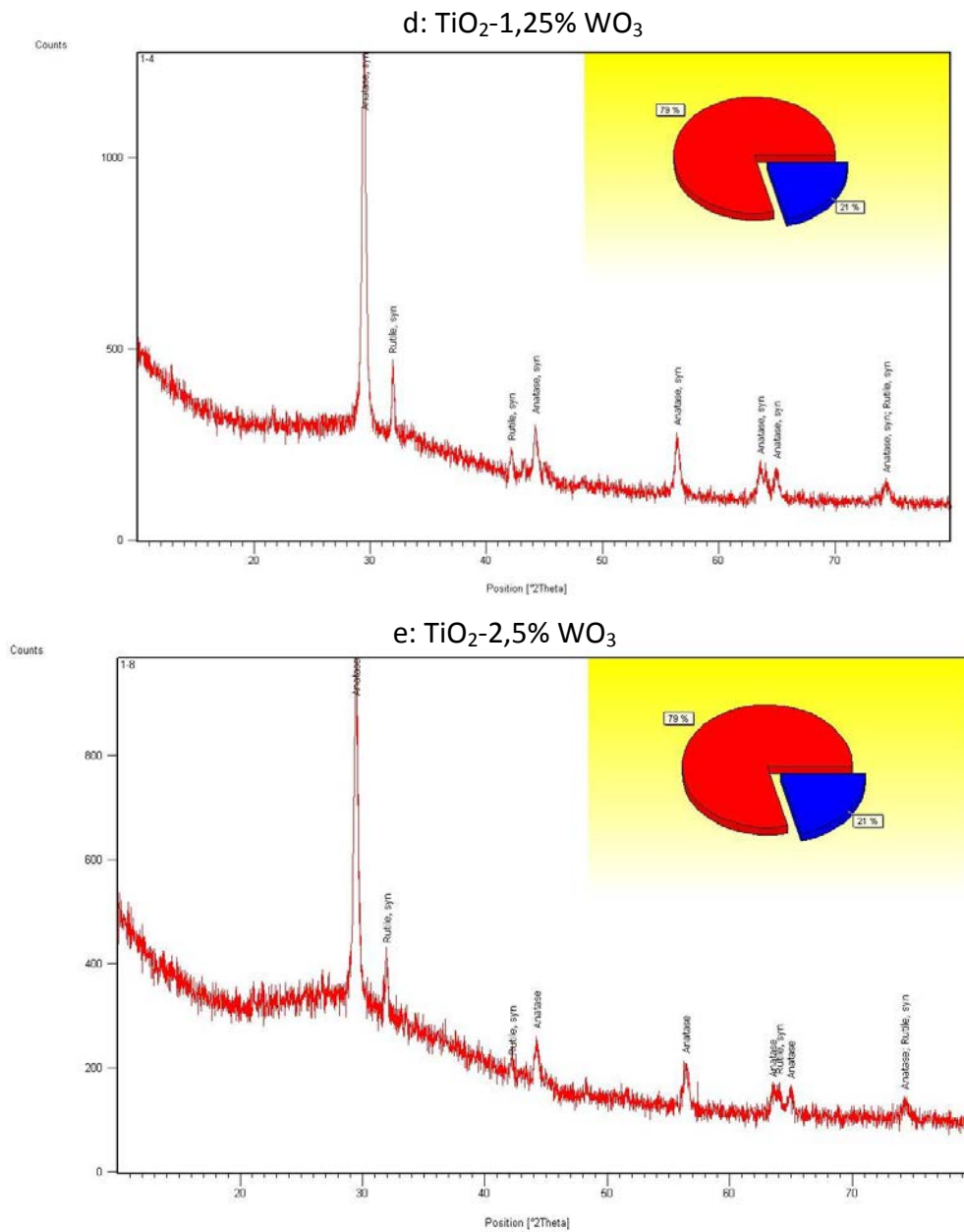


Figure 4: Diffractogrammes RX des photocatalyseurs TiO₂-WO₃ (IM-2), calcinés à 475°C et estimation du pourcentage des phases allotropiques (anatase en rouge et rutile en bleu)

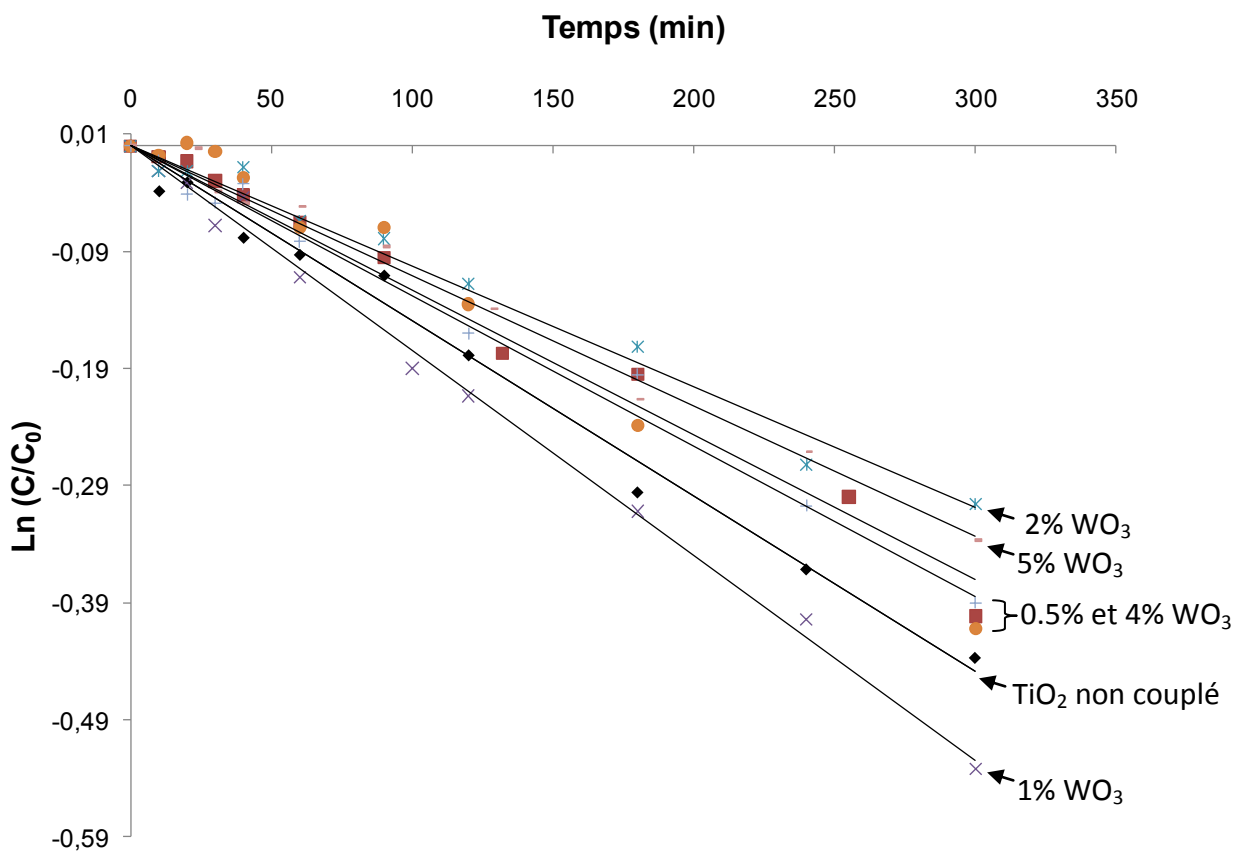


Figure 5 : transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation avec la lampe visible (dépôts préparés par la méthode 4)

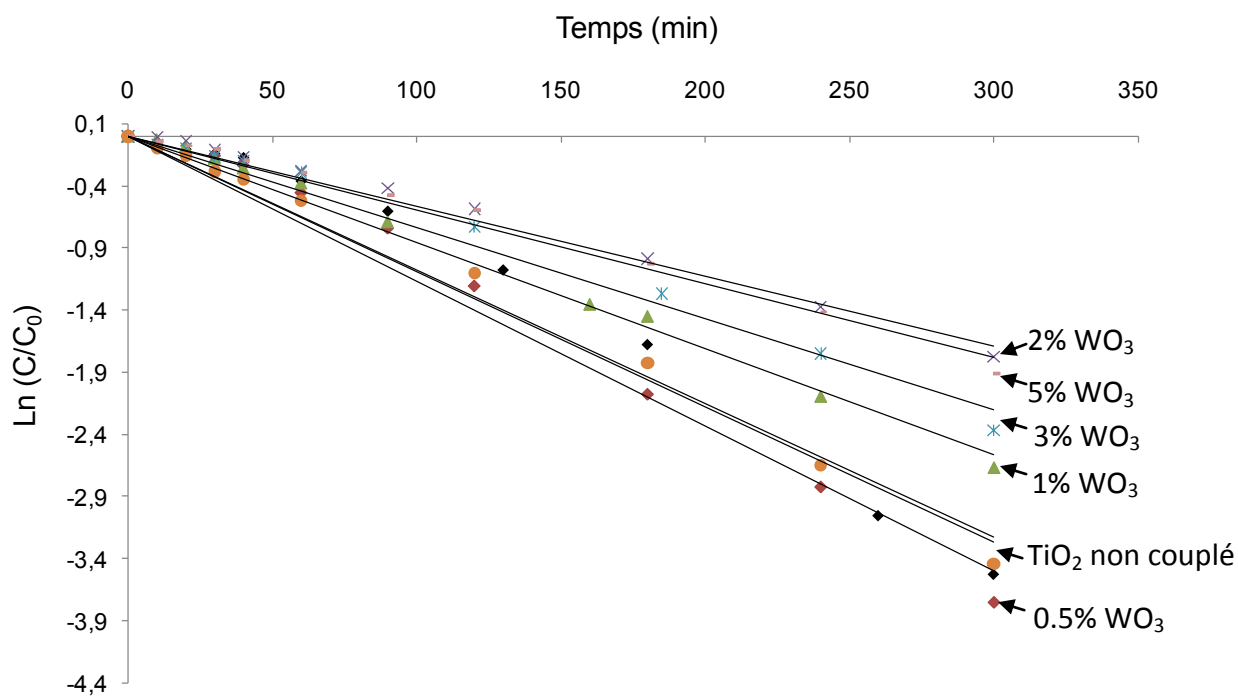


Figure 6 : transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation avec la lampe UV (dépôts préparés par la méthode 4)

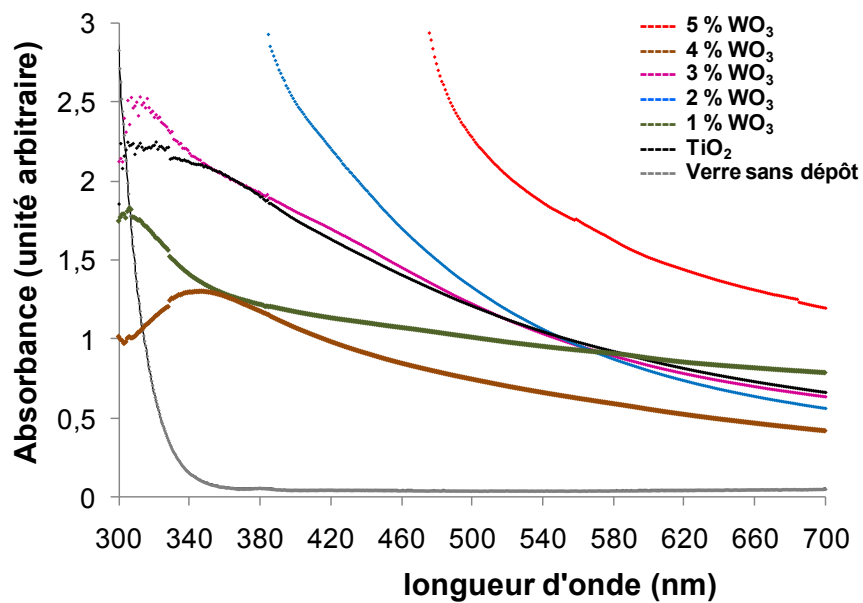


Figure 7: Superposition des spectres d'absorbance des différents dépôts photocatalytiques TiO₂-WO₃ préparés par la méthode 4 (suspension eau) pour les tests électrochimiques

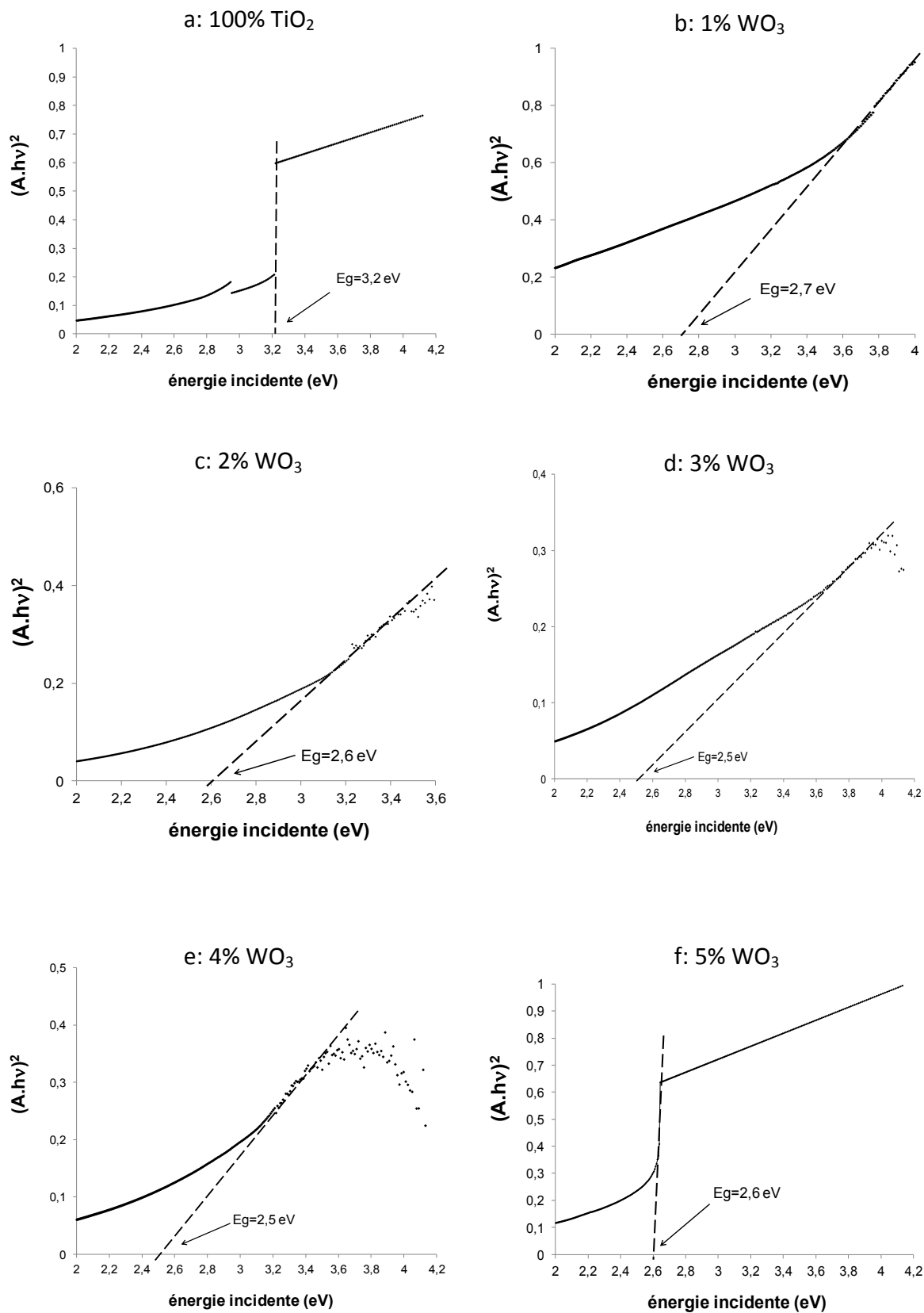
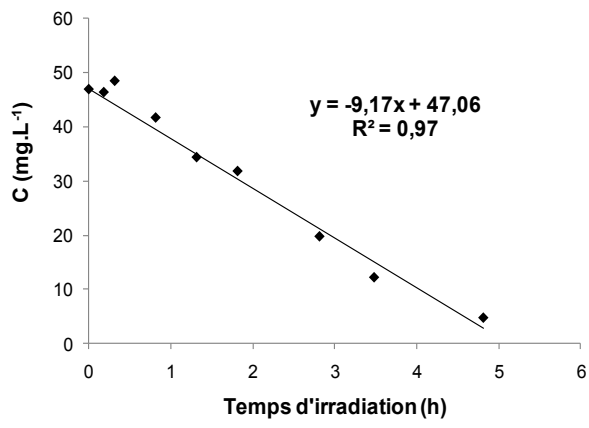
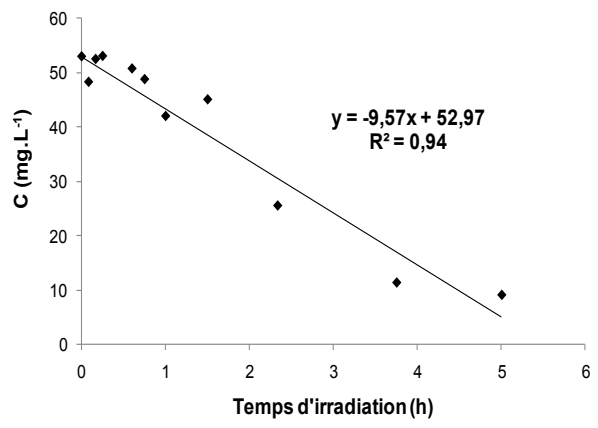


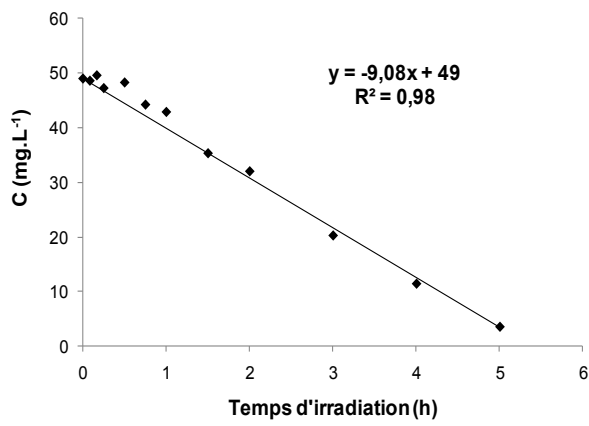
Figure 8 : Détermination du gap pour les photocatalyseurs TiO₂-WO₃ préparés par la méthode 4 (suspension eau) pour les tests électrochimiques, $((A \cdot h\nu)^2$: échelle normalisée)



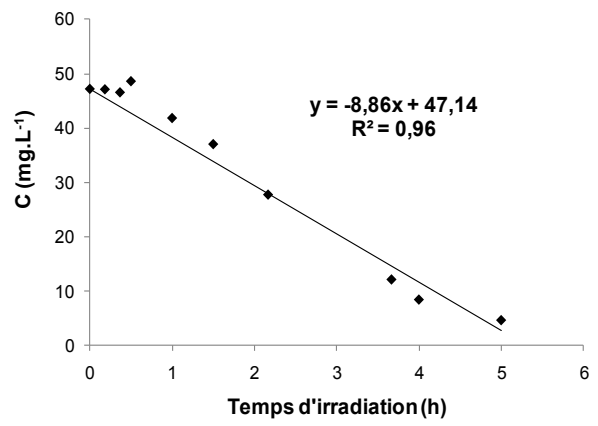
a : dépôt TiO₂-1%WO₃ sur l'ITO



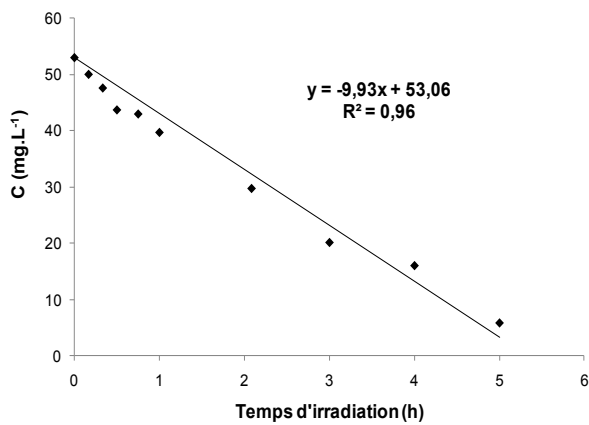
b : dépôt TiO₂-2%WO₃ sur l'ITO



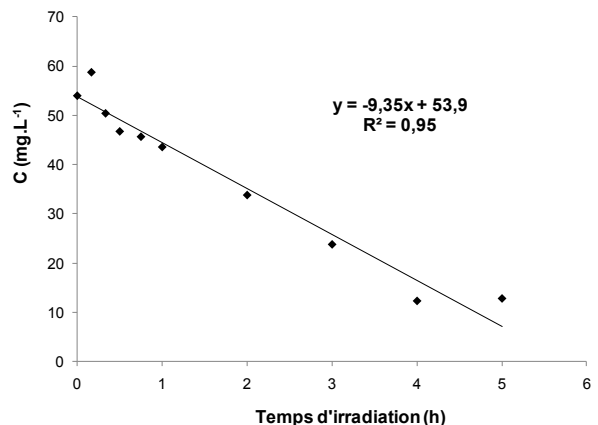
c : dépôt TiO₂-3%WO₃ sur l'ITO



d : dépôt TiO₂-4%WO₃ sur l'ITO



e : dépôt TiO₂-5%WO₃ sur l'ITO



f : TiO₂ en suspension (96 mg.L⁻¹)

Figure 9 : Dégradation photocatalytique du colorant Amido black par la lampe UV (TiO₂ en suspension et dépôts TiO₂-WO₃ (méthode 4) sur l'ITO (0,6 mg.cm⁻²))

Annexe IV

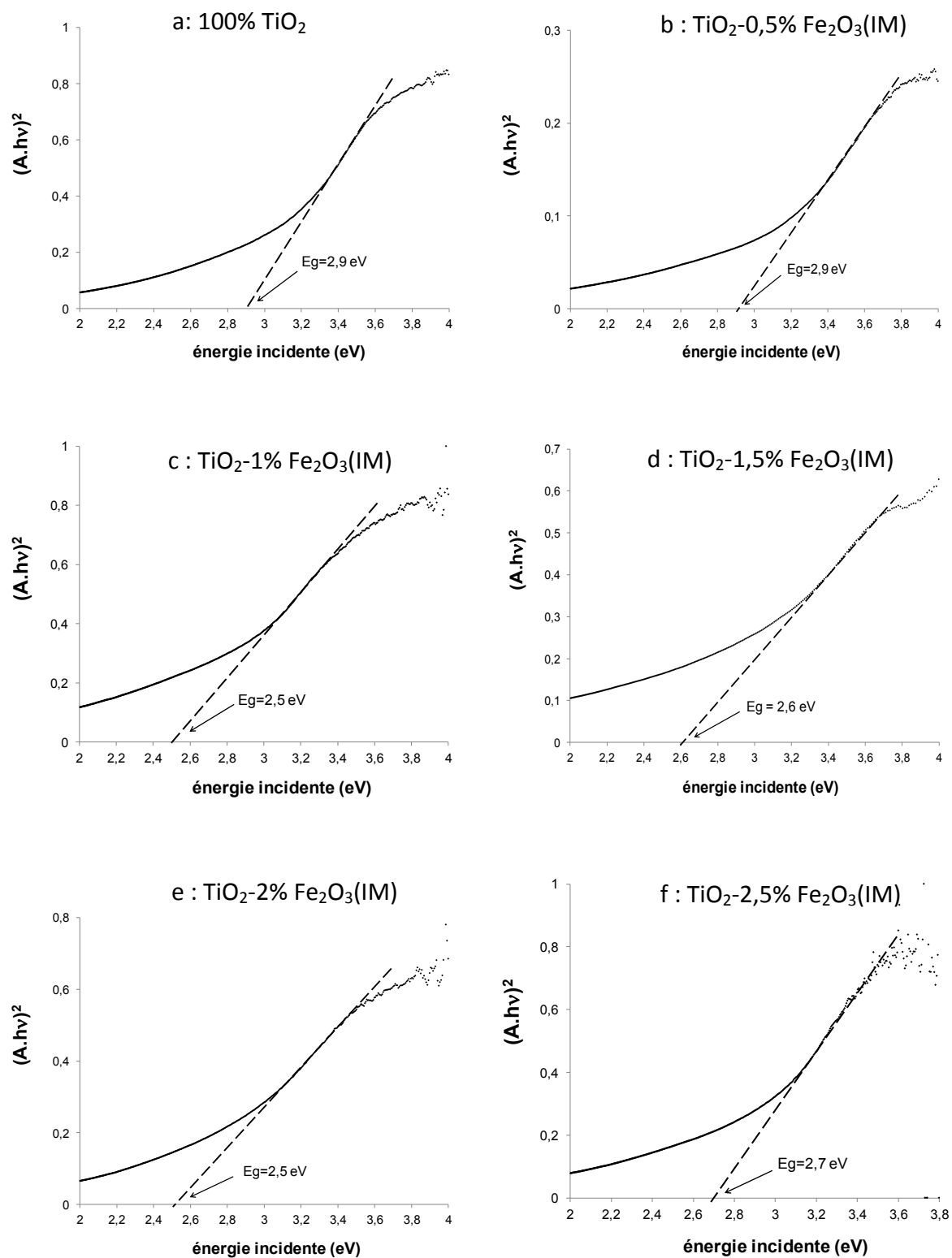
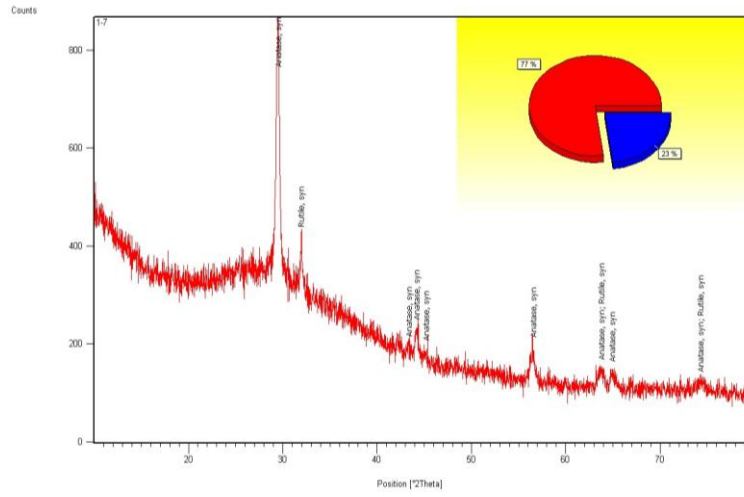
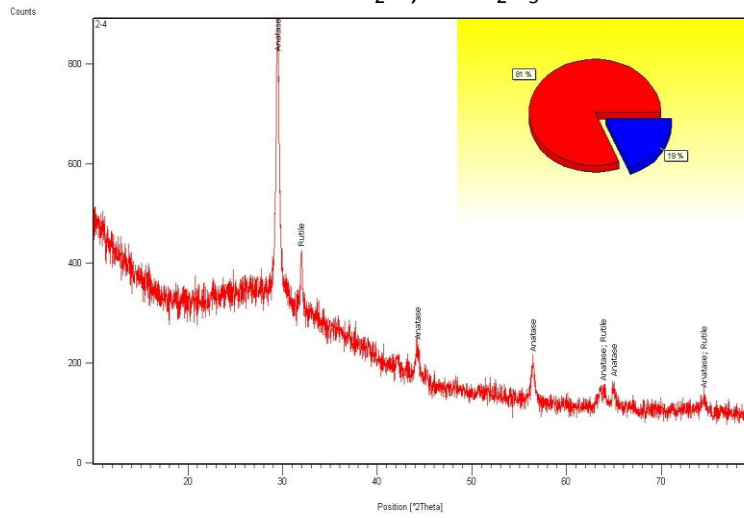


Figure 1 : Détermination du gap pour les différents pourcentages molaire en Fe₂O₃ (photocatalyseurs TiO₂-Fe₂O₃ (IM-5)), $(A \cdot h\nu)^2$: échelle normalisée)

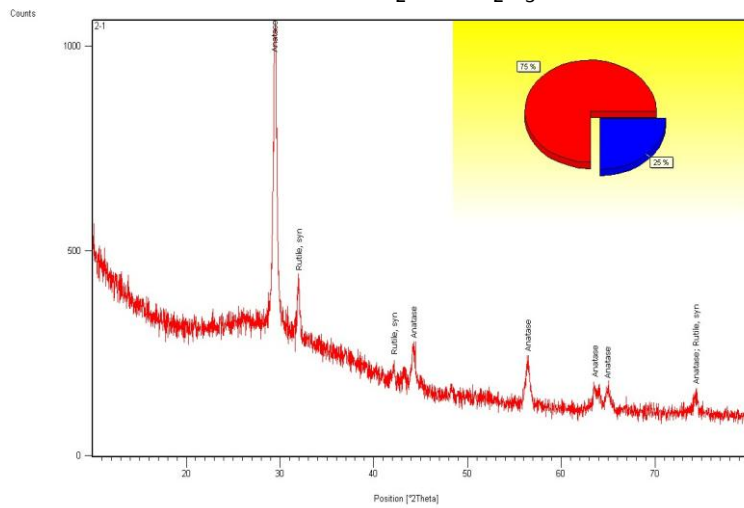
a : TiO₂ seul



b : TiO₂-0,5% Fe₂O₃



c : TiO₂-1% Fe₂O₃



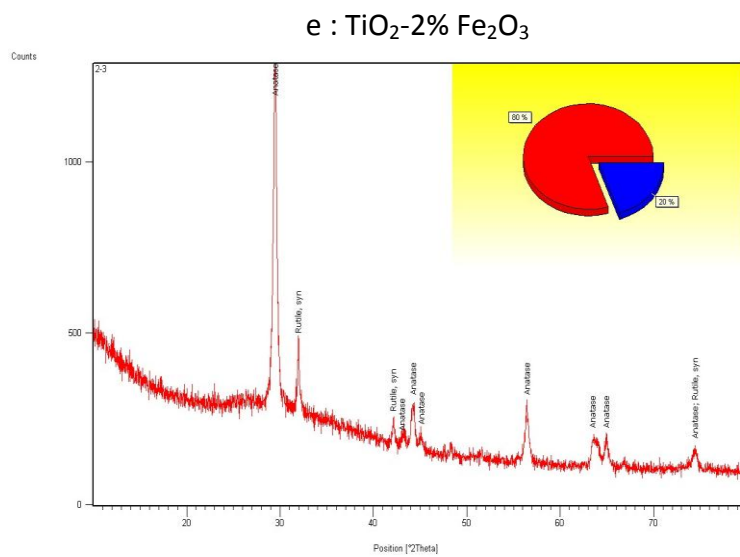
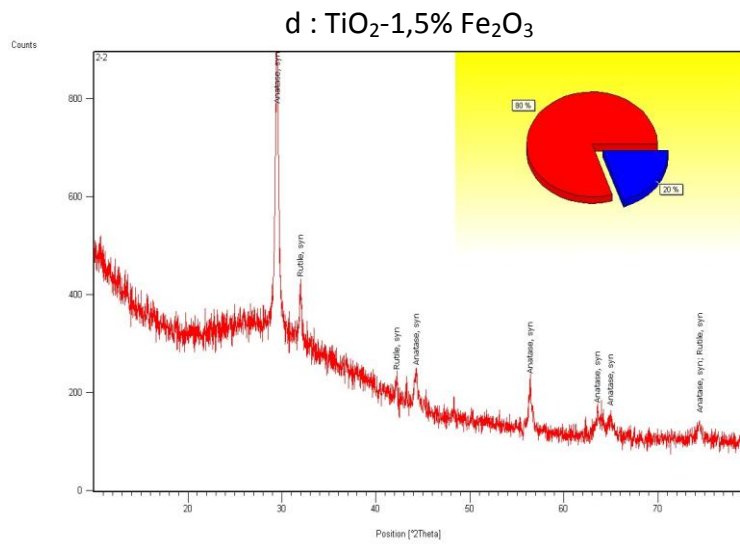


Figure 2 : Diffractogrammes RX des photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IM-5)) (calcinés à 475°C) et estimation du pourcentage des phases allotropiques (anatase en rouge et rutile en bleu)

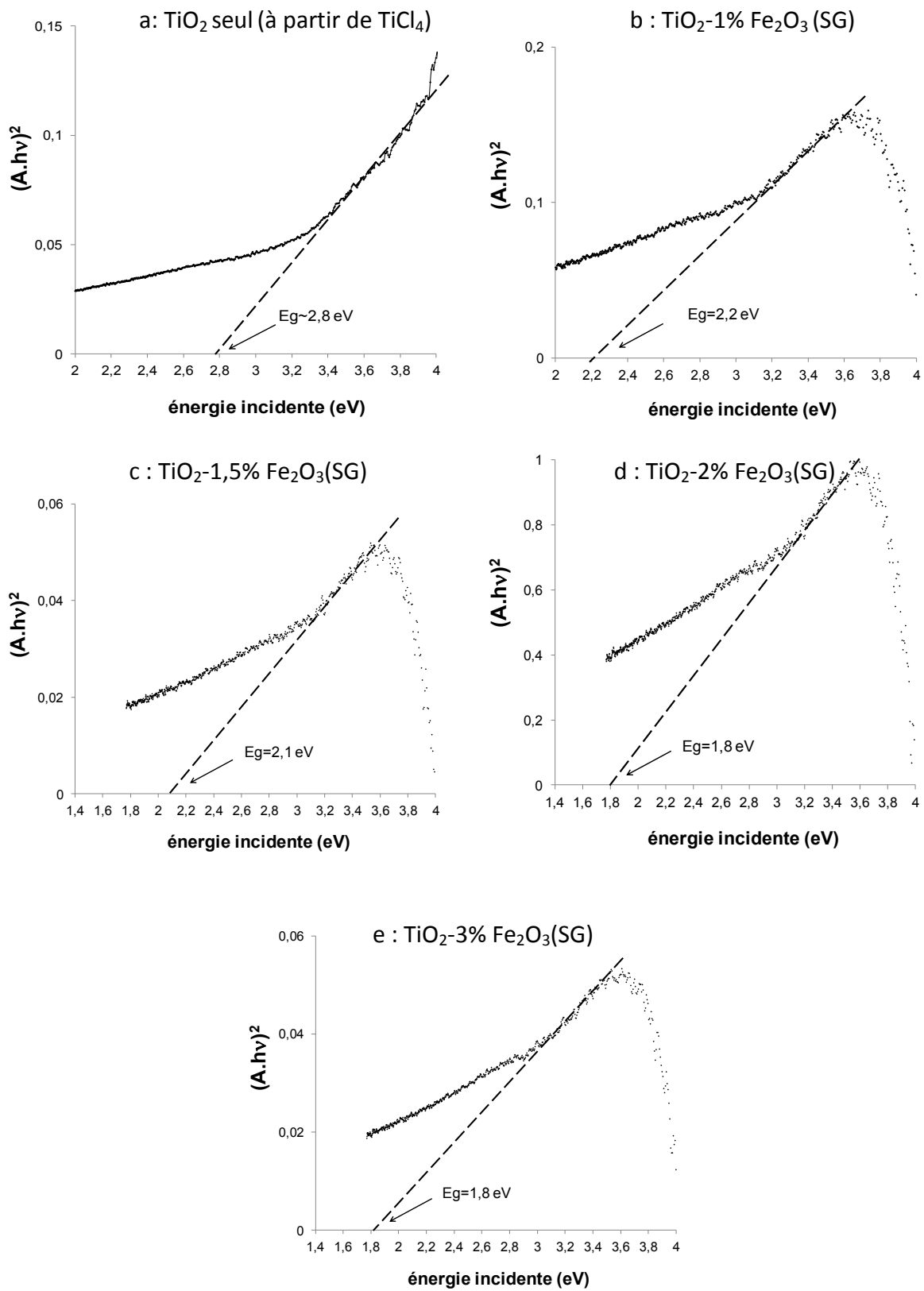


Figure 3: Détermination du gap pour les différents pourcentages molaire en Fe_2O_3 (photocatalyseurs TiO_2 - Fe_2O_3 (SG-6)), $((A.h\nu)^2$: échelle normalisée)

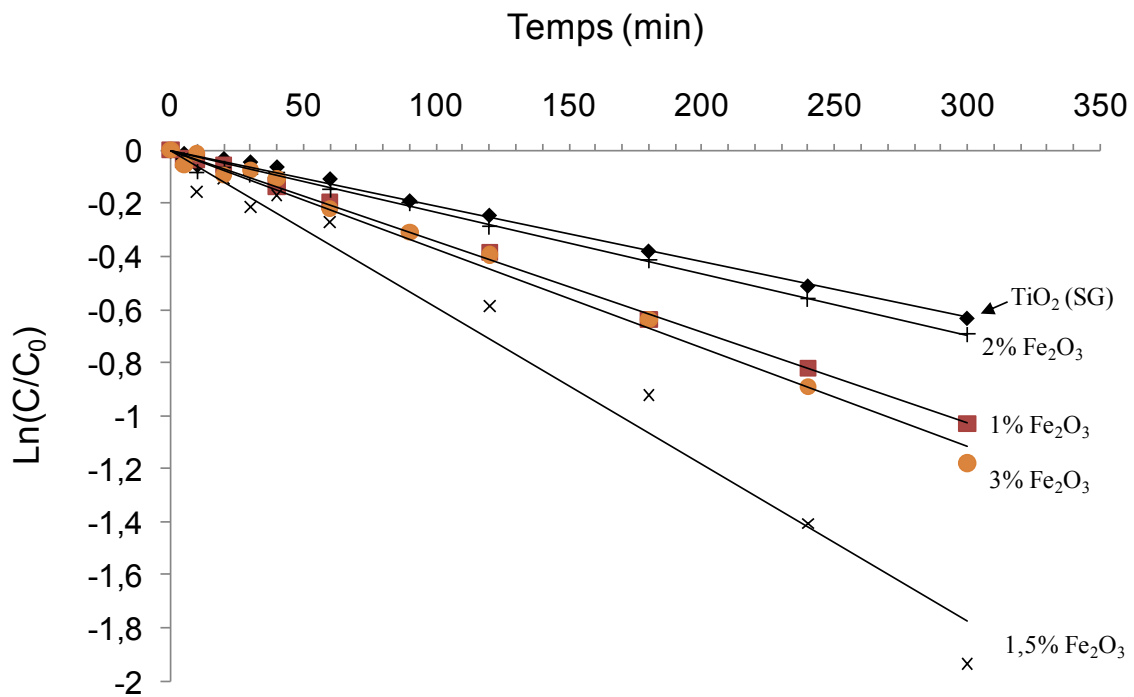


Figure 4: Transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation avec la lampe blanche (dépôts $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SG-6), % de Fe_2O_3 est indiqué)

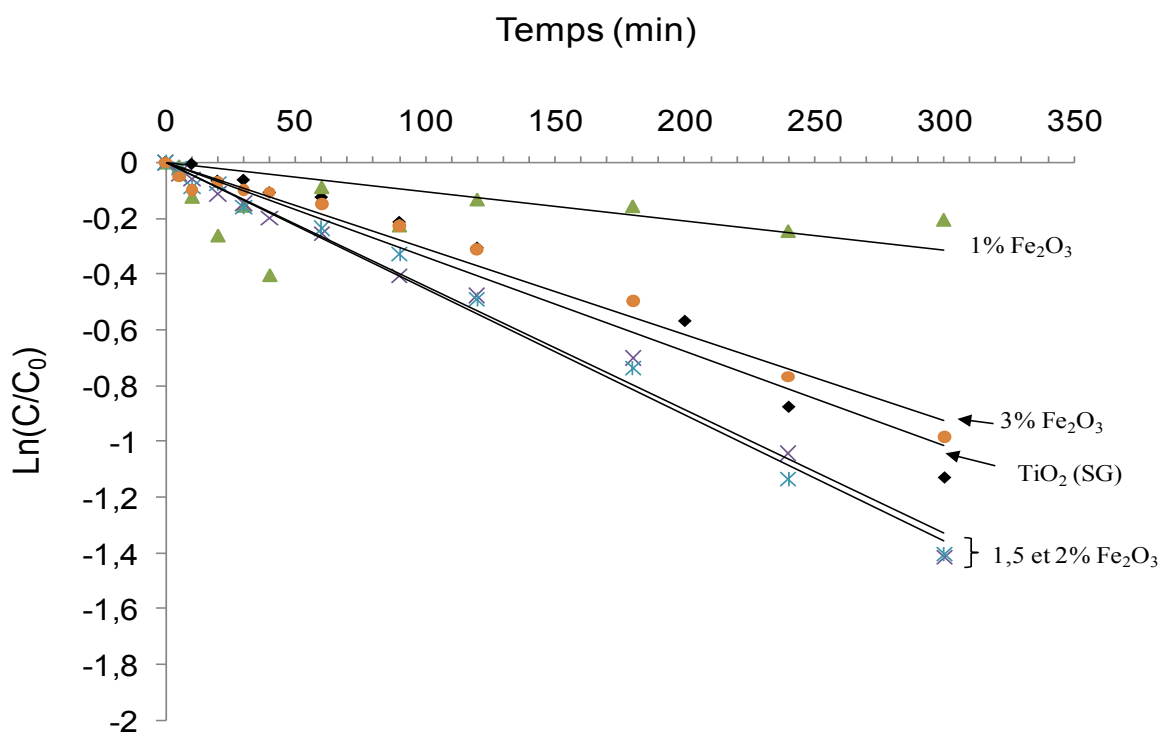


Figure 5: Transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation avec la lampe UV (dépôts $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SG-6), % de Fe_2O_3 est indiqué)

Annexe V

Article publié dans le journal « Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry »
(chapitre III de la thèse):

Mehdi Ismail, Latifa Bouselmi, Orfan Zahraa, Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ systems in the oxidation of salicylic acid, J. photochem. photobiol. A: Chem. 222, 2011, 314-322.

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A:
Chemistryjournal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochemPhotocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ systems in the oxidation of salicylic acidMehdi Ismail^{a,b}, Latifa Bousselmi^a, Orfan Zahraa^{b,*}^a Centre de Recherches et des Technologies des Eaux, Technopôle de Borj Cedria B.P. 273, 8020 Soliman, Tunisia^b Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS-Nancy Université, ENSIC, 1 rue Grandville, B.P. 20451, F-54001 Nancy Cedex, France

article info

Article history:

Received 29 March 2011

Received in revised form 10 June 2011

Accepted 1 July 2011

Available online 14 July 2011

Keywords:

TiO₂WO₃

Salicylic acid

Photocatalytic activity

Sol–gel

abstract

The role of WO₃ in enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ deposits has been investigated through the oxidation of salicylic acid using UV and vis-light irradiation. Different procedures of semiconductor loading and deposition were undertaken: firstly, TiO₂-Degussa P25 was impregnated with tungstic acid solution and spread on the glass substrate. Secondly, precursor of WO₃ was ammonium paratungstate, mixed with a monomer and spincoated on the glass. Finally, a gel of WO₃-TiO₂ was synthesized by sol–gel method and spincoated on the glass, TiCl₄ was used as the titanium dioxide precursor and ammonium paratungstate was introduced in the sol before precipitation of TiO₂.

The films obtained were characterized by UV–vis spectrophotometry, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy in order to better understanding the behavior and the effective role of WO₃.

A red-shift in the absorption edge wavelength was observed for coupled catalysts prepared by the first procedure, the band gap energy decreased to respectively 2.7 and 2.6 eV for 0.5% and 2.5 wt.% of WO₃. A tendency to agglomeration and a higher percentage of rutile in the catalysts were observed after WO₃ loading. The photocatalytic activity under visible light increased consequently for catalysts with 2.5 wt.% of WO₃ and variable inhibition was observed for lower loadings, but only a positive effect of WO₃ was observed under UV light. The inhibition of photocatalysis was also observed under visible light for some WO₃ loadings for coupled catalysts prepared by the procedure 2 and a great enhancement was observed at the 0.5 wt.% of WO₃ under UV light.

Concerning the catalysts prepared by the sol–gel method, a positive effect of the WO₃ introduction was noted: the coverage on the glass was improved, the band gap energy decreased to 2.3 eV with 4 wt.% of WO₃ and the corresponding photocatalytic activity was remarkably enhanced under visible light. A higher photocatalytic activity and a better response to WO₃ introduction was also observed under UV irradiation. The introduction of tungsten precursor before the crystallization of TiO₂ seems to be an appropriate method to ensure good contact and better charge transfer between the two semiconductors. As expected, the photocatalytic performances were generally higher under UV light than under visible light for all the catalysts and 0.5 wt.% WO₃-TiO₂ was the common optimal loading for the 3 procedures exhibiting the best activity under UV light.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The degradation of organic pollutants in water by photocatalysis, using semiconductor powders as photocatalysts has been extensively studied during recent years. It has been shown that titanium dioxide (TiO₂) was an excellent photocatalyst because of its high activity, chemical stability and low cost [1–5]. However, the photocatalytic activity of TiO₂ (with band gap of 3.2 eV and excited

by photons with wavelengths under 387 nm) is still limited to irradiation by UV wavelengths [6], so that photocatalytic process does not occur effectively during the irradiation with solar light as only about 4% of the total radiation of the solar spectrum is in ultraviolet region [7,11]. Therefore modification of TiO₂ in the view to obtain a higher light absorption by shifting absorbance to the visible wavelengths has become the aim of many authors [7–10]. One of the methods is the coupling of TiO₂ with other semiconductors such as TiO₂/CdS [15,16], TiO₂/SnO₂ [8,17], TiO₂/ZnO [18] and TiO₂/WO₃ [7–9,12–14,19–21,24].

Another challenge concerns the authors: catalyst powders used in suspended state in water, especially the nanometer-scale TiO₂

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 17 51 18; fax: +33 3 83 32 29 75.
E-mail address: Orfan.Zahraa@ensic.inpl-nancy.fr (O. Zahraa).

(Degussa P25), require a supplementary separation step which limits their practical reuse. Immobilization of catalysts on a substrate may be an appropriate solution to avoid such post treatments.

In recent years, numerous works have been done on the coupling of TiO₂ by WO₃ and preparation methods were very different, such as wet impregnation [8,12–14,19,21], sol–gel [9,20], ball milling [7] and grafting of tungsten alkoxides [24]. Many deposition techniques were also used to obtain the catalyst deposits such as simple deposition, spin coating, electrospraying and dip coating. All these preparation procedures influence the dispersibility of WO₃ particles in the titanium dioxide powder, their coverage on the surface of TiO₂, their size and their exposure to the light source and may induce consequently differences in authors' results, which are also function of the light source (UV, Vis). Actually, under a visible light, a better performance using WO₃–TiO₂ system was found by the majority of reviewed papers [7–9,13,14,19,21]. However, under UV light, the effect of WO₃ addition lead to contradictory results: a better efficiency of WO₃–TiO₂ was found for the photocatalytic degradation of monocrotophos [7], acid Red [19], stearic acid [20] and toluene [21], but inhibition was observed for the degradation of 4-chlorophenol [8], phenol [15], 2-naphthol and gaseous CH₃CHO [28] and formic acid [29].

Our contribution in this work is to give more insights on the behavior of TiO₂–WO₃ as a function of preparation procedures, precursors and light sources. Accordingly, three different procedures were followed to prepare coupled catalysts that offer a higher photocatalytic performance than unloaded TiO₂ toward the oxidation of salicylic acid (SA) in aqueous solution. Home manufactured and commercial TiO₂, loaded by WO₃ produced from two different precursors as well as two deposition techniques (simple deposition and spin coating) were combined, which allows us in an original work to find the most suitable preparation procedure and to try to link photocatalytic performances to the characteristics of the catalysts. The SA was selected to act as a model compound since it is widely used in pharmaceutical and cosmetic preparations (e.g., skin-care products and cosmetic emulsions) and in food industries (generally as a preservative), and this product may be found in wastewaters and have possible effects on health and environment [25].

2. Materials and methods

2.1. Materials

TiO₂ (P25, Degussa), titanium tetrachloride [TiCl₄] (98% Fluka), tungstic acid [H₂WO₄] (99% Aldrich) and ammonium paratungstate [(NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₂·4H₂O, commercially called APT] (>99% Riedel de Haën) were used as purchased without further purification. The pollutant model was the salicylic acid (SA) [C₇H₆O₃] (≥98% Fluka).

2.2. Analysis

The absorption of catalysts over the entire spectrum (200–700 nm) was monitored in a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-3600) equipped with an integrating sphere (diameter: 150 mm, type: LISR-2100). The structure of catalysts was characterized by X-ray diffraction technique (XRD) using the "Panalytical" Instrument (X'Pert Pro MPD). The SEM diagrams were obtained from Jeol T330 equipped with a XRD Synergy system. Salicylic acid concentration was monitored by HPLC on a chromatograph equipped with a Shimadzu SPD-6A spectrophotometric detector adjusted to the wavelength of 295 nm, corresponding to

the maximal absorption of SA. A Lichrosob column was used and elution was carried out by a mixture of methanol (70%) and water (30%) [27].

2.3. Film preparation procedures

All the coupled titania samples were deposited on a substrate which consisted in a flat plate of ordinary glass 4 cm × 48 cm purchased from "Leroymerlin". The substrate was pre-treated with dilute nitric acid and washed with NaOH solution in order to increase the density of OH groups on the surface of the glass which enhances the binding of TiO₂, then rinsed by distilled water and finally dried. Coupling TiO₂ by WO₃ and deposition were carried out according three different procedures:

Procedure 1: this is the incipient wetness method of Lin and Kwon et al. [8,13], it consists briefly on the following steps: TiO₂-powder (P25 Degussa, 4 g L⁻¹) was suspended under vigorous stirring in a dilute ammonia solution, which was allowed to dissolve with a stoichiometric amount of tungstic acid (H₂WO₄), the suspension was then deposited on the glass substrate, dried in the air and fired at 450 °C during 4 h. The same deposition procedure was repeated three times so as to obtain a thick layer with deposited specific mass of about 0.2 mg cm⁻² (±0.05 mg cm⁻²), above this value it was demonstrated that the rate of photocatalytic degradation of SA with TiO₂-P25 deposit was constant [22].

Procedures 2 and 3: these two procedures consisted in spin coating deposition of the catalysts on the same glass substrate by a spin coater machine, a speed set to 1500 rotations per minute. A viscous form was needed in order to use this deposition method; for this reason a powder of TiO₂-P25 with paratungstate (NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₂·4H₂O was mixed with a monomer (C₁₂H₁₀O₄ called HDDA) in the second procedure, and a viscous gel of WO₃/TiO₂ was prepared via sol–gel method in the third procedure according the following step: a 0.05 mol TiCl₄ was dissolved in 100 ml absolute ethanol under vigorous stirring, then diluted by 150 ml of water. The ammonium paratungstate powder was introduced at this step according to the choosing molar ratio. Afterwards, the ammonia solution was dropped into the TiCl₄/ethanol/water/APT solution and the titanic acid gel precipitated. The gel was rinsed and separated by centrifugation until the Cl⁻ ions could not be detected. Then a H₂O₂ solution (30 wt.%) was added drop-wise to the gel under vigorous stirring until a yellow and viscous solution was obtained, which was suitable for spin coating deposition.

Only one deposition was done with spin coating method and deposited specific mass was about 0.07 mg cm⁻² (±0.02 mg cm⁻²) and 0.2 mg cm⁻² (±0.05 mg cm⁻²) respectively for films prepared by the second and the third procedure. All catalyst deposits were dried and fired in air at 450 °C during 4 h, annealing temperatures in the same range (400–500 °C) were used for the preparation of coupled WO₃/TiO₂ catalysts [8,12–14,19,20].

2.4. Photocatalytic tests

The photocatalytic reactor (Fig. 1) consisted in a parallelepiped vessel with the catalyst fixed on a flat glass Plate 4 cm × 48 cm placed on the bottom, as detailed elsewhere [22]. Photocatalytic activities of prepared samples were tested for decomposition of 250 ml salicylic acid (SA) aqueous solution running freely on the plate with a debit of 220 ml min⁻¹. The initial concentration of SA was fixed to 10 mg L⁻¹ (arbitrary value) and monitored by HPLC chromatography. Two different light sources were used for photocatalytic tests: UV and white lamps. The UV lamp (Philips-TLD,

Fig. 1. Scheme of experimental setup for the photocatalytic degradation.

18 W, 56 cm long) emits in the range of 350–390 nm with a maximum at around 365 nm having an intensity of 2.83 W m^{-2} . The white lamp (Osram-L, 18 W, 56 cm long) provides mainly visible light in the range of 400–600 nm and insignificant amount of UV at 365 nm (0.13 W m^{-2}).

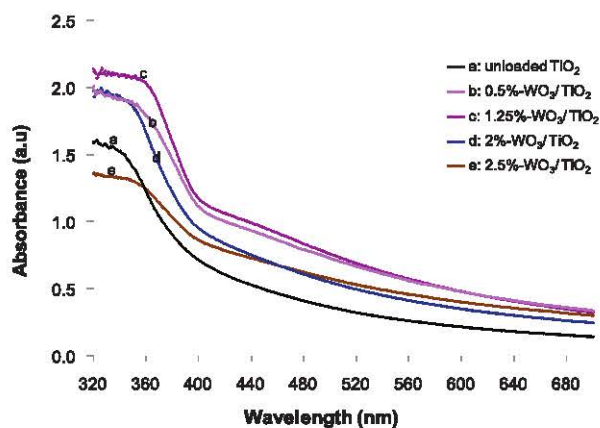


Fig. 2. The UV-vis spectrum of coupled WO_3/TiO_2 catalysts prepared by Procedure 1.

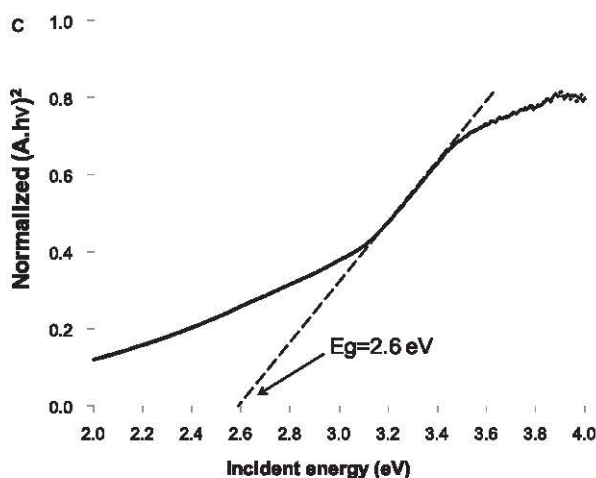
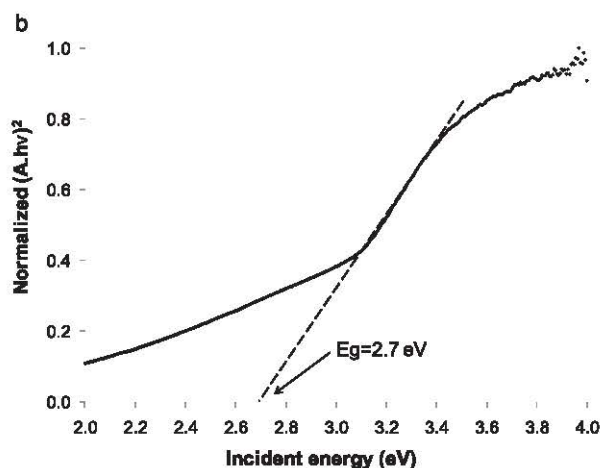
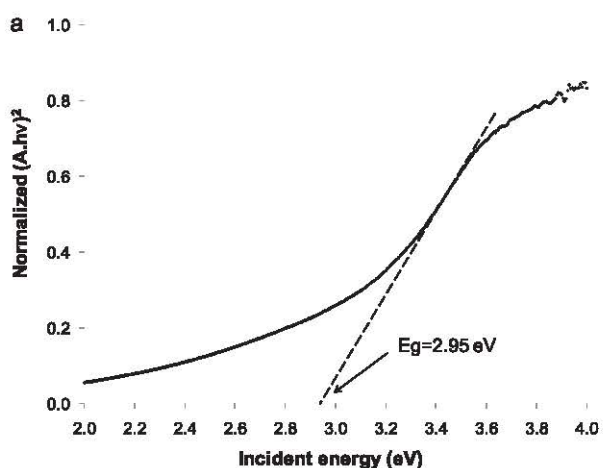


Fig. 3. (a) Normalized $(A \cdot \text{h}\nu)^2$ versus Incident energy for unloaded TiO_2 . (b) Normalized $(A \cdot \text{h}\nu)^2$ versus Incident energy for $0.5\% \text{ WO}_3/\text{TiO}_2$. (c) Normalized $(A \cdot \text{h}\nu)^2$ versus incident energy for $2.5\% \text{ WO}_3/\text{TiO}_2$.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

Since the coupled catalysts prepared by Procedure 1 were manually deposited on the glass substrate in a suspension state, the visual appearance of the films was as not uniform with non homogeneous thickness: no difference was observed between loaded and unloaded TiO₂ which was still creamy white and opaque after calcination. The catalyst was hardly removed by the hand from the glass substrate which indicated a good adhesion.

Catalysts prepared by Procedure 2 and 3 presented a good visual uniformity with homogeneity in thickness, white color, and more transparency compared to ones of Procedure 1 but the adhesion on the glass substrate was not excellent.

The UV–vis spectra of coupled catalysts prepared by the Procedure 1 (Fig. 2) showed a high optical absorbance in the region of 400–700 nm owing to the thick layer of the deposits, absorption peaks were observed in the region of 320–400 nm corresponding to the usual region of TiO₂ absorption. The absorption edge wavelengths can hardly be determined as shown in Fig. 2 but their shift to the red direction is clearly observed after WO₃ loading.

Tauc's expression for a direct optical transition, $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}$ [30] was used to measure the optical energy band gap (E_g), where α is the absorption coefficient, C is a constant and $h\nu$ is the photon energy. Assuming a direct optical transition and considering the proportionality between the absorbance (A) and the absorption coefficient (α) [30], $(Ah\nu)^2$ was plotted as a function of the photon energy ($h\nu$) and the linear part of those graphs was extrapolated to the energy axis, allowing to determine E_g (Fig. 3) [20,23,30–32]. The values of E_g are obviously approximate since extrapolation of the linear part may not be accurate in some cases.

The estimated band gap energy of unloaded TiO₂ (2.95 eV) could not be right since it is slightly lower than the value cited in literature (between 3.12 eV and 3.2 eV) [8,9,23].

E_g evolution with WO₃ loading for catalysts prepared by the Procedure 1 is presented in Fig. 4a, a decrease of band gap energy was generally observed. By coupling the TiO₂ nanoparticles with WO₃, we were able to lower the band gap energy of unloaded TiO₂ from 2.95 eV to respectively 2.7 and 2.6 eV for 0.5% and 2.5 wt.% of WO₃. The value of band gap energy at 2.5 wt.% loading (2.6 eV) is equal to one reported by Lin [8] who has measured the band gap energy of 3 wt.% WO₃/TiO₂ prepared in similar conditions (fired at 400 °C and same precursors).

The UV–vis spectra of coupled catalysts prepared by the Procedure 2 were similar to those of the unloaded TiO₂ (not shown) and the band gap energy did not change consequently (about 3.1 eV). However, the band gap energy decreased considerably until the value of 2.3 eV with 4 wt.% of WO₃ for catalysts prepared by the Procedure 3 (Fig. 4b). It should be noticed that the band gap energy of unloaded TiO₂ prepared by sol–gel method was found to be equal to 2.8 eV, less than the regular value: this result is expected since a higher density of defects is usually found in the sol–gel manufactured TiO₂ [33].

The SEM images of the coupled semiconductors prepared by Procedure 1 were compared to the ones of unloaded TiO₂. The catalysts having lower band gap energies were chosen to investigate the morphology. The 2.5 wt.% WO₃ loaded TiO₂ exhibits a larger agglomeration size and more uniform morphology than unloaded TiO₂. The appearance of unloaded TiO₂ and 0.5 wt.% WO₃ loaded TiO₂ is nearly similar (Fig. 5). Lin et al. and Kwon et al. [8,13] have also reported uniform morphology for coupled 3 wt.% WO₃/TiO₂ system, their preparation method was similar to one used in this work (Procedure 1). Lin also observed larger particles size of coupled catalysts (about 300 nm [8]) than of pure TiO₂ (20–30 nm

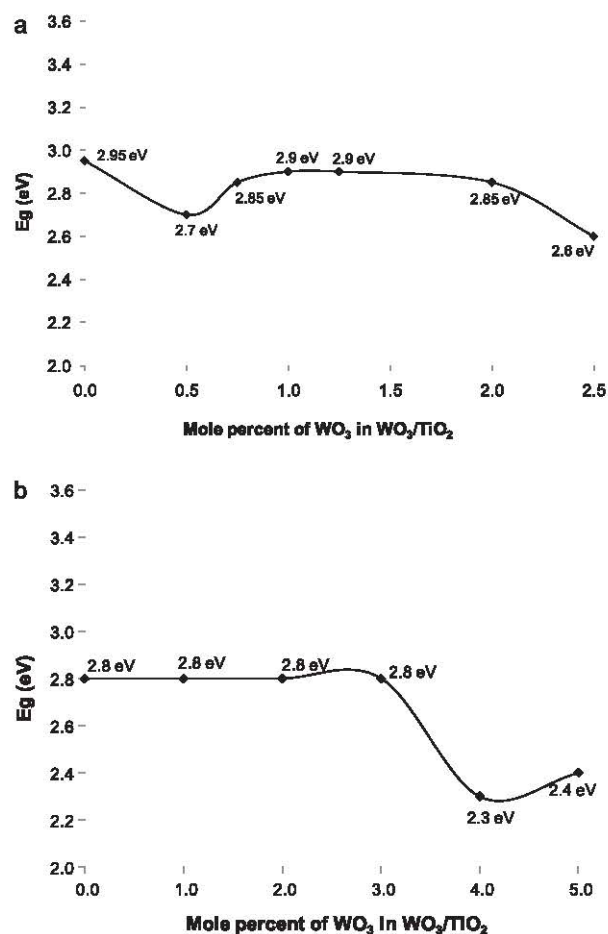


Fig. 4. (a) Evolution of estimated band gap energy with different WO₃ loadings (coupled catalysts prepared by procedure 1), (b) evolution of estimated band gap energy with different WO₃ loadings (coupled catalysts prepared by procedure 3).

[4,8,13]) but that observation was not found by Kwon who did not noticed any change in lattice fringes of WO₃/TiO₂ particles [13].

Only the SEM analysis of the coupled semiconductors prepared by Procedure 3 was investigated and compared to ones of Procedure 1, since the method was completely different (sol–gel method) and TiO₂ was produced from TiCl₄ which is different from P25 samples used in Procedures 1 and 2.

In Fig. 6a, it can be observed that the TiO₂ particles prepared by sol–gel method exhibit non uniformity in shape and have no homogeneous coverage of the glass support. The coverage of the substrate was easily obtained in the Procedure 1, since manual deposition was employed. In addition, loading by WO₃ seems to improve the coverage (Fig. 6b and c) with a higher agglomeration size obtained for 4 wt.% WO₃/TiO₂ loaded catalysts.

XRD analysis (not shown) of catalysts prepared by the Procedure 1 revealed that unloaded TiO₂ consisted of mostly the anatase phase (about 91%) and that the rest was rutile, but a higher amount of rutile (between 20% and 26%) was found for all coupled catalysts (see Table 1). XRD diagrams of TiO₂ and coupled WO₃/TiO₂ were exactly the same; the diffraction peaks of WO₃ could not be found, and this result may be explained by the high dispersion of the few WO₃ particles in the bulk phase of the catalyst [7] and/or their incorporation into the TiO₂ in the WO₃/TiO₂ system

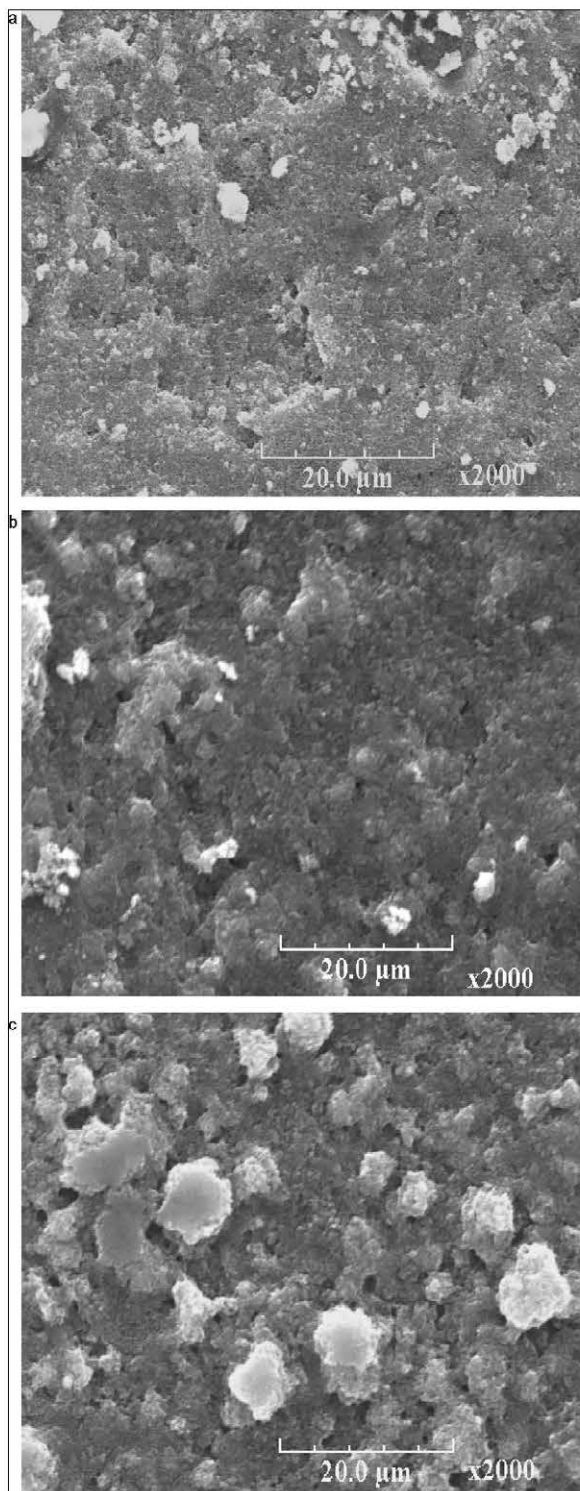


Fig. 5. (a) SEM diagrams for coupled WO_3/TiO_2 catalysts prepared by Procedure 1: unloaded TiO_2 , (b) SEM diagrams for coupled WO_3/TiO_2 catalysts prepared by Procedure 1: 0.5%– WO_3 loaded TiO_2 and (c) 2.5%– WO_3 loaded TiO_2 , and (c) SEM diagrams for coupled WO_3/TiO_2 catalysts prepared by Procedure 1: 2.5%– WO_3 loaded TiO_2 .

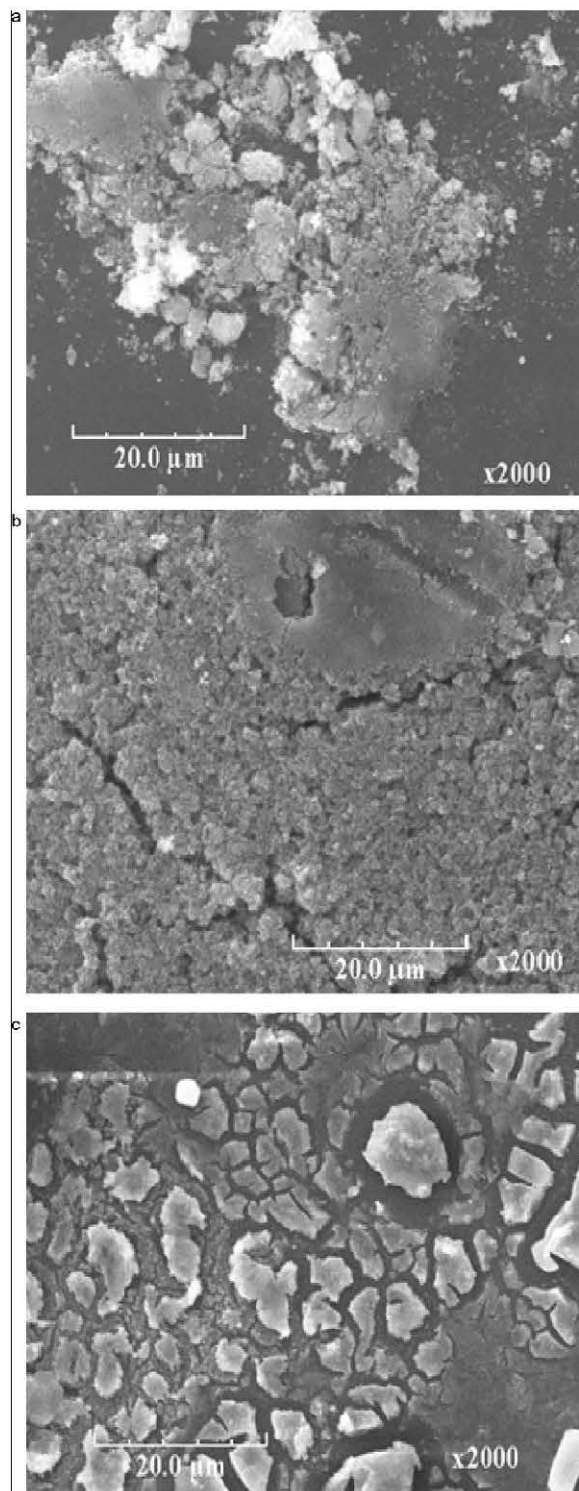


Fig. 6. (a) SEM diagrams for coupled WO_3/TiO_2 catalysts prepared by Procedure 3: unloaded TiO_2 , (b) SEM diagrams for coupled WO_3/TiO_2 catalysts prepared by procedure 1: 0.5%– WO_3 loaded TiO_2 and (c) 2.5%– WO_3 loaded TiO_2 , (c) SEM diagrams for coupled WO_3/TiO_2 catalysts prepared by Procedure 1: 4%– WO_3 loaded TiO_2 .

Table 1
Percentage of anatase and rutile estimated from XRD software in the coupled TiO₂/WO₃ powders.

Percent of WO ₃	Crystalline phases
0	91%anatase; 9%rutile
0.5	80%anatase; 20%rutile
0.75	79%anatase; 21%rutile
1	74%anatase; 26%rutile
1.25	74%anatase; 26%rutile
2	77%anatase; 23%rutile
2.5	79%anatase; 21%rutile

[8]. Similar observations were found for coupled WO₃/TiO₂ systems where the monoclinic phase expected to be formed at 400 °C [19] was not detected by XRD analysis with small amounts of WO₃ [7,8,19,20].

Since no new crystal phases were found and no shift was observed in the anatase and rutile peaks position, it can be supposed that no new solid was formed [7,20]. Also firing of the TiO₂/WO₃ samples at only 450 °C is known to be not sufficient to obtain solid solution between TiO₂ and WO₃ which is achieved above 1000 °C [13]. WO₃ is consequently not doping the TiO₂ lattice but is clustered on the surface of TiO₂. Similar results were reported in ref [7]. The impregnated WO₃ was spread on the surface of TiO₂ for the coupled catalysts heat treated at 400 °C for 2 h such as in Ref. [20], where the coupled TiO₂/WO₃ films prepared via sol-gel method and annealed at 500 °C, are shown to be a mixture of two phases [20]. Even for other TiO₂ doping element (the ITO semiconductor), ITO particles surrounded the TiO₂ without entering its lattice [23].

3.2. Photocatalytic degradation under visible light

3.2.1. Films prepared by Procedure 1

Photodegradation of SA under white light, using films prepared by Procedure 1 with WO₃ loadings up to 2.5 wt.% followed a first order kinetics (Fig. 7a). The loadings up to 2 wt.% exhibited a negative effect on the photocatalytic activity. However, at 2.5 wt.% of WO₃ loading, a noticeable improvement of the kinetic was observed with an apparent first order kinetics constant of $25 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ against $18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for unloaded TiO₂ (Fig. 7b). SA removal after 300 min of irradiation had a similar trend: 51% of SA removal was observed using 2.5 wt.%-WO₃/TiO₂ against 42% for unloaded TiO₂ (Fig. 7c). At higher WO₃ loading and particularly for 3 wt.% of WO₃, there is no remarkable variation in the photocatalytic activity which slightly decreases in comparison with 2.5 wt.% (Fig. 7a). Authors have reported an adverse effect of high WO₃ loading mainly due to the decrease in the rate of oxygen reduction on the TiO₂ surface [8,12].

The first key reason for the enhancement of the photocatalytic activity at 2.5 wt.% of WO₃ is the red-shift of absorption wavelength range for coupled WO₃/TiO₂, which induces lower E_g of the system supposed to be easily excited by the visible light (Fig. 3c).

The absence of tungsten oxide peaks in the XRD spectra of the most active film 2.5 wt.%-WO₃/TiO₂ suggests that the increased photoactivity, with respect to TiO₂, is not due to the formation of crystalline tungsten oxide but is probably due to WO₃ acting as a separation centre for the electrons and holes.

Theoretically, the energy coming from the white light can both excite the semiconductor WO₃, which absorb wavelengths under 450 nm [8], and the rutile-TiO₂ (band edge 412 nm; 3 eV [21]). Electrons are then promoted to their conduction bands and holes are created in their valence bands, while anatase-TiO₂ particles are still not excited with electrons accumulated in their valence band only. Loading TiO₂ by WO₃ consists in the juxtaposition of particles of the two semiconductors which have different energy levels of the valence and conduction bands: this contributes to a charge transfer

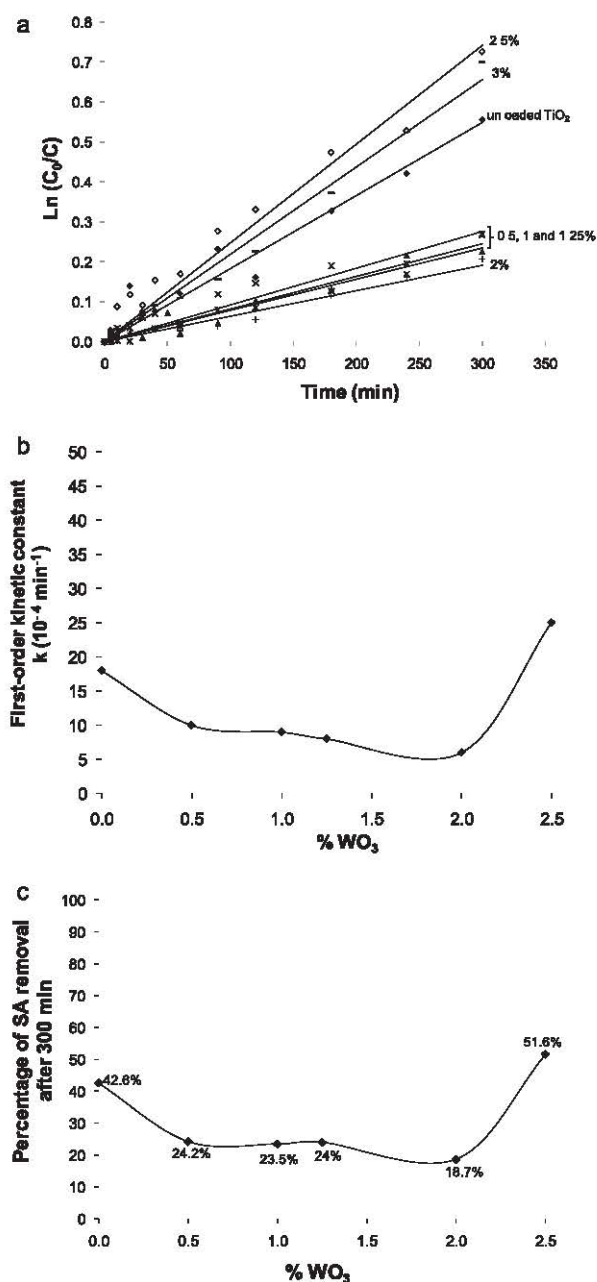


Fig. 7. (a) Photodegradation of SA under white light for catalysts prepared by Procedure 1 (Linear transform $\ln(C_0/C)$ versus irradiation time (WO₃ loadings are indicated)), (b) photodegradation of SA under white light for catalysts prepared by Procedure 1, apparent first order constants, and (c) photodegradation of SA under white light for catalysts prepared by Procedure 1, removal of SA after 300 min of irradiation.

between the particles. According to the literature, the conduction and valence bands of WO₃ are lower in energy than those of TiO₂, the flat band potentials of TiO₂ and WO₃ are -0.1 and +0.5 V (vs. normal hydrogen electrode at pH 0) [15,20,26].

Then, two phenomena may occur simultaneously depending on the contact of WO₃ with the allotropic phases of TiO₂.

The first one is a double way charge transfer between WO₃ and rutile-TiO₂, where photogenerated electrons are transferred from

the conduction band of illuminated rutile-TiO₂ down to the lower-lying conduction band of WO₃ [8], whereas photogenerated holes remained on WO₃ or are transferred to the valence band of rutile-TiO₂ [8,20]. The second phenomenon is a one way charge transfer between WO₃ and anatase-TiO₂, where photogenerated holes in the valence band of WO₃ only can be transferred to the upper-lying valence band of non illuminated anatase-TiO₂.

This charge transfer results in a better electron/hole separation and is the second key reason for the observed higher efficiency of 2.5 wt.% WO₃/TiO₂ system.

If we consider that unloaded TiO₂ is hardly activated by the white lamp since only 10% of the system corresponding to the amount of rutile phase can be photoexcited, logically the introduction of WO₃ which increased the amount of rutile could only enhance the photocatalytic activity, but experiments show inhibition at some loading amounts. The exact reason(s) for the observed inhibition remains unclear, especially when the supposed negative effect of WO₃ presented by some authors occurs only with excessively loaded TiO₂/WO₃ which was not the case in our experience [21]. Considering at the observed decrease in photocatalytic activity, one should put the emphasis on the importance of the contact between the WO₃ and TiO₂ particles.

It should be noted that literature is replete with a better photocatalytic performance in coupled WO₃/TiO₂ systems using a visible light source [7–9,13,14,19,21].

The loading amount of 2.5 wt.% WO₃ used in this study is close to the optimal value found by many authors (3 wt.% [9,13,14]), but determining of such an optimal value was not a priority in this work since many different values of this optimum can be seen in the literature. We can only confirm from the bibliographic research that the enhancement of photocatalytic performance occurs only with adding low amounts of WO₃ (between 0.5 wt.% and 5 wt.%) [7,9,12–14,19,20].

3.2.2. Films prepared by Procedures 2 and 3

As it can be seen in Fig. 8, the films of coupled catalysts prepared by spin coating machine (Procedures 2 and 3) generally exhibits a higher photocatalytic performance with visible light than the one prepared by simple deposition of catalyst (Procedure 1) in spite of the less important deposited mass for films prepared with Procedures 2. This result can be explained by the enhanced light exposure of the semiconductor particles and/or the effective charge transfer related to a better dispersion of WO₃ in the TiO₂-WO₃ system, obtained by spin coating deposition.

Furthermore, behavior with WO₃ loading is different from that of Procedure 1: the same photocatalytic inhibition was observed for loadings from 0.5 wt.% to 2.5 wt.% for Procedure 2, but a continuous enhancement of photocatalytic performance was found for films prepared by sol-gel method (Procedure 3). The loading amount of WO₃ was extended consequently to 5 wt.% to find the optimum. 4 wt.% was the optimal loading, where the SA removal after 300 min of irradiation was more than 70% which was 1.5 times higher than unloaded TiO₂ and represented the highest removal obtained under white lamp for the three procedures (Fig. 8b). This high activity may be directly linked to the lower band gap energy (2.3 eV) measured for catalyst at the same WO₃ loading.

The remarkable improvement of photocatalytic performance at 4 wt.% and 5 wt.% and the absence of the negative effect of WO₃ observed in the two first procedures, let us suppose that Procedure 3, consisting in the introduction of tungsten precursor before sol-gel precipitation of TiO₂, is an interesting method to obtain the researched positive effect of WO₃: the introduction of the WO₃ precursor before the formation of TiO₂ crystals may be the best way to ensure good contact between the two semiconductors.

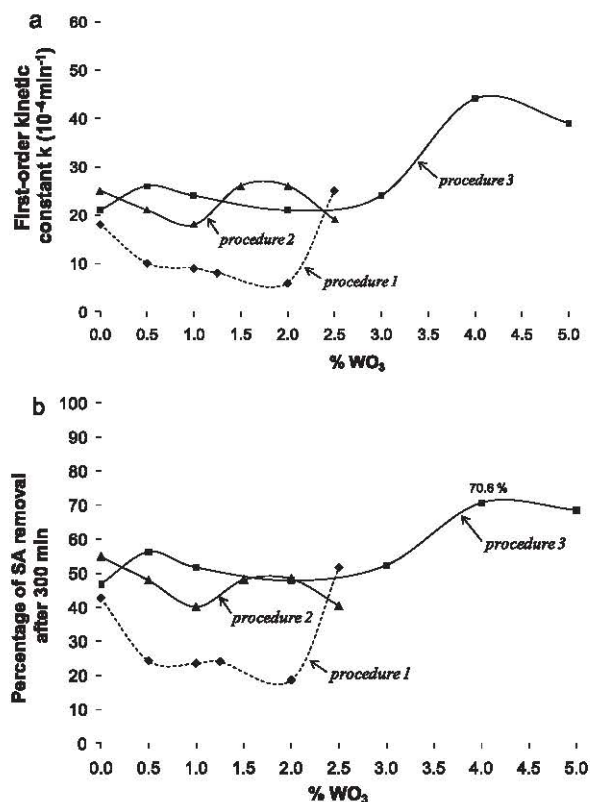


Fig. 8. (a) Photocatalytic performances of WO₃-loaded TiO₂ films prepared by different procedures for the SA photocatalysis under visible light, apparent first order constants; (b) Photocatalytic performances of WO₃-loaded TiO₂ films prepared by different procedures for the SA photocatalysis under visible light, % of SA removal after 300 min of irradiation.

3.3. Photocatalytic degradation under UV light

3.3.1. Films prepared by Procedure 1

The photo-oxidative transformation of SA followed first-order kinetics. The performances were generally higher under UV light than under white light (see Figs. 7 and 9). It is regular result since UV light is more powerful and excites TiO₂ which is the major compound present in the WO₃/TiO₂ system, and a lot of studies have also reported similar result [7,19].

The positive effect of WO₃ was observed especially at 0.5 wt.% WO₃ loading with more than 97% of SA removal after 300 min of irradiation (against 64.7% for unloaded TiO₂) and an apparent first order kinetics constant four times higher ($k = 120 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) than the one for unloaded TiO₂ ($k = 33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) (Fig. 9). An enhancement of photocatalytic activity was also observed at 2.5 wt.% WO₃ loading, which confirms the result of the decrease in band gap energy at this loading to 2.6 eV (see Fig. 4a).

The advantage of using 365 nm is that light energy could excite both TiO₂ and WO₃, simultaneous electron transfer occurs then from TiO₂ to WO₃ and hole transfer in the opposite direction [7,8,15,20]. WO₃ acts consequently as an effective separation centre and enhancement of photocatalytic activity is expected. This trend was clearly observed in the SA photodegradation under UV light (Fig. 9) and 0.5 wt.% was the optimal value of WO₃ loading. Others have also noticed a positive effect of coupling WO₃ to TiO₂ under UV light [7,12,19–21], but the value of the optimal molar ratio of WO₃ differed between the authors, which can be expected

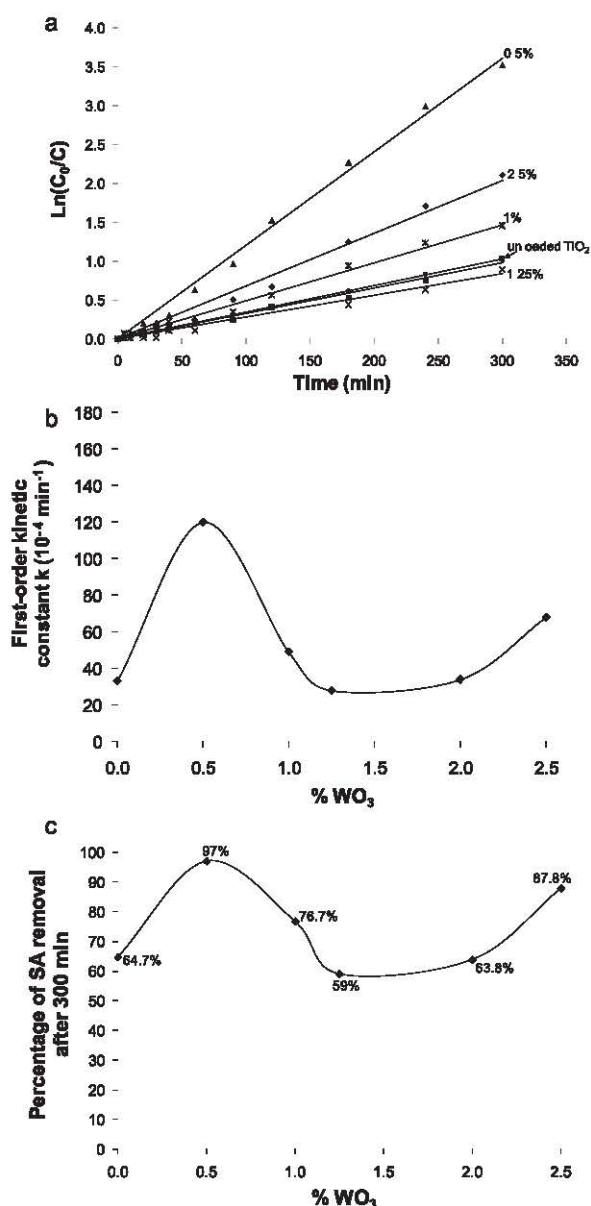


Fig. 9. (a) Photodegradation of SA under UV light for catalysts prepared by Procedure 1, linear transform $\ln(C_0/C)$ versus irradiation time (WO_3 loadings are indicated), (b) photodegradation of SA under UV light for catalysts prepared by Procedure 1, apparent first order constants, and (c) photodegradation of SA under UV light for catalysts prepared by Procedure 1, removal of SA after 300 min of irradiation.

as the operating conditions during the coupling procedure were different.

3.3.2. Films prepared by Procedures 2 and 3

The main observation from the comparison between the behaviors of loaded films prepared by the three procedures is that films of Procedure 1 exhibits the best photocatalytic performance under UV light. It can also be seen from Fig. 10 that 0.5 wt.% WO_3 loading is the common optimal ratio for the three procedures with the highest activity with a drastic decrease in the activity just beyond this loading value. Finally, it can be noticed that the increase in the

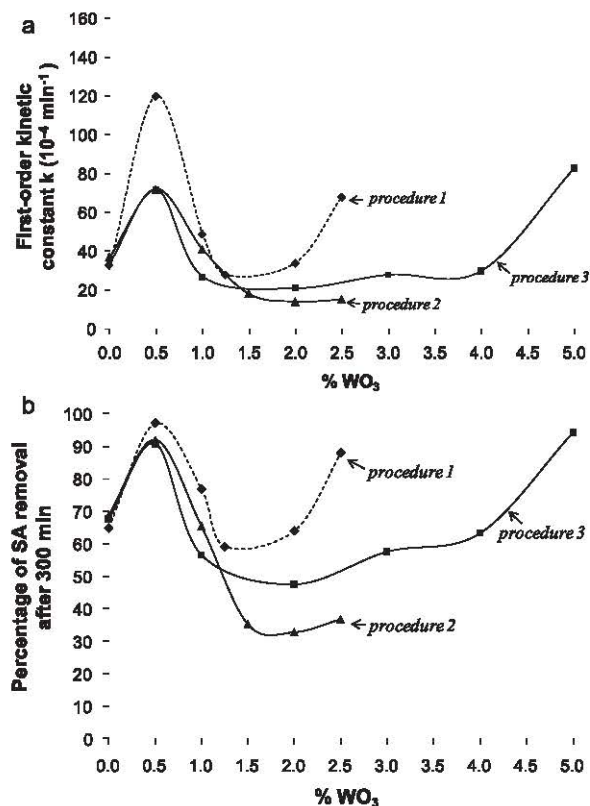


Fig. 10. (a) Photocatalytic performances of WO_3 -loaded TiO_2 films prepared by different procedures for the SA photocatalysts under UV light, apparent first order constants, (b) photocatalytic performances of WO_3 -loaded TiO_2 films prepared by different procedures for the SA photocatalysts under UV light, % of SA removal after 300 min of irradiation.

photocatalytic activity observed for 4 and 5 wt.% loaded catalysts prepared by Procedure 3 is in accordance with the decrease in their band gap energy already observed in Fig. 4b.

4. Conclusions

Novelty of this work consists in the production by different methods of new photocatalysts able to obtain a relevant removal rates of salicylic acid particularly in the visible light, coupled WO_3/TiO_2 photocatalysts were prepared by three different procedures: simple deposition on glass substrate of suspended catalysts loaded by incipient wetness method, spincoating deposition of TiO_2 P25 in viscous solution and finally spincoating deposition of TiO_2 prepared by sol-gel method, whereas WO_3 was introduced using different precursors. The important findings of this study are presented below.

- The absorbance edge shifted to the visible wavelengths after WO_3 loading for catalysts prepared by Procedure 1, the gap energy decreasing accordingly to 2.6 eV for 2.5 wt.% WO_3/TiO_2 loaded catalysts, while coupled catalysts prepared by Procedure 2 exhibited similar UV spectra to those of unloaded TiO_2 and no change was found in the band gap (3.1 eV). However, a drastic decrease of the band gap energy was measured for catalysts prepared by sol-gel method for 4 wt.% and 5 wt.% WO_3 loading, this

observation was in agreement with the observed photocatalytic enhancement at these loadings.

- A more transparent aspect was obtained for catalysts prepared by spincoating method, but adhesion on the glass substrate was not excellent compared to ones prepared by Procedure 1.
- A more uniform morphology and bigger agglomeration size was observed at 2.5 wt.% loading for catalysts prepared by Procedure 1, but the crystal phase of TiO₂ was not changed and new crystal phases were not found. XRD analysis demonstrated that WO₃ was not doped into the TiO₂ lattice but was clustered on the surface of TiO₂.
- Loading by WO₃ increased the amount of rutile in the WO₃/TiO₂ catalysts prepared by Procedure 1, which can be activated by the white lamp. In spite of that, an inhibition in photocatalytic activity was noted for some loading amounts. The photocatalytic performance cannot be linked to the amount of rutile.
- Under white lamp irradiation, an initial inhibition followed by an enhancement of the photocatalytic performances at 2.5 wt.% of WO₃ was observed for coupled catalysts prepared by Procedure 1; a one way (WO₃ → anatase–TiO₂) and/or two ways (rutile–TiO₂ ⇌ WO₃) charge transfer occurs resulting in a better electron/hole separation. Contrarily a continuous enhancement of photocatalytic performance was observed for films prepared by sol–gel method (Procedure 3) after WO₃ addition until 4 wt.% which represented the optimal loading. Films of coupled catalysts deposited by spincoating machine (Procedures 2 and 3) exhibited generally higher photocatalytic performance than ones prepared by simple deposition method with visible light, it can be supposed that this method enhances the accessibility of photons to the catalyst particles.
- Photocatalytic performances were generally higher under UV light than under white lamp for all the coupled catalysts prepared by the different procedures. The positive effect of loading by WO₃ was also noted under UV irradiation, where a two ways charge transfer occurs between the two activated semiconductors. 0.5 wt.% WO₃ was the common optimal ratio for the catalysts prepared by the three different procedures.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support of the "Agence Universitaire de la francophonie".

References

- [1] E. Egeyidou, K. Fytianos, I. Poullos, *J. Photochem. Photobiol. A* 175 (2005) 29–38.
- [2] C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, *Appl. Catal. B* 54 (2004) 41–50.
- [3] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Banderdouche, A. Addou, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 304–313.
- [4] M. Ismail, L. Bousseiml, *Water Sci. Technol.* 61 (10) (2010) 2539–2548.
- [5] L. Bousseiml, S.U. Geissen, H. Schroeder, *Water Sci. Technol.* 49 (4) (2004) 331–337.
- [6] I. Jaticia, P. Ordejon, G. Canto, J.L. Mozos, J. Fraxedas, G.A. Battiston, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1399–1402.
- [7] C. Shifu, C. Lei, G. Shen, C. Gengyu, *Powder Technol.* 160 (2005) 198–202.
- [8] C.F. Lin, C.H. Wu, Z.N. Onn, *J. Hazard. Mater.* 154 (1–3) (2008) 1033–1039.
- [9] X.Z. Li, F.B. Li, G.L. Yang, W.K. Ge, *J. Photochem. Photobiol. A* 141 (2001) 209–217.
- [10] M. Saadoun, H. Chorfi, L. Bousseiml, B. Bessais, *Phys. Status Solidi C* (2007) 2029.
- [11] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Prahov, L. Petrov, *J. Photochem. Photobiol. A* 159 (2003) 281–287.
- [12] V. Keller, P. Bernhardt, F. Carin, *J. Catal.* 215 (2003) 129–138.
- [13] Y.T. Kwon, K.Y. Song, W.I. Lee, G.J. Choi, Y.R. Do, *J. Catal.* 191 (2000) 192–199.
- [14] Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.* 108 (1994) 198–201.
- [15] N. Sarpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pellizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A* 85 (1995) 247–255.
- [16] R.A. Doong, C.H. Chen, R.A. Maithreepala, S.M. Chang, *Water Res.* 35 (12) (2001) 2873–2880.
- [17] Q.J. Liu, X.K. Yang, *J. Inorg. Mater.* (2003) 1331–1336.
- [18] R. Suárez-Parrá, I. Hernández-Pérez, M.E. Rincón, S. López-Ayala, M.C. Roldán-Ahumada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2) (2003) 189–199.
- [19] B. Tryba, M. Piszcz, A.W. Morawski, *Int. J. Photoenergy* (2009) (Article ID 297319).
- [20] A. Rampaul, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills, N. Elliott, *Polyhedron* 22 (2003) 35–44.
- [21] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayrat, *Thin Solid Films* 495 (2006) 272–279.
- [22] S.M. Ould-Mame, O. Zahraa, M. Bouchy, *Int. J. Photoenergy* 2 (2000) 59–66.
- [23] H. Chorfi, G. Zayani, M. Saadoun, L. Bousseiml, B. Bessais, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2170–2175.
- [24] J. Engwaller, J. Harf, A. Baiker, *J. Catal.* 159 (1996) 259–269.
- [25] M.J. Scotter, D.P.T. Roberts, L.A. Wilson, F.A.C. Howard, J. Davie, N. Mansell, *Food Chem.* 105 (2007) 273–279.
- [26] D. Robert, *Catal. Today* 122 (2007) 20–26.
- [27] O. Zahraa, S. Malra, F. Evenou, C. Hechem, M.N. Pons, A. Allsaff, M. Bouchy, *Int. J. Photoenergy* (2006) 1–9 (Article ID 46961).
- [28] H. Tada, A. Kokubu, M. Iwasaki, S. Ito, *Langmuir* 20 (2004) 4665–4670.
- [29] S. Higashimoto, Y. Ushiroda, M. Azuma, *Top. Catal.* 47 (2008) 148–154.
- [30] H.X. Li, R.H. Xie, Z.W. Jang, S.S. Chen, D.Z. Chen, *Chin. J. Chem.* 26 (2008) 1787–1792.
- [31] H. Gnesser, B. Huber, C. Ziegler, *Encyclopedia Nanosci. Nanotechnol.* American Scientific Publishers; ISBN: 1-58883-062-4, 6 (2004) 505–535.
- [32] L. Li, J. Liu, Y. Su, G. Li, X. Chen, X. Qiu, T. Yan, *Nanotechnology* 20 (2009) 155708–155714.
- [33] J.A. Navio, J.I. Testa, P. Djedjelan, J.R. Padron, D. Rodriguez, M.I. Litter, *Appl. Catal. A: Gen.* 178 (1999) 191–203.

Liste des notations et abréviations

A.S	Acide salicylique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
BI	Bande Interdite
h^+	Trou : Lacune positive (site oxydant)
e^-	Electron
DRX	Diffraction des rayons X
UV	Ultra-violet
DO	Densité optique
ENH	Electrode normale à hydrogène
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
POA	Procédés d'oxydation avancés
SG	Sol gel
IM	Imprégnation
MS	Mélange solide
APT	Paratungstate d'ammonium
OH^\bullet	Radical hydroxyle
$O_2^{\bullet-}$	Radical superoxyde

Liste des symboles et unités

E°	Potentiel standard d'oxydo-réduction	V
E_g	Largeur de leur bande interdite	eV
E_c	Limite inférieure de la bande de conduction	eV
E_v	Limite supérieure de la bande de valence	eV
E_{cs}	Energie des bords de la bande de conduction	eV
E_{vs}	Energie des bords de la bande de valence	eV
h	Constante de Planck (= $6,6256 \cdot 10^{-34}$)	J.s.photon ⁻¹
ν	Fréquence de la lumière incidente	s ⁻¹ ou Hz
c	Célérité de la lumière	m.s ⁻¹
λ	longueur d'onde	m (ou nm)
K	Constante dépendant du matériau	
α	Coefficient d'absorption	m ⁻¹ (ou cm ⁻¹)
k	Constante cinétique	min ⁻¹ (ordre 1); mol.L ⁻¹ .min ⁻¹ (ordre 0)
$k_{app\ ordre1}$	Constante apparente de la cinétique d'ordre 1	min ⁻¹
C	Concentration	mol.L ⁻¹
C_0	Concentration initiale	mol.L ⁻¹
n	nombre de moles	mol
m	masse	g
M	masse molaire	g.mol ⁻¹

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur François GARIN, Directeur de Recherche, LMSPC, Strasbourg

Madame Narjes BATIS, Professeur, INSAT, TUNIS, TUNISIE

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ISMAÏL Mehdi

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution
photocatalytique de l'eau dans le visible. "**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandœuvre, le 03 novembre 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

Pour le président par délégation
Le Directeur Général des Services
de l'INPL,

J.Y. RIVIERE



Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible

Résumé:

Le rôle de WO_3 et de Fe_2O_3 dans l'amélioration de l'activité photocatalytique des dépôts de TiO_2 a été étudié, à travers la dégradation de l'acide salicylique avec deux sources de lumière : UV et visible.

Différentes procédures de couplage de semi-conducteurs ont été entreprises (imprégnation humide / mélange de semi-conducteurs à l'état solide / sol gel). Aussi différents substrats ont été testés (verre ordinaire, ITO).

La spectrophotométrie UV-Visible (sans / avec sphère intégratrice), la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la caractérisation électrochimique ont été réalisées afin de mieux comprendre le comportement et le rôle des semi-conducteurs chargés.

Des résultats prometteurs ont été trouvés pour les photocatalyseurs préparés par imprégnation humide et par mélange solide (addition de WO_3): le gap d'énergie a diminué, l'activité sous la lumière visible a augmenté en conséquence (2,5% molaire de WO_3) pour le premier cas. Une amélioration de 30% sous UV (0,5% WO_3) a été atteinte pour le deuxième. La méthode Sol gel améliore le recouvrement sur le substrat de verre, elle semble être appropriée pour assurer un bon contact entre les semi-conducteurs et atteindre l'effet désiré : la séparation de charges. Le photocourant a été nettement augmenté avec l'addition de 4% de WO_3 (substrat ITO), en cohérence avec le potentiel de circuit ouvert diminué. Cela confirme le rôle positif de WO_3 dans la séparation de charges.

Les dépôts Fe_2O_3 - TiO_2 préparés par imprégnation humide présentent une activité supérieure avec la lampe blanche comparant à la lampe UV (de 1 à 2% molaire de Fe_2O_3), l'effet positif de l'introduction du fer a également été observé avec la méthode sol gel. Le Fer sous sa forme ionique peut jouer un rôle positif dans le piégeage de charges, mais il peut former des phases allotropiques qui peuvent être des centres de recombinaison.

Mots clés: TiO_2 ; WO_3 ; Fe_2O_3 ; bande interdite E_g ; acide salicylique; photocatalyse ; sol gel

Preparation and characterization of new materials for reactions of water photocatalytic decontamination in the visible

Abstract:

The role of WO_3 and Fe_2O_3 in enhancing the photocatalytic activity of TiO_2 deposits has been investigated through the oxidation of salicylic acid using UV and vis-light irradiation.

Different procedures of semiconductor loading (wet impregnation/mixing semiconductors in solid form/sol gel) and deposition were undertaken. Also different substrates were tested (ordinary glass, ITO).

UV-Vis spectrophotometry (without/with Integrating sphere), X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and electrochemical characterization were done in order to better understand the behavior and the effective role of loaded semiconductors.

Promising results were found for catalysts prepared by wet impregnation and mixing in solid form methods (WO_3 -loading): the band gap energy decreased, activity under visible light increased consequently (at 2.5 % molar WO_3) for the first case. 30% improvement under UV (0.5 % WO_3) was reached for the second. Sol gel method enhances coverage on the glass substrate, it seems to be an appropriate method to ensure good contact between semiconductors and reach the charge separation desired effect. Enhanced photocurrent on the ITO substrate confirms the positive role of WO_3 in charge separation, in coherence with open circuit potential which was found to be reduced with 4 % WO_3 loading.

Fe_2O_3 - TiO_2 coatings prepared by wet impregnation exhibit higher activity with white lamp comparing to UV lamp (loading from 1 to 2 % Fe_2O_3), also positive effect of iron introduction was observed with sol gel method. Iron under his ionic form can play positive role in trapping charge, but it can form allotropic phases which can be centers of recombination.

Key words: TiO_2 ; WO_3 ; Fe_2O_3 ; band gap; salicylic acid; photocatalysis; sol gel